

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

На правах рукопису

БІЛОУС ОКСАНА ІВАНІВНА

УДК 538.9:62-404.5:534-14:
534-8:534.222:534.286

**АНОМАЛЬНІ ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ
В ОКОЛІ ЇХ ОСОБЛИВИХ ТОЧОК**

Спеціальність 01.04.14 теплофізика та молекулярна фізика

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
доктора фізико – математичних наук

Науковий консультант:

Булавін Л.А.
академік НАН України, доктор
фізико–математичних наук,
професор

Київ – 2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1. ДИНАМІЧНІ ТЕОРІЇ КРИТИЧНИХ ЯВИЩ.....	19
1.1. Неперервні фазові переходи поблизу критичної точки розшарування бінарних розчинів.....	19
1.2. Динамічні властивості бінарних розчинів поблизу критичної точки розшарування	22
1.2.1. Динамічна в'язкість бінарних розчинів поблизу критичної точки розшарування.....	27
1.2.2. Теорії поглинання звуку для розчинів з критичною температурою розшарування.....	31
1.3. Визначення параметрів критичного стану речовини.....	35
1.4. Особливості динамічних явищ при структурних фазових переходах у водних розчинах спиртів	48
Висновки до розділу 1	51
РОЗДІЛ 2. ВИБІР ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХНІ РІВНОВАЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	53
2.1. Вибір об'єктів дослідження	53
2.2. Опис експериментальних методик для дослідження динамічних властивостей бінарних розчинів в околі їхніх особливих точок.....	60
2.3. Методи вимірювання коефіцієнта динамічної в'язкості та оцінювання похибок експерименту	65
2.4. Параметричне представлення рівняння стану	68
2.4. Феноменологічний метод визначення універсальних критичних показників	87

2.5. Метод визначення критичних параметрів розчинів.....	96
Висновки до розділу 2	107
РОЗДІЛ 3. ДИНАМІЧНА В'ЯЗКІСТЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗШАРУВАННЯ.....	109
3.1. Представлення аномальних залежностей динамічної в'язкості у теорії динамічних критичних явищ	109
3.2. Молекулярні механізми просторової дисперсії молекулярних бінарних розчинів	113
3.3. Аналіз рівняння для флуктуаційної частини в'язкості з урахуванням просторової дисперсії	117
3.4. Тривимірні поверхні динамічної в'язкості $\eta_s(x, T)$ за експериментальними даними реологічних вимірювань поблизу критичної температури розшарування	121
3.5. Порівняльний аналіз рівнянь динамічної в'язкості бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати.....	126
3.6. Асимптотики флуктуаційної частини в'язкості бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати.....	137
3.7. Визначення часу встановлення рівноваги у бінарних розчинах поблизу критичної температури розшарування	143
3.8. Визначення критичного показника температурної залежності динамічної в'язкості χ_1	147
Висновки до розділу 3	152
РОЗДІЛ 4. ДИНАМІЧНА В'ЯЗКІСТЬ ЙОННО-ЕЛЕКТРОННИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗШАРУВАННЯ.....	154
4.1. Тривимірні поверхні динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ йонно-електронних розчинів	155
4.2. Релаксаційні механізми регулярної частини динамічної в'язкості.....	163

4.3. Аналіз аномалій флуктуаційної частини динамічної в'язкості.....	169
4.4. Особливості поведінки динамічної в'язкості йонно-електронних бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати.....	174
Висновки до розділу 4	182
РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ПІДТВЕРДЖЕННЯ ТЕОРІЇ РЕЛАКСУЮЧОЇ ТЕПЛОЄМНОСТІ ДЛЯ АНАЛІЗУ КОЕФІЦІЄНТА ПОГЛИНАННЯ ЗВУКУ.....	184
5.1. Теоретичні основи акустичної спектроскопії у рідких системах.....	184
5.2. Теорія релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи для аналізу частотних, температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта поглинання звуку розчинів в околі їхніх особливих точок	191
5.3. Тривимірні поверхні коефіцієнта поглинання звуку $\alpha/f^2(x, f, T)$	196
5.4. Молекулярні механізми регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку	198
5.5. Флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання звуку	204
5.6. Експериментальне визначення кросоверної функції коефіцієнта поглинання звуку молекулярних бінарних розчинів з критичною температурою розшарування.....	212
5.7. Аномалії ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж критичної ізоконцентрати.....	218
5.8. Визначення часу життя флуктуацій за даними коефіцієнта поглинання звуку	221
5.9. Розсіювання звуку на флуктуаціях концентрацій у бінарних розчинах поблизу критичної точки розшарування.....	226
5.10. Особливості залежностей коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізотерм та ізоконцентрат при $f = \text{const}$	229

5.11. Динамічний критичний показник z_{η} розрахований за акустичними даними	243
Висновки до розділу 5	245
РОЗДІЛ 6. АНОМАЛІЇ ШВИДКОСТІ ПОШИРЕННЯ ЗВУКУ В БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ З КРИТИЧНОЮ ТОЧКОЮ РОЗШАРУВАННЯ	247
6.1. Теорія швидкості поширення звуку у бінарних розчинах з критичною температурою розшарування.....	247
6.2. Аналіз аномалій швидкості поширення звуку молекулярних бінарних розчинів уздовж різних термодинамічних напрямків	254
6.3. Час релаксації флуктуацій концентрацій, визначений за температурними залежностями швидкості поширення звуку в кросоверній області	259
Висновки до розділу 6	263
РОЗДІЛ 7. ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ 1,2-ПРОПІЛОВИХ СПИРТІВ В ОКОЛІ ЇХНІХ ОСОБЛИВИХ ТОЧОК.....	264
7.1. Аналіз аномальної поведінки динамічної в'язкості водних розчинів 1,2-пропілових спиртів поблизу їхніх особливих точок	265
7.2. Ефективний коефіцієнт поглинання звуку водних розчинів 1,2-пропілових спиртів уздовж різних термодинамічних напрямків.....	271
7.3. Аномальні залежності швидкості поширення звуку від температури та концентрації поблизу переходу рідина-рідина.....	284
7.4. Вплив додавання йонів КСІ на величину динамічної в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку водних розчинів 1,2-пропіловий спирт поблизу особливих точок.....	291
Висновки до розділу 7	300
ВИСНОВКИ	302
СПИСОК ЦИТОВАНИХ ДЖЕРЕЛ	304

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

v_s – кінематична (зсувна) в'язкість;

$\eta_s(T, x)$ – динамічна в'язкість;

$\eta_{рег}(T, x)$ – регулярна частина динамічної в'язкості;

$\eta_{фл}(T, x)$ – флуктуаційна частина динамічної в'язкості;

$\Delta\eta_0$ – амплітуда температурної залежності флуктуаційної частини динамічної в'язкості;

η_v – об'ємна в'язкість;

α – коефіцієнт послаблення звуку;

σ – переріз розсіяння звукової хвилі;

$\alpha_{эф} \cdot f^{-2}$ – ефективний коефіцієнт поглинання звуку;

$\alpha_{рег} f^{-2}(T, x), \alpha_{фл} f^{-2}(T, x)$ – регулярна та флуктуаційна частини коефіцієнта поглинання звуку;

$\alpha\lambda$ – безрозмірний коефіцієнт поглинання звуку, що припадає на одиницю довжини звукової хвилі;

c_s – швидкість поширення звуку;

f – частота звуку;

λ – довжина звукової хвилі;

$\omega = 2\pi f$ – циклічна частота звуку;

I – інтенсивність розсіяного світла;

$T_{кр}, x_{кр}$ – критична температура та концентрація розшарування;

T_s, x_s – температура та концентрація особливої точки структурного фазового переходу;

P_k, ρ_k, T_k, μ_k – критичні тиск, густина, температура, концентрація та хімічний потенціал;

P, ρ, T, x, μ – тиск, густина, температура, концентрація та хімічний потенціал;

$$\left(\Delta P = \frac{P - P_k}{P_k} \right), \quad \left(\Delta \rho = \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} \right), \quad \left(t = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}} \right), \quad \left(\Delta \mu = \frac{\mu - \mu_k}{\mu_k} \right) -$$

безрозмірні змінні, що визначають ступінь віддалення відповідних величин від їх критичного значення;

$$\left(\Delta x = \frac{x - x_{кр}}{x_{кр}} \right) - \text{параметр порядку бінарних розчинів};$$

R_c – радіус кореляції параметра порядку;

R_{01}, R_{02}, R_{03} – амплітуди залежностей радіуса кореляції уздовж критичної ізоконцентрати, межі поділу фаз, критичної ізотерми, відповідно;

q_1, q_2 – параметри, що мають розмірність хвильового вектора;

κ - величина обернена радіуса кореляції;

\vec{k} – вектор, що визначає напрямок поширення акустичного поля;

$F \Omega$ – кросоверна функція коефіцієнта поглинання звуку;

Ω - масштабний параметр кросоверної функції;

ω_D – характеристична частота релаксації флуктуацій концентрації;

$\Phi(x)$ – кросоверна функція динамічної в'язкості;

F^*_ϕ – флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу;

Ω – масштабний параметр кросоверної функції;

$\Omega(k, \kappa)$ – частота релаксації параметра порядку;

$K(k, \kappa)$ – функція Кавасакі;

Ψ – параметр порядку;

h – польова змінна поля гравітації;

r і θ – радіальна та кутова змінні параметрів параметричного скейлінгу;

Γ_0, D_0, B_0 - амплітуди степеневих залежностей відповідно: вздовж критичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз;

$a(Z_k), k(Z_k)$ – амплітуди параметричного рівняння стану;

Z_k – фактор стисливості;

Z_k^* – відносний фактор стисливості;

z_η – динамічний критичний показник;

x_η – критичний показник температурної залежності динамічної в'язкості;
 ν – критичний показник температурної залежності радіуса кореляції;
 γ – критичний показник температурної залежності ізотермічної стисливості;
 α_t – критичний показник температурної залежності ізохорної теплоємності;
 η – критичний показник кореляційної функції;
 ξ – критичний показник польової залежності радіуса кореляції;
 δ – показник критичної ізотерми;
 α_μ – критичний показник польової залежності ізохорної теплоємності;
 β – критичний показник кривої співіснування;
 d – розмірність простору;
 ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger – вільна енергія, ентальпія та ентропія активації в'язкої течії;
 Gi – критерій Гінзбурга,
 $\Delta P^* = (P - P_K) / P_K = 0 \div 10^{-1} \ll 1$, $\Delta \rho^* = (\rho - \rho_K) / \rho_K = 0 \div 10^{-1} \ll 1$, $t = (T - T_K) / T_K = 0 \div 10^{-1} \ll 1$ –
 параметри, що характеризують флуктуаційну, критичну область;
 θ_p - час встановлення рівноваги;
 $\Gamma(\theta)$ – півширини лінії розсіяного світла;
 $D(\theta)$ – коефіцієнт дифузії;
 $h(x)$ – параметр зовнішнього поля;
 τ_{fl} – час життя флуктуацій параметра порядку;
 τ_0 – амплітуда температурної залежності часу життя флуктуацій параметра порядку;
 τ_{pi} – часи релаксації акустичних областей релаксації;
 χ - температуропровідність;
 β_T, β_s – ізотермічну та адіабатичну стисливість;
 C_p, C_v – питома теплоємність за сталого тиску та об'єму;
 KT – критична точка;
 KTR – критична температура розшарування;
 $LLPT$ – структурний фазовий перехід рідина-рідина

ВСТУП

Актуальність теми. Вплив температури, концентрації, тиску та інших термодинамічних параметрів на властивості речовин, що знаходиться в околі їхніх особливих точок, протягом майже двох століть є предметом багатьох як експериментальних [1–5], так і теоретичних досліджень [6–9]. Відкрите Каньяр де Ла-Туром ще у 1822 році таке фізичне явище [10], як критичний стан стало широко відомим, увійшло в усі довідники та підручники ймовірно тому, що демонструє несподівані, суперечливі існуючим теоріям залежності. Визнанням важливості та актуальності досліджень критичного стану є численні Нобелівські премії, остання з яких була присуджена в 2016 році за теоретичні відкриття топологічних фазових переходів та топологічних фаз речовини [11].

Виникнення та бурхливий розвиток технологій [12–24]., що припадає на 80-90 рр. ХХ ст., які ґрунтуються на використанні унікальних і, разом з тим, універсальних властивостей речовин в околі їхніх особливих точок, без перебільшення можна назвати часом другого народження інтересу до критичного стану речовини. Нині універсальні властивості критичного стану речовини застосовуються більше ніж у 80 галузях господарства. Всебічний розвиток критичних флюїдних технологій, розвинений у Німеччині, США, Індії, Китаї та інших країнах, стимулював створення нових журналів, повністю зосереджених на дослідженнях цього унікального стану речовини. Так, з 1998 року почав видаватися «The Journal of Supercritical Fluids» [25], а з 2006 - журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика» [26].

Перелік систем, що досліджуються в межах критичних явищ, вражає: це рідини, рідкі кристали, магнітні системи, карбонні нанотрубки, пористі середовища, біомембрани, везикули, синаптичні щілини, тощо. В останні десятиліття список систем, у яких була спостережувана унікальна поведінка, що притаманна неперервним фазовим переходам, був розширений завдяки відкриттю переходу рідина-рідина у воді [27–32], водних розчинах спиртів та інших гомогенних системах [33]. Вода, яка знаходиться у рідкому стані, і досі є найунікальнішою речовиною на Землі, оскільки має аномальну

поведінку в околі принаймні чотирьох особливих точок: 1) добре відомий структурний фазовий перехід поблизу особливої точки $T_{1s}=276\text{ K}$ ($t_{1s}=4^{\circ}\text{C}$); 2) менш відомий динамічний фазовий перехід поблизу особливої точки, за температури $t_{2s}=315\text{ K}$ ($T_{2s}=42^{\circ}\text{C}$), який пов'язаний зі структурними змінами (поліморфними явищами) в системах з Н-зв'язками у воді і водних розчинах. Ще два фазові переходи води пов'язують з виникненням флуктуаційних явищ поблизу критичних точок двох типів: 3) високотемпературна критична точка при $T_{1c}=647\text{ K}$ ($t_{1c}=374^{\circ}\text{C}$), результати дослідження якої наведено в численних статтях та книгах [5,34–43]; 4) друга низькотемпературна критична точка переохолодженої води при $t_{2c}=228\text{ K}$ ($t_{2c}=45^{\circ}\text{C}$), яка була прогнозована завдяки експериментальним дослідженням, та комп'ютерному моделюванню (див, наприклад, недавній огляд [44]).

У межах ФТФП показано, що при наближенні до критичної точки розшарування бінарних розчинів, яка характеризується параметрами $T_{кр}$, $x_{кр}$, необмежене зростання радіуса кореляції системи R_c призводить до появи в конденсованих системах особливих (сингулярних) властивостей: необмеженого зростання стисливості, теплоємності, теплопровідності, в'язкості, коефіцієнта поглинання звуку, часу встановлення рівноваги в системі; значного зменшення макродифузії, температуропровідності, поверхневого натягу та інших характеристик речовини у критичному стані [41,42,45–57]. На кафедрі молекулярної фізики КНУ імені Тараса Шевченка ці дослідження є традиційними ще з 50-х років минулого століття [40,58–63].

На відміну від досліджень рівноважних властивостей бінарних розчинів в околі критичної точки розшарування [64], які визначали інтерес фізиків протягом тривалого часу, структурні фазові переходи в бінарних гомогенних розчинах на сьогодні вивчені менше. Дійсно, дослідження унікальних властивостей бінарних розчинів, що знаходяться в околі критичної температури розшарування, досягли значних успіхів завдяки розвитку флуктуаційної теорії фазових переходів, використанню нових фундаментальних ідей скейлінгу, теорії ренормгрупи, методу колективних

змінних, модельних розрахунків, а також використанню різноманітних сучасних експериментальних методів. Були одержані рівняння стану рідин як поблизу критичної точки, так і в її широкому околі термодинамічних параметрів. Значною мірою ці дослідження стосувалися вивчення рівноважних властивостей рідинних систем.

Експериментальних і теоретичних досліджень динамічних властивостей рідинних систем, кінетики встановлення їхньої рівноваги в критичному стані суттєво менше. У той же час, дослідження кінетичних властивостей речовини поблизу критичної точки розшарування, зокрема дослідження в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку представляють окремий інтерес. Згідно динамічної теорії критичних явищ в'язкість при наближенні до критичної точки має необмежено зростати [34,35,39,65], швидкість звуку прямувати до нуля [36,39], а коефіцієнт поглинання звуку до нескінченності [35]. Разом з тим аналіз експериментальних даних для бінарних розчинів поблизу їхніх особливих точок свідчить про скінченність величини в'язкості, неуніверсальність коефіцієнта поглинання звуку у високочастотному ($\omega \tau_{pi} \gg 1$) діапазоні та про збільшення швидкості поширення звуку при наближенні до їхніх особливих точок.

Як бачимо, незважаючи на прискіпливу увагу багатьох дослідників на сьогодні немає остаточної відповіді на питання, що визначає унікальні властивості критичного стану речовини. Водночас, розуміння того, що відбувається у цьому стані, надзвичайно важливо для інтерпретації глобальних природних явищ та усвідомленого вибору параметрів сучасних технологічних процесів.

Таким чином, зазначене вище зумовлює **актуальність** комплексних експериментальних та теоретичних досліджень аномальних динамічних властивостей бінарних розчинів поблизу їхніх особливих точок: критичної точки розшарування та в околі точки переходу рідина-рідина.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є складовою частиною наукових досліджень, які проводяться на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка у межах комплексної наукової програми «Конденсований стан – фізичні основи новітніх технологій». Зміст роботи був узгоджений з планами роботи за держбюджетною темою «Конденсований стан (рідинні системи, наноструктури, полімери, медико-біологічні об'єкти) – фундаментальні дослідження молекулярного рівня організації речовини» (№ ДР 0114U003475).

Мета і завдання дослідження. Метою є встановлення фізичної природи аномальних властивостей в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку в бінарних розчинах поблизу критичної точки розшарування та поблизу структурного переходу рідина-рідина у водних розчинах спиртів.

Для досягнення мети дисертації необхідно було вирішити наступні завдання.

1. Виявити та систематизувати закономірності аномальної поведінки швидкості, коефіцієнта поглинання звуку та динамічної в'язкості бінарних розчинів поблизу їхньої критичної температури розшарування.

2. Визначити співвідношення між релаксаційними та флуктуаційними частинами всіх динамічних коефіцієнтів як в околі критичної точки розшарування, так і особливої точки структурного фазового переходу рідина-рідина.

3. Сформулювати уявлення про причини аномальної поведінки коефіцієнта поглинання звуку вздовж різних термодинамічних напрямків досліджуваних систем.

4. Встановити походження особливих точок у водно-спиртових розчинах, а також залежність термодинамічних координат (концентрації та температури) цих точок від характеру міжмолекулярної взаємодії та молекулярних параметрів компонентів розчину.

5. Дослідити акустичні та реологічні властивості бінарних розчинів в околі особливих точок і проаналізувати зміну вказаних властивостей від ступеня наближення системи до критичного стану.

6. Оцінити внесок аномального розсіяння звуку в загальну величину ефективного коефіцієнта поглинання звуку при його поширенні в бінарних розчинах поблизу їхніх особливих точок.

7. Виявити фізичну природу неуніверсальних частотних залежностей коефіцієнта поглинання звуку у високочастотному діапазоні.

8. Дослідити співвідношення між часами встановлення рівноваги водних розчинів спиртів в околі структурного фазового переходу та бінарних розчинів із критичною температурою розшарування.

9. Встановити умови, за яких досліджувані динамічні величини можуть бути використані як загальні термодинамічні характеристики критичної області системи рідина-рідина.

Об'єкт дослідження — рівноважні та нерівноважні процеси в бінарних розчинах поблизу критичної температури розшарування та структурного фазового переходу рідина-рідина водних розчинів спиртів.

Предметом дослідження є фізична природа аномальних властивостей динамічних величин в околі особливих точок бінарних розчинів.

Методи дослідження. У роботі, яка є продовженням тематики кафедри молекулярної фізики у галузі рідин, фазових переходів та критичних явищ використовувались акустичні та реологічні експериментальні методи дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в такому.

1. Уперше проведені експериментальні дослідження рівноважних і динамічних властивостей (швидкості поширення та коефіцієнта поглинання звуку, динамічної в'язкості) молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних бінарних розчинів в околі їхніх особливих точок.

2. Для йонно-електронних бінарних розчинів уперше проаналізовані температурні та концентраційні залежності флуктуаційної частини та

ентропійного параметру регулярної частини в'язкості вздовж трьох граничних напрямків: критичних ізоконцентрати та ізотерми, межі поділу фаз.

3. Доведено ефективність застосування удосконаленого рівняння Фіксмана, що враховує просторову дисперсію системи, для аналізу аномальних експериментальних даних динамічної в'язкості молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних розчинів, як у флуктуаційній, так і кросоверній області вздовж різних термодинамічних напрямків.

4. Для бінарних розчинів запропоновано методику знаходження температурної залежності часу життя флуктуацій концентрацій при підході до критичної точки розшарування з боку гомогенного стану.

5. Встановлено, що теорія релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи лише у флуктуаційній області ($\omega \tau_{fl} \gg 1$) бінарних розчинів описує аномальну поведінку коефіцієнта та швидкості поширення звуку, яка пов'язана з флуктуаціями концентрацій чи структурними мікронеоднорідностями.

6. Запропоновано методику, що дозволяє оцінити внесок розсіяння звуку в ефективний коефіцієнт його поглинання при довжинах хвиль, які співрозмірні з радіусом флуктуацій концентрацій чи радіусом мікронеоднорідностей. Вперше показано, що для досліджених бінарних розчинів розсіяння на мікронеоднорідностях в околі переходу рідина-рідина є більшим за розсіяння на флуктуаціях концентрацій в околі критичної точки розшарування.

7. Використовуючи акустичні дані вперше оцінено розміри та час життя мікронеоднорідностей, що виникають у водних розчинах спиртів в околі їхніх особливих точок.

8. Уперше показано, що час встановлення рівноваги в околі структурного фазового переходу рідина-рідина значно більший за час встановлення рівноваги розчинів із критичною температурою розшарування.

9. За акустичними та реологічними даними вперше визначені координати особливих точок у спиртово-водних розчинах. Критична температура

визначена як температура, при якій перетинаються температурні залежності швидкості поширення, або коефіцієнта поглинання, або динамічної в'язкості за різних концентрацій. Критична концентрація визначена як концентрація, за якої перетинаються ізотерми швидкості поширення, або коефіцієнта поглинання, або динамічної в'язкості за різних температур.

10. Уперше показано, що концентрації екстремумів досліджених аномальних динамічних властивостей водних розчинів спиртів відрізняються від концентрацій їхніх особливих точок.

Практичне значення одержаних результатів. Запропонований метод обчислення критичної температури та термодинамічних параметрів особливих точок структурних фазових переходів може бути корисним для розрахунку критичної температури розчинів та однокомпонентних речовин у випадку, коли експериментальне дослідження усієї кривої співіснування практично неможливе (високі критичні температури). Отримані результати можуть бути використані для аналізу поведінки нових синтезованих речовин, особливо у випадку нових речовин із фактором стисливості $z_k > 1/3$, унікальні властивості яких можуть знайти своє практичне використання у новітніх технологіях. Застосування запропонованого у роботі підходу, заснованого на теорії динамічного скейлінгу, дає можливість більш точно визначити регулярні та флуктуаційні складові усіх динамічних коефіцієнтів бінарних розчинів. Проведені дослідження рівняння стану, динамічної в'язкості, коефіцієнта поглинання звуку бінарних розчинів різної фізичної природи ініціюють загальнонауковий інтерес до проблеми фазових переходів. Отримані результати можуть бути застосовані у харчовій, фармацевтичній, нафтохімічній промисловості як платформа для розширення необхідних технологічних розрахунків. Результати дисертаційної роботи можуть бути використані в навчальному процесі при проведенні спецкурсів з фізики фазових переходів, при виконанні бакалаврських та магістерських робіт.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, положення і висновки, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. У роботах,

опублікованих у співавторстві, особистий внесок дисертантки є визначальним і полягає в тому, що нею здійснювалася постановка завдання, планування та проведення моделювання, а більшість результатів були отримані та оброблені особисто здобувачем, нею особисто зроблено більшість доповідей на конференціях. Вибір проблематики, постановка мети та завдань дослідження здійснено разом із науковим консультантом академіком НАН України, д.ф.-м.н., професором Л. А. Булавіним та д.ф.-м.н., професором О. Д. Альохіним на початковій стадії виконання роботи.

У роботах [66-68] особистий внесок здобувача полягав у плануванні методики проведення експерименту та первинній обробці отриманих експериментальних акустичних даних коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку для бінарних розчинів із критичною температурою розшарування. У роботах [69-73, 75, 82, 85], здобувачем було виконано усі розрахунки, побудовані аналітичні залежності та доведена можливість застосування запропонованої проф. Альохіним О. Д. формули для розрахунку та аналізу флуктуаційної частини динамічної в'язкості як для молекулярних [70-72, 75, 85], так і для йонно-електронних [69, 73, 82] бінарних розчинів, що належать до 3-вимірної моделі Ізінга. У [77-79] дисертанткою було проведено комп'ютерну обробку та розрахунки амплітуд рівняння стану речовини уздовж граничних критичних напрямків, амплітуд параметричного рівняння стану та їхнього зв'язку з фактором стисливості речовини, а також інтерпретація фізичного значення одержаних величин. У [74, 76, 80, 84]. брала участь у вдосконаленні підходів розрахунків та формулюванні висновків. Брала участь в апробації критерію вибору критичного параметра порядку для конкретних речовин та розраховувала критичні параметри різних розчинів [81, 83]. Проводила [86] розрахунки польових та температурних залежностей структурних характеристик критичного флюїду радіуса кореляції та числа флуктуацій параметра порядку, побудувала фазові діаграми.

У роботах [88 - 90] усі розрахунки та побудова тривимірних поверхонь одержаних експериментальних даних зроблені особисто дисертанткою, нею

особисто запропоновано методику дослідження аномалій температурних залежностей часу життя флуктуацій концентрацій. Спільно з науковим консультантом академіком НАН України, професором Булавиним Л.А. запропоновано методику, яка дозволяє оцінити внесок розсіяння звуку у ефективний коефіцієнт поглинання звуку на довжинах, співрозмірних із радіусом флуктуацій концентрацій чи мікронеоднорідностей. Методика визначення температури та концентрації особливої точки водних розчинів 1,2-пропілових спиртів, наведена у роботі [93], розроблена особисто здобувачем. Шляхом узагальнення методів, відомих для бінарних розчинів із критичною температурою розшарування, дисертантка запропонувала методику для визначення внеску розсіяння на мікронеоднорідностях в ефективний коефіцієнт поглинання звуку водних розчинів 1,2-пропілових спиртів. Роботи [87, 91, 92] виконані одноосібно.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційних досліджень були представлені та протестовані на конференціях: матеріали конференції “Физика фазовых переходов” (Махачкала, Республика Дагестан, 2003, 2004, 2012 pp.); Academic council on problem of liquid state physics at the presidium of national academy of sciences of Ukraine (Ukrainian Physical Society, Kyiv, 2005 p.); Optics and High Technology Material Science, SPO (Kyiv, Ukraine, 2009, 2010, 2011, 2013 pp.); 8th Liquid Matter Conference (Wien, Austria, 2011 p.); 9th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates (Kiev, Ukraine, 2012 p.); XII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених (Львів, Україна, 2012 p.); III Всероссийская школа-конференция молодых учёных "Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья" (Архангельск, РФ, 2012 p.); ISSF (San Francisco, USA, 2012 p.); XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska Spectroscopy of Molecules and Crystals" (Beregove, Ukraine, 2013 p.); VI Научно-практическая конференция с международным участием (Зеленоград, РФ, 2013 p.), International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems (Kyiv, Ukraine, 2010, 2014, 2016 pp.) та ін.

Публікації. За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 68 наукових робіт, з яких 28 наукових статті у фахових виданнях [66–93], три одноосібні та 40 матеріали та тези міжнародних конференцій [94–119,119–133].

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаних джерел із 527 найменувань. Дисертація містить 115 рисунків. Повний обсяг дисертації складає 359 сторінки, обсяг основного тексту – 285 сторінок.

РОЗДІЛ 1. ДИНАМІЧНІ ТЕОРІЇ КРИТИЧНИХ ЯВИЩ

У цьому розділі розглянуто основні здобутки динамічної теорії критичних явищ та фазових переходів поблизу їхніх особливих точок: неперервних та структурних фазових переходів.

Розглянуто структурно-флуктуаційні характеристики критичного стану речовини. Виокремлено питання, які ще потребують ґрунтовних зважених рішень, що базуються на експериментальних даних, отриманих акустичними та реологічними методами.

1.1. Неперервні фазові переходи поблизу критичної точки розшарування бінарних розчинів

Дослідженню критичних явищ та неперервних фазових переходів рідин виділилися в окрему велику частину фізики конденсованого стану речовини, одна з яких цілковито присвячена неперервному фазовому переходу поблизу критичної температури розшарування.

Бурхливий розвиток теорій критичних явищ (неперервних фазових переходів [40,41,43,49,50,53,134]), що розпочався ще з часів Гіббса [135], Ван-дер-Ваальса [136] було продовжено у роботах Орнштейна-Церніке [137] Онзагера [138], Ізінга [139], Гугенгейма [140] для критичної температури розшарування (КТР).

Подальший розвиток призвів до появи надійного теоретико-польового підходу при розгляді критичних явищ [141–145], розвиток якого дозволив отримати більш точні кількісні результати із застосуванням методів асимптотичного сумування рядів [146,147]. При чому дослідження критичного стану речовини посіло належне місце вдруге у 80-90 роках ХХ століття у зв'язку з бурхливим розвитком нових технологій, які базуються на використанні унікальних та універсальних властивостей речовин в околі їхніх особливих точок.

Так, в теорії Ландау [148], яка є нульовим наближенням, постулюється можливість розкладу термодинамічного потенціалу у ряд за параметром порядку ψ за відсутності будь-якого зовнішнього поля:

$$F = \int d^3x \left[\frac{a}{2} \psi^2 + \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \psi)^2 + \frac{b}{4} \psi^4 \right]. \quad (1.1)$$

Якщо врахувати наявність зовнішнього поля $h(x)$, то для d -вимірного простору отримуємо:

$$F = \int d^Dx \left[\frac{a}{2} \psi^2 + \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \psi)^2 + \frac{b}{4} \psi^4 - h \psi \right]. \quad (1.2)$$

Згідно сучасної флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) термодинамічний потенціал можна представити у вигляді двох складових: класичного (регулярного) та сингулярного (флуктуаційного) [41,149]:

$$F(T, \rho, \varphi) = F_0(T, \rho) + |t|^{2-\alpha_t} f(\varphi/|t|^\beta). \quad (1.3)$$

Тут $F_0(T, \rho)$ – регулярна функція, що описується, як і у класичній теорії, виразом $F_0(T, \rho) = [\rho\mu(\rho_k, T)/\rho_k RT_c] + f_0(T)$; f_0 — функція лише температури. β , α_t – універсальні критичні індекси.

У цій теорії зроблено припущення, що амплітуда флуктуацій параметра порядку поблизу критичної точки розшарування в об'ємі кореляції $V_c = \frac{4}{3} \pi R_c^3$ має порядок середніх значень параметром порядку. Отже, поблизу критичної температури розшарування єдиним характерним масштабом в системі є радіус кореляції R_c параметра порядку, який значно перевершує середню відстань між частинками.

Тоді, згідно флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП), парна кореляційна функція будь-якої фізичної величини однорідного ізотропного середовища виражаємо через радіус кореляції [2,39]:

$$G(r) = [A/(r^{1+\eta})] \cdot \exp(-r/R_c). \quad (1.4)$$

Параметром порядку бінарних розчинів, як макроскопічно однорідних сумішей декількох компонентів, що знаходяться в стані термодинамічної рівноваги є концентрація компонентів [49,50]. При чому у загальному випадку поле параметра порядку залежить від простору та часу.

Показник аномальної розмірності кореляційної функції η , для розмірності простору ($d=3$) на основі ФТФП визначається рівнянням:

$$\eta = 2 - d \cdot \frac{\delta - 1}{\delta + 1}, \quad (1.5)$$

значення якого в наближенні Орнштейна-Церніке $\eta = 0$ [137].

Концепція універсальності критичної точки була поширена на випадок рідких розчинів за допомогою принципу ізоморфізму одним із співавторів якої був Воронель [150]. У подальшому цей принцип було поширено й на динамічні властивості бінарних розчинів [151], що знаходяться в околі критичної точки розшарування.

Об'єктивна ж оцінка, як результатів впровадження знань, отриманих у межах сучасних теорій фазових переходів, на виробництво так і відкриття нових особливих точок підтвердили необхідність подальших комплексних досліджень розчинів в околі їхніх особливих точок.

1.2. Динамічні властивості бінарних розчинів поблизу критичної точки розшарування

Перша теорія динамічних критичних явищ була запропонована Халатніковим [148] у якій вперше було передбачено аномальне поглинання звуку, яке було зафіксовано експериментально численними дослідниками [152–161]. У цих теоріях можна було описати лише експериментально зафіксовані аномалії коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку. Пояснити ж розбіжність кінетичних коефіцієнтів уперше вдалося тільки Фіксману [162], базуючись на уявленнях про далекодіючі флуктуації, запропонованих у роботах Орнештейна-Церніке [137].

Подальший розвиток теорії динамічних критичних явищ продовжили Каданов Л., Кавасакі К. [163], Феррел Р., Паташинський О., Покровський В., Бхатачарджи Д [152,155,157,158,164–167] у межах гіпотези скейлінгу (масштабної інваріантності). Засновники скейлінгу спиралися на міркування про масштабну подібність флуктуацій різних розмірностей [40,168].

Справді, визначну роль у явищах, що спостерігаються при наближенні до критичної точки розшарування, відіграє взаємодія (кореляція) аномально зростаючих флуктуацій, що характеризуються не лише радіусом кореляції R_c , а й часом релаксації флуктуацій параметру порядку $\tau_{\text{фл}}$. У подальшому ця плідна ідея була розвинена авторами теорії взаємодіючих мод [36,169–171] в якій мовою часових кореляційних функцій було показано, що розбіжність кінетичних коефіцієнтів зумовлена розпадом одних гідродинамічних мод на інші гідродинамічні моди. Авторами теорії взаємодіючих мод було отримано вираз для часу релаксації флуктуацій:

$$\tau_{\text{фл}} = \frac{6\pi\eta_s R_c^3}{k_B T}. \quad (1.6)$$

В теорії ренормгрупи отриманий результат різниться тільки числовим коефіцієнтом, який становить 5π .

Враховуючи, що коефіцієнт дифузії D і температуропровідність χ у в'язкому середовищі флуктуацій параметра порядку можуть бути описані формулами Стокса-Ейнштейна [38,39], відповідно як:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_c}; \quad \chi = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_c}, \quad R_{cI} = R_{0I} t^\nu, \quad (1.7)$$

тобто $\tau_{\phi_l} = R_c^2 / D$ (або $\tau_c = R_c^2 / \chi$) [39], час життя критичних флуктуацій може бути визначений за формулою, яка була отримана у теорії взаємодіючих мод та ренормгрупи. З урахуванням якої, знаючи динамічні критичні показники, можна дослідити особливості температурної залежності часу життя флуктуацій параметра порядку за формулою [38,39,139,172–176]:

$$\tau_{\phi_l} = \tau_0 t^{-z_\eta \nu} = \frac{3\pi\eta_0 R_0^z}{k_B T} t^{-z_\eta \nu}. \quad (1.8)$$

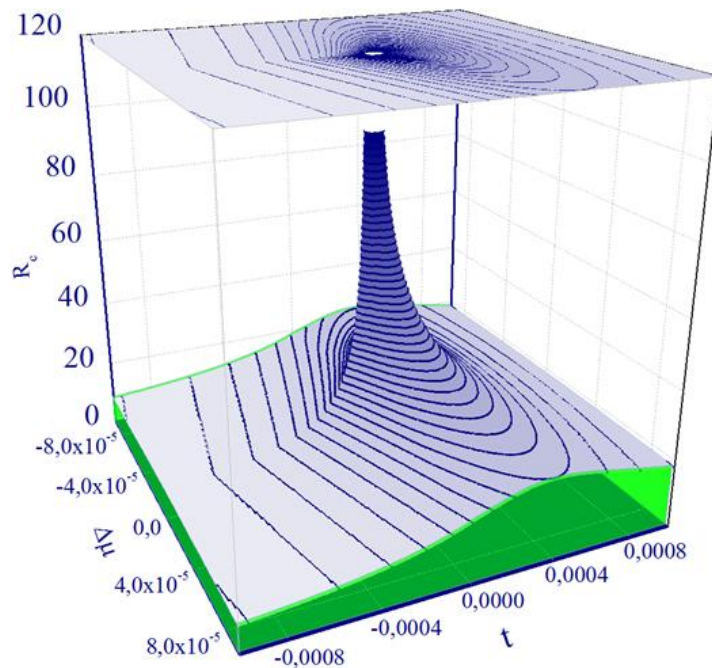


Рис. 1.1. Час життя флуктуацій параметра порядку $\tau_{\phi_l}(\Delta\mu, t) \sim \eta_\nu(\Delta\mu, t)$

Зменшення коефіцієнта дифузії D чи температуропровідності χ та зростання часу життя критичних флуктуацій $\tau_{\text{фл}}$ при наближенні до КТ просторово однорідної системи призводить до аномального звуження спектральної лінії молекулярного розсіяння світла та аномального поглинання звуку поблизу критичних точок рідинних систем, що підтверджується експериментально.

Використовуючи представлену формулу та власні акустичні експериментальні дані визначено значення часу релаксацій флуктуацій концентрацій бінарних розчинів н-пентанол-нітрометан та нітробензол-гексан [90], про що буде детально йтиметься у розділах 5, 6.

При дослідженні в'язкого потоку рідини зазвичай можна виділити систематичну складову сили опору, пов'язану з кінетичними процесами взаємодії розглядуваної наночастинки та молекул самого середовища. У цьому випадку еволюцію флуктуації швидкості наночастинки можна описати рівнянням Ланжевена.

Запишемо рівняння Ланжевена для параметра порядку з урахуванням феноменологічного підходу [177,178] згідно з яким критична динаміка носить чисто релаксаційний характер, та при $t \rightarrow \infty$ рівновага відновлюється:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \Psi} + N. \quad (1.9)$$

Тут

$$\langle N(\vec{x}, t) N(\vec{x}', t') \rangle = -2 \nabla^2 \Gamma (k_B T) \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t'). \quad (1.10)$$

Тобто похідна від параметра порядку пропорційна узгодженому полю, а сама похідній від термодинамічного потенціалу (1.1) параметра порядку. При чому, кінетична амплітуда Γ , що пов'язує ці величини, не залежить від близькості до критичної точки.

В імпульсному просторі флуктуацій модуля вектора хвильового числа k рівняння Ланжевена набуває вигляду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi(\vec{k})}{\partial t} = & -\Gamma k^2 (k^2 + \kappa^2) \Psi(k, \kappa), \\ & -b\Gamma \sum_{p_1, p_2} \Psi(p_1) \Psi(p_2) \Psi(q - p_1 - p_2) + N(\vec{q}, t). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Якщо ми нехтуємо членом, пов'язаним з рівноважним розподілом b , то для всіх кореляційних функцій отримуємо частоту релаксації флуктуацій параметра порядку у вигляді:

$$\Omega(k, \kappa) = \Gamma k^2 (k^2 + \kappa^2) = Dk^2, \quad (1.12)$$

де D - коефіцієнт дифузії пов'язаний з константою Γ через ізотермічну сприйнятливість. Рівняння (1.12) описує очікуване сповільнення руху зі збільшенням радіуса кореляції флуктуацій. Для критичної точки ($\kappa = 0$):

$$\Omega(k) \propto k^4. \quad (1.13)$$

Якщо поведінка динамічної в'язкості є некритичною, тобто вона скінченна чи розходить логарифмічно, тоді особливості кінетичних величин визначаються тільки їхніми рівноважними властивостями. При цьому частота флуктуацій параметра порядку визначається через так звану функцію Кавасакі $K(k, \kappa)$ [179]:

$$\Omega(k, \kappa) = k^2 (k^2 + \kappa^2) K(k, \kappa), \quad (1.14)$$

асимптотики якої κ^{-1} , за умови $k \rightarrow 0$ та k^{-1} , коли $\kappa \rightarrow 0$. Цей результат справедливий для розмірності простору $d=3$. Динамічний показник, очевидно, $z = 3$ і для довільної розмірності $2 < d < 4$, легко бачити, що $z_\eta = d$.

Точне представлення функції Кавасакі вперше було зроблено у теорії взаємодіючих мод [179]:

$$K(k, \kappa) = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s} \frac{1}{\sqrt{\kappa^2 + 1.18k^2}}.$$

Отриманий результат узгоджується з теорією ренормгрупи та ε -розкладу Вільсона [43,180].

Остаточно вираз для частоти релаксації параметра порядку набуває вигляду:

$$\Omega(k, \kappa) = \frac{k_B T}{6\pi\eta} k^2 \sqrt{k^2 + \kappa^2} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_c} k^2 \left[1 + \frac{\kappa^2}{k^2} \right]^{1/2}.$$

З урахуванням зазначеного, вираз для термодинамічного потенціалу набуває вигляду:

$$F = \int d^D x \left[\frac{k^2}{2} \Psi^2 + \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \Psi)^2 + \frac{1}{2} v^2 \right] = \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \left[\left(\frac{k^2}{2} + \frac{\kappa^2}{2} \right) \Psi(k) \Psi(-k) + \frac{1}{2} v_\alpha(k) v_\alpha(-k) \right]. \quad (1.15)$$

Прирівняємо (1.15) до нуля та врахуємо вигляд для регулярних, не дисипативних, членів поперечної швидкості:

$$v_\alpha(\vec{k}) = -i \sum_p p^2 p_\beta T_{\alpha\beta}(\vec{k}) \Psi(\vec{p}) \Psi(\vec{k} - \vec{p}) + \nu \nabla^2 v_\alpha + N^t. \quad (1.16)$$

Нелінійний член наведений вище (1.16) дозволяє врахувати, що динамічна в'язкість у критичній точці має слабку розбіжність не логарифмічного характеру, тобто поведінка є сингулярною. Ця розбіжність характеризується $\eta_s(t) \sim t^{-x_\eta}$, де величина критичного показника температурної залежності в'язкості $x_\eta \cong 0.069$. Отже, існує відоме співвідношення між розмірністю простору d , динамічним показником та показником в'язкості:

$$z_\eta = d + x_\eta. \quad (1.17)$$

Виявилось, що динамічний показник є функцією не лише розмірності простору, а й числа ступенів вільності параметра порядку, впорядкованої взаємодії, законів збереження енергії та параметра порядку Ψ [36,180,181].

У подальшому ми детально зупинимося на визначенні як динамічного критичного показника, так і критичного показника температурної залежності динамічної в'язкості, використовуючи акустичні та реологічні експериментальні дані для різних, як молекулярних так і йонних бінарних розчинів [120,182].

1.2.1. Динамічна в'язкість бінарних розчинів поблизу критичної точки розшарування

Часто, у науковій літературі аргументація широких можливостей практичного використання унікальних та універсальних властивостей критичного стану речовини пов'язують з його відносно «малою в'язкістю» та «великим коефіцієнтом дифузії» в надкритичній області температур. Але виходячи з ФТФП [162,183–187] та динамічної теорії критичних явищ в'язкість критичного стану речовини (ν – критичний показник радіуса кореляції, x_η – критичний показник в'язкості) необмежено зростає, а

коефіцієнт дифузії $D \sim R_c^{-1} \sim t^\nu$ істотно зменшується при підході до критичної точки. Отже, порівняння взаємовиключних висновків [33-35] та [13, 36, 37] щодо поведінки динамічних коефіцієнтів та встановлення істинного механізму фізичних процесів, які призводять до широкого практичного використання унікальних властивостей критичного стану речовини у новітніх технологіях, показує, що ці питання ще потребують додаткових досліджень. Як бачимо історія дослідження особливостей поведінки в'язкості бінарних розчинів поблизу особливих точок, яка розпочалася ще з початку ХХ століття, є актуальною і нині [188–195].

На сьогодні найчастіше науковці, що досліджують особливості поведінки в'язкості використовують висновки скейлінгу ФТФП [183,185–187,189–192,195–202], основні аспекти якої ми представимо нижче. Результатом експериментальних досліджень часто стають такі бінарні розчини як ізомасляна кислота-вода [203,204], нітробензол-гексан [194] значення критичної температури розшарування яких лежить у діапазоні кімнатних температур, що значно спрощує вимоги до експериментального обладнання.

Так, використовуючи гіпотезу масштабної інваріантності було встановлено, що на порядках де сингулярна частина теплопровідності має вигляд $\delta k = k_0 U(z^*)$ [49,53], де $U(z^*)$ – кросверна функція масштабного аргументу (z^*) [39,58]. Асимптотики функції такі, що на критичній ізохорі [39,58]:

$$\delta k = k_0 |t|^{-\psi} ; \quad \chi = \chi_0 |t|^{\gamma-\psi} ; \quad \tau_c = \tau_0 |t|^{-\varepsilon} . \quad (1.18)$$

Тут критичний показник температурної залежності часу релаксації флуктуацій параметра порядку ε виражається через динамічні критичні показники ФТФП:

$$\varepsilon = v(4 - \eta) - x_\eta = 3v + x_\eta = z_\eta v. \quad (1.19)$$

Тобто, для всебічного глибокого аналізу особливостей температурної залежності такої важливої динамічної характеристики як часу релаксації флуктуацій концентрацій (для бінарних розчинів), потрібно знати динамічний критичний показник z_η та критичний показник температурної залежності динамічної в'язкості x_η .

Так для флуктуаційної частини зсувної, об'ємної в'язкості та коефіцієнта дифузії вздовж напрямку критичної ізоконцентрати для бінарних розчинів поблизу КТР у теорії динамічного скейлінгу припускається [3,174,177,205]:

$$\eta_{s\phi\phi} = \eta_{s0} |t|^{-\nu x_\eta}, \quad \delta\tilde{\eta}_v = \eta_{v0} |t|^{-z_\eta}, \quad D = \left(\frac{\kappa}{\rho} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial x} \right)_{P,T} \right) \sim |t|^{\gamma-\psi}. \quad (1.20)$$

Відповідно на критичній ізотермі:

$$\delta\tilde{\eta}_s = \eta_{s1} |\varphi|^{-\phi/\beta}; \quad \delta\tilde{\eta}_v = \eta_{v1} |\varphi|^{-z/\beta},$$

$$D = \left(\frac{\kappa}{\rho} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial x} \right)_{P,T} \right) \sim |\varphi|^{(\gamma-\psi)/\beta}. \quad (1.21)$$

При підході до КТ коефіцієнт дифузії зменшується. Виходячи з динамічного скейлінгу, існує зв'язок між радіусом кореляції R_c , зсувною в'язкістю $\tilde{\eta}$, температуропровідністю χ (коефіцієнтом дифузії D):

$$\chi\tilde{\eta} \sim R_c^{-1}; \quad D\tilde{\eta} \sim R_c^{-1}. \quad (1.22)$$

Враховуючи формули (1.21) та (1.22) отримаємо остаточну формулу для знаходження динамічної зсувної в'язкості згідно з ФТФП [39,42,52,53,168]:

$$\eta_s = \eta_{\text{рег}}(T, x) (q_1 r_0)^{x_\eta} (t)^{-v x_\eta}. \quad (1.23)$$

Тут q_1 – параметр, що має розмірність хвильового вектора; $\eta_{\text{рег}}(T)$ – регулярна частина в'язкості, що не враховує впливу флуктуацій у системі [188]; r_0 – амплітуда температурної залежності радіуса кореляції; v – критичний показник радіуса кореляції; x_η – критичний показник температурної залежності зсувної в'язкості [206–209].

Детальний аналіз співвідношення (1.23) показує, що необхідною умовою степеневі розбіжності $\eta_{\text{фл}}(t)$ (1.23) поблизу КТ є нерівність $\eta_{\text{фл}}(t) \gg \eta_p$ [35,39,41,168,174]. Однак, в реальних умовах досліджень ($t \geq 10^{-5}$) ця умова не виконується. Насправді, в цій області температур, відношення $\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p} \approx 0,15 \div 0,2$ [162,184,186,196,199,201,210].

Тому в'язкість системи $\eta_s(t)$, не може бути описана степеневим співвідношенням (1.23) у широкому діапазоні термодинамічних параметрів. Для уникнення цієї невідповідності в [162,201,210] передбачається, що аномалія в'язкості поблизу КТ має мультиплікативний характер. Тому, згідно [162,201,210] це припущення призводить до того, що по степеневому закону (1.23) може змінюватись відношення:

$$\frac{\eta_s}{\eta_{\text{рег}}} = R_c^{z_\eta} = (q_1 r_0)^{x_\eta} t^{-v x_\eta}. \quad (1.24)$$

На жаль, авторами робіт [3,162,205,211,212] конкретно не визначено температурну область застосування цього співвідношення.

Як бачимо з (1.28) при наближенні до критичної температури ($t \rightarrow 0$) відношення $\frac{\eta_s}{\eta_{рег}}$ необмежено зростає. Однак, аналіз більшості експериментальних даних $\eta_s(t)$ свідчать про кінцеву величину в'язкості в критичній точці. Щодо кінцевої в'язкості в критичному стані свідчать й розрахунки Фіксмана М. [162], які, на жаль, не знайшли потрібної уваги з боку сучасних авторів динамічної теорії критичних явищ.

Це зумовило необхідність використання іншого, запропонованого рівняння в'язкості [70,75], для коректного опису поведінки зсувної в'язкості в різних термодинамічних напрямках [213], що враховує скінченність та сингулярність в'язкості при наближенні до КТР.

1.2.2. Теорії поглинання звуку для розчинів з критичною температурою розшарування

Нині, враховуючи широкі можливості практичного використання властивостей бінарних розчинів, що знаходяться в критичному стані, актуальними є експериментальні та теоретичні дослідження, які дозволяють виявляти не лише структурні особливості рідин чи розчинів поблизу їхніх критичних точок, а визначити фізичні механізми, що їх зумовлюють. Експериментально такі дослідження значно простіше проводити поблизу критичної точки розшарування, ніж в околі критичної точки «рідина-пара», оскільки в першому випадку тиск в системі може бути атмосферним, а температура кімнатною, на відміну від другого випадку, коли тиск в системі на два порядки перевищує атмосферний, а температура значно більше кімнатної. Разом з тим наявність підтвердженої гіпотези ізоморфізму [151] дозволяє при цьому поширити результати, отримані для критичної точки розшарування, на поведінку речовини поблизу критичної точки «рідина-пара». Саме тому важливим є проведення досліджень властивостей системи поблизу критичної точки розшарування, які можуть бути проведені за

допомогою різних методів, зокрема, метода акустичної спектроскопії [152,155,161,163,167,214–216].

При проходженні звукової хвилі крізь рідину чи рідинну систему послаблення її інтенсивності I у випадку тонкого зразка з товщиною dx описується диференціальним рівнянням:

$$-dI = \alpha I dx, \quad (1.25)$$

де α – коефіцієнт послаблення звуку. Розв'язком (1.25) є відоме рівняння типу Бугера – Ламберта - Бера [217]:

$$I = I_0 \exp -\alpha x. \quad (1.26)$$

Природа послаблення звуку в рідинах далеко від їхніх особливих точок в термодинамічному просторі добре вивчена. Це є поглинання звуку на молекулярному рівні, що в першу чергу зумовлено релаксацією зсувної η_s та об'ємної η_v в'язкості в рідинах та їхніх розчинах. У такому випадку в рівнянні (1.26) величина α є коефіцієнтом поглинання звуку. При цьому довжина хвилі звуку на декілька порядків перевищує характерні розміри системи, якими є розміри молекул або їхнього міжмолекулярного зв'язку. Враховуючи квадратичну залежність коефіцієнта поглинання від частоти звуку [218–221], як правило, в експериментах аналізується не сам коефіцієнт поглинання α , а пронормована величина $\alpha \cdot f^{-2}$.

Ситуація принципово змінюється у випадку наближення рідини чи розчинів до особливих точок в їхньому термодинамічному просторі, якими є критична точка «рідина-пара» або критична точка розшарування. У цьому випадку характерними розмірами системи вже є розмір флуктуації або величина радіуса кореляції системи R_c . Так, при підході до критичної точки

«рідина-пара» на відстань $t = \frac{T - T_{KP}}{T_{KP}} \approx 10^{-4}$, де T_{KP} – критична температура, значення ж величини радіуса кореляції R_C , отримане оптичним методом, збільшується до величини $R_C \approx 10^3$ нм.

В теорії динамічного скейлінгу для опису експериментально зафіксованих температурних аномалій коефіцієнта поглинання звуку традиційно використовують універсальну степеневу залежність [39]:

$$\alpha \cdot f^{-2} \approx \eta_v \approx R_C^Z \approx A_0 t^{-\alpha_t \pm Z\nu}, \quad (1.27)$$

де A_0 – коефіцієнт, який залежить від частоти; $t = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}}$ – приведена температура; $z_\eta = 3,05$ – динамічний критичний показник [39,42,53], $\alpha_t = 0,091$ – критичний показник теплоємності $\nu = 0,63$ – критичний показник температурної залежності радіуса кореляції [222]. Знак показника степені змінюється в залежності від досліджуваного частотного діапазона.

Як показують власні експериментальні дані [66,67,90] та прискіпливий аналіз літературних джерел [165,212,223–226] запропоноване рівняння (1.33) виконується тільки у вузькому низькочастотному діапазоні $\omega \tau_p \ll 1$, для флуктуаційної області температур. Саме тому для аналізу отриманих експериментальних даних залежностей коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку у різних термодинамічних напрямках використовували теорію релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи [155,166,167,174,227].

Вперше побудовані, з використанням рівнянь параметричного скейлінгу [38,39] 3-вимірні поверхні коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку індивідуальних компонентів розчинів поблизу їхньої критичної точки рідина-пара мають вигляд наведений на рис. 1.6, та рис.1.7, відповідно.

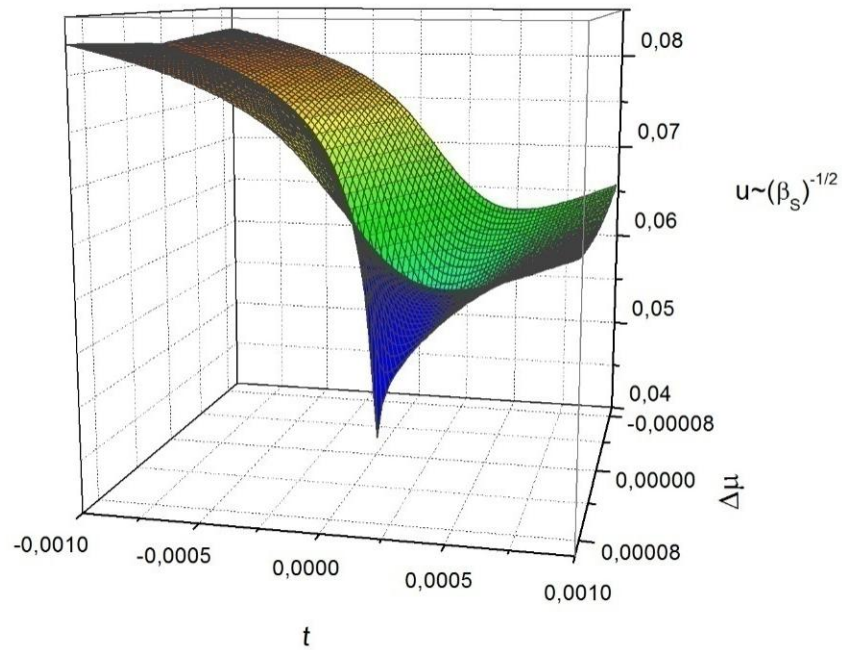


Рис. 1.2. Поверхня швидкості звуку в околі критичної точки рідина-пара для індивідуальних розчинів, розрахована з використанням параметричного скейлінгу

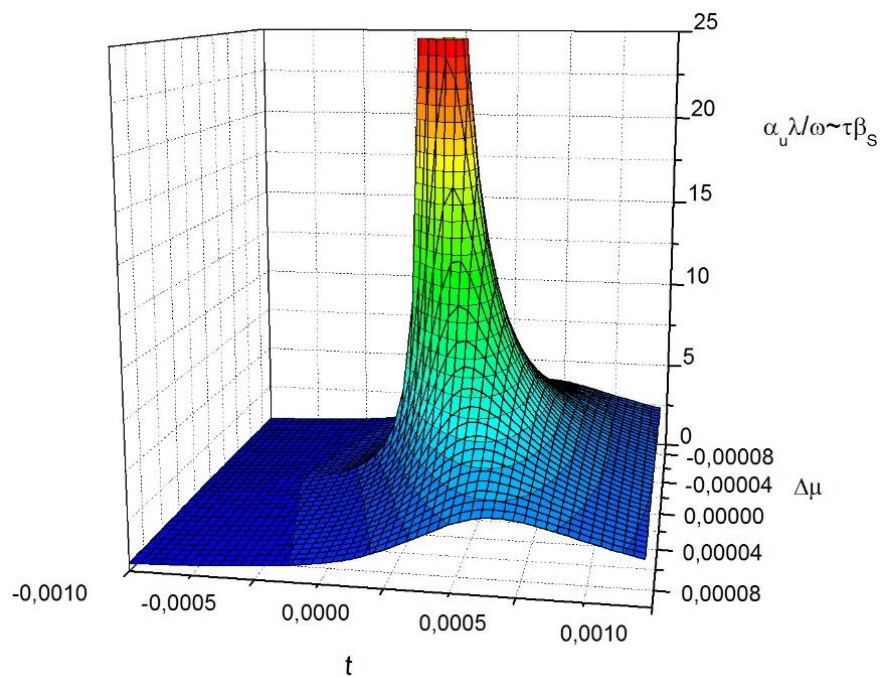


Рис.1.3. Поверхня коефіцієнта поглинання звуку, що припадає на довжину хвилі, розрахована з використанням параметричного скейлінгу

Температурні ж та концентраційні залежності швидкості поширення звуку для розчинів в околі їхніх критичних точок розшарування є не типовим та часто відмінними від наведеного на рис. 1.3. Оскільки, на противагу

теоретично прогнозованому зменшенню швидкості поширення звуку при наближенні до критичної температури розшарування бінарних розчинів експериментальні результати демонструють як збільшення швидкості поширення звуку при наближенні до критичної температури розшарування [228–233] так і зменшення [234,235].

1.3. Визначення параметрів критичного стану речовини

Перш ніж розглянути особливості поведінки динамічних властивостей бінарних розчинів поблизу їхніх особливих точок зупинимось на визначенні області параметрів критичного стану речовини. Аналіз літератури показав, що деякі дослідники критичного стану речовини виділяють його навіть в окремий агрегатний стан [236–239] – надкритичний флюїд (НКФ «The supercritical fluid») вище критичної точки, та докритичний флюїд нижче критичної точки (ДКФ). Таке рішення автори пов'язують з його унікальними властивостями та їхнім широким практичним використанням в різноманітних сучасних новітніх технологіях, про що було зазначено вище.

Проте зазначмо, що об'єктивно широко вживана багатьма сучасними дослідниками [240–243] назва – надкритичний флюїд, істотно обмежує область $P\rho T$ параметрів прояву унікальних властивостей даного «агрегатного» критичного стану речовини. Справді, згідно флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) [38,41–43,53,168], ця область $P\rho T$ параметрів «нового агрегатного» стану речовини належить до всієї критичної флуктуаційної області. Виходячи з критерію Гінзбурга $Gi \ll 1$ [244] та численних експериментальних даних [2,39,63,168,245–247], ця критична флуктуаційна область характеризується параметрами $\Delta P^* = (P - P_k) / P_k = 0 \div 10^{-1} \ll 1$, $\Delta \rho^* = (\rho - \rho_k) / \rho_k = 0 \div 10^{-1} \ll 1$, $t = (T - T_k) / T_k = 0 \div 10^{-1} \ll 1$ та охоплює як надкритичну ($T > T_k$), так і докритичну ($T < T_k$). Можна припустити, що в недалекому майбутньому унікальні властивості цього «нового агрегатного стану речовини» знайдуть своє широке практичне використання не тільки в надкритичній області температур (НКФ, $T > T_k$), але і в докритичній ($T < T_k$).

Тому до «нового агрегатного стану речовини», з його унікальними властивостями можна віднести усю критичну флуктуаційну область температур $T > T_k$ і $T < T_k$, яку пропонуємо назвати критичний флюїд (КФ) [86,248]. В нашому випадку під КФ ми будемо розуміти флуктуаційну область, що визначається критерієм Гінсбурга для бінарних розчинів в околі $T_{кр}$.

Необхідно також відзначити, що більшість експериментальних і теоретичних досліджень критичного стану речовини - КФ, відносяться до систем просторово однорідних [249–252], в яких явище гравітаційного ефекту усувається перемішуванням. Однак, в реальних умовах проведення фізичного експерименту в гравітаційному полі Землі істинно рівноважних системи показує, що вони є просторово неоднорідними [58,63]. Така просторова неоднорідність в рівноважному стані дозволяє в природних умовах проводити вимірювання не тільки температурних, а й польових (висотних) залежностей різноманітних рівноважних властивостей речовини у критичному стані.

Нині проблема дослідження критичних явищ у просторово неоднорідних системах у полі гравітації Землі набула особливого значення завдяки інтенсивним дослідженням кінетичних властивостей КФ в умовах мікрогравітації космічного польоту [253–257]. Яскравим прикладом перших таких досліджень є програма «Універсальна піч» у проєкті Союз-Аполон, яка була проведена ще у 70-х роках минулого століття. У зв'язку з вищевикладеним в даний час актуальним є планування і подальші дослідження фундаментальних властивостей критичного стану речовини, практичного використання їхніх унікальних властивостей як в земних умовах, так і в умовах мікрогравітації космічного польоту [258,259].

Відповіді на поставлені вище питання, однозначно, необхідно шукати, використовуючи положення ФТФП про флуктуаційну структуру речовини в критичному стану, та про флуктуаційний механізм утворення і розпаду флуктуацій параметра порядку. Саме тому на першому етапі нашого

дослідження перш ніж розглянути особливості залежностей різноманітних динамічних властивостей бінарних розчинів в околі їхніх особливих точок, проаналізуємо структурні характеристики реального неоднорідного критичного стану що піддається впливу зовнішніх полів [260,261].

Згідно ФТФП [2,38,168] критичний стан речовини, за своєю структурою, є флуктуаційна-дисперсною системою – газом флуктуацій параметра порядку розмір яких характеризується радіусом кореляції системи R_c . При цьому флуктуаційна частина термодинамічного потенціалу такої системи поблизу КТ ($T \Rightarrow T_k$, $P \Rightarrow P_k$, $\rho \Rightarrow \rho_k$) визначається співвідношенням, подібним до рівняння енергії ідеального газу [2,38,39,41,53,168]:

$$F_{\Phi}^* = \frac{F_{\Phi}}{P_k V_k} = \frac{N_{\Phi} k_B T_k}{P_k V_k} = \frac{RT_k}{P_k V_k} \frac{N_{\Phi}}{N_A} = \frac{N_{\Phi}}{Z_k N_A} = C_0 R_c^{-3}, \quad (1.28)$$

у цій формулі $N_{\Phi} \sim R_c^{-3}$ – не число молекул речовини, а кількість флуктуацій параметра порядку в одному молі системи, N_A – число Авогадро, R – універсальна газова стала, k_B – стала Больцмана, $Z_k = P_k V_k / RT_k$ – критичний фактор стисливості речовини. Виходячи з ФТФП, величина радіуса кореляції (рис.1.1) може бути представлена масштабним співвідношенням:

$$R_c^{-1} = t^{\nu} \Phi_1(\xi_1^*) \approx \Delta \mu^{\xi} \Phi_2(\xi_2^*),$$

$$\Delta \mu = \mu - \mu_k / (P_k \cdot \rho_k) = (P - P_k) / P_k = \Delta P \sqrt{b^2 - 4ac}.$$

Тут $\Phi_1(\xi_1^*)$ та $\Phi_2(\xi_2^*)$ — масштабні функції змінних $Z_1^* = \Delta \mu t^{-\beta \delta}$, $Z_2^* = Z_1^{*-1/\beta \delta} = t \cdot \Delta \mu^{-1/\beta \delta}$; μ_k – критичне значення хімічного потенціалу; ν , ξ , β , δ - відповідні універсальні критичні показники ФТФП.

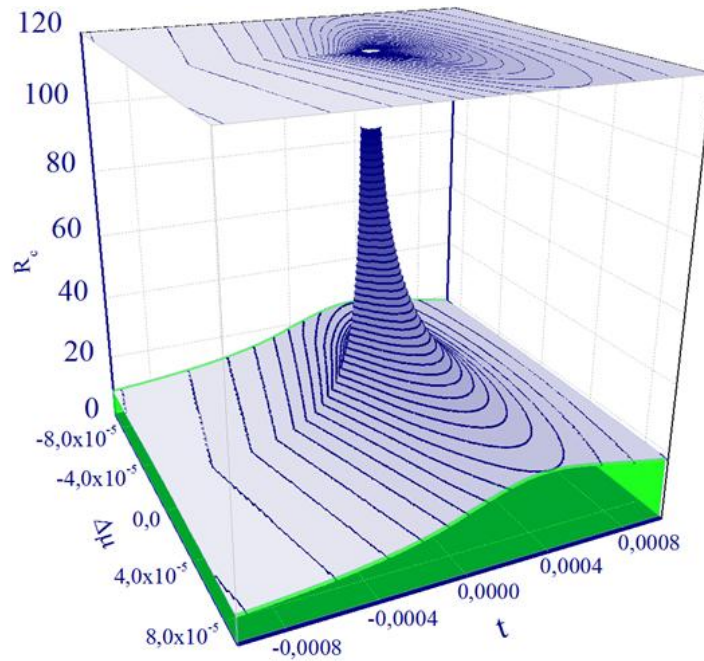


Рис. 1.4. Радіус кореляції, як функція поля та зведеної температури [58]

Аналіз наведеної залежності показує, що згідно динамічної теорії критичних явищ у близькому околі критичної точки час «життя» флуктуацій концентрацій (рис. 1.1) при наближенні температури до критичного значення, зростає більш стрімко, ніж радіус кореляції (рис. 1.4). Разом з тим, флуктуаційна область, у якій роль флуктуацій є суттєвою, ширша для радіуса кореляції ніж для часу життя флуктуацій концентрацій.

Уздовж граничних термодинамічних напрямків: критичної ізохори ($Z_1^* \ll 1$, $t > 0$), чи критичної ізоконцентрати для бінарних розчинів, критичної ізотерми ($Z_2^* \ll 1$), межі поділу фаз ($|Z_1^*| \ll 1$, $t < 0$) радіус кореляції відповідно може бути подано у вигляді [58]:

$$R_c^{-1} = t^v \cdot \Phi_1 \quad Z_1^* = t^v \cdot \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Delta\mu \cdot t^{-\beta\delta} 2^n,$$

$$R_c^{-1} = \Delta\mu^\xi \cdot \Phi_2 \quad Z_2^* = \Delta\mu^\xi \cdot \sum_{n=0}^{\infty} d_n t \cdot \Delta\mu^{-1/\beta\delta} n, \quad (1.29)$$

$$R_c^{-1} = |t|^v \cdot \Phi_1 |Z_1^*| = |t|^v \cdot \sum_{n=0}^{\infty} b_n |\Delta\mu \cdot t^{-\beta\delta}|^n.$$

Виходячи з (1.15) та (1.16) ми бачимо, що структурними характеристиками критичного стану речовини є температурні та польові залежності радіуса кореляції $R_c(\Delta\mu, t)$, який характеризує лінійні розміри флуктуацій параметра порядку.

Враховуючи, що саме ці флуктуаційно-структурні характеристики критичного стану речовини визначають його динамічні властивості [157,159,212,262,263] (час життя флуктуацій параметра порядку $\tau_c \sim R_c^3$, динамічну в'язкість $\eta_s \sim R_c^{x_n}$ [187,190,192,201,264], об'ємну в'язкість $\eta_v \sim R_c^z$ ($\omega \tau_c \ll 1$) [186,189,265] (тобто коефіцієнт поглинання звуку α/f^2) спершу детально зупинімося на особливостях поведінки саме цих характеристик.

Величина флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу $F_{\phi}^* = (N_{\phi} k_B T_c) / (P_c V_c) = C_0 \xi^{-3}(\Delta\mu, t)$ є основою для знаходження термічних та калоричних рівнянь критичного стану речовини. Дійсно, з основного рівняння ФТФП (1.29) слідує усі рівняння стану речовини уздовж граничних критичних напрямків: критичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз [42,50,51,58]:

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= dF_{\phi}/d\mu; \quad \Delta\rho(t) = B_0 |t|^{\beta}; \quad \Delta\rho(\Delta\mu) = D_0 |\Delta\mu|^{1/\delta}, \\ (d\rho/d\mu)_T &= d^2F_{\phi}/d\mu^2 = \Gamma |t|^{-\gamma}, \\ \Delta s &= dF_{\phi}/dt = S_0 |t|^{1-\alpha}, \\ C_v &= d^2F_{\phi}/dt^2 = A |t|^{-\alpha}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Ці термічні та калоричні рівняння критичного стану речовини виконуються в області параметрів $\Delta\rho^* = (0 \div 10^{-1}) < 1$, $\Delta\rho^* = (0 \div 10^{-1}) < 1$, $t = (0 \div 10^{-1}) < 1$ [74,104].

Дослідження цих рівнянь стану речовини та його динамічних характеристик є одним з основних завдань будь-якого фізичного дослідження присвяченого дослідженню критичної області речовини.

Структурні характеристики критичного стану речовини у полі гравітації Землі

Наведений вище вигляд флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу F_{ϕ}^* (1.29) та рівняння стану речовини (1.30) належить до просторово однорідних систем. Однак, в реальних умовах проведення фізичного експерименту при підході до критичної точки ($t \rightarrow 0$, $\Delta\rho \rightarrow 0$), внаслідок необмеженого зростання стисливості речовини під дією поля гравітації Землі в стані рівноваги система стає просторово неоднорідною за висотою. Це явище гравітаційного ефекту традиційно вивчається на кафедрі молекулярної фізики Київського Національного університету імені Тараса Шевченка [58,266–270]. Використовуючи різні експериментальні методи: молекулярного розсіювання світла, рефрактометричний; метод проходження повільних нейтронів, досліджуються висотні і температурні залежності інтенсивності розсіяного світла $I(z, T)$, градієнта показника заломлення $dn/dz(z, T)$, густини $\rho(z, T)$ речовини. Експериментальні дані гравітаційного ефекту пов'язані з висотним розподілом різних структурних характеристик неоднорідного стану речовини: R_c , N_{ϕ} , F_{ϕ} в зовнішньому гравітаційному полі $h = \rho_K g z / P_K$ (g - прискорення вільного падіння, z - висота, що відраховується від рівня з критичною густиною речовини). Це дозволяє досліджувати висотні і температурні залежності радіуса кореляції речовини $R_c(z, t)$ неоднорідного критичного стану речовини в полі гравітації Землі.

Так, за експериментальними даними висотних і температурних залежностей інтенсивності розсіяного світла $I(z, t)$, величина радіуса кореляції $R_c(z, t)$ речовини розраховується за допомогою відомого співвідношення [34,58,139,175]:

$$R_c(z, t) = \frac{1}{q} \left[\left(\frac{I_k}{I(z, t)} \right)^{1 + \frac{\eta}{2}} - 1 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.31)$$

Тут I_k – інтенсивність розсіяного світла в критичній точці ($z=0, t=0$); $q=4\pi/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$ – хвильовий вектор, λ – довжина хвилі розсіяного світла, $\eta=0,06$ – критичний показник кореляційної функції; $G(r) \approx \frac{1}{r^{1+\eta}}$ [207,222,271]. На рис. 1.5 представлені висотні та температурні залежності радіуса кореляції неоднорідної речовини (н-пентана) в полі гравітації Землі, розраховані за формулою (1.31).

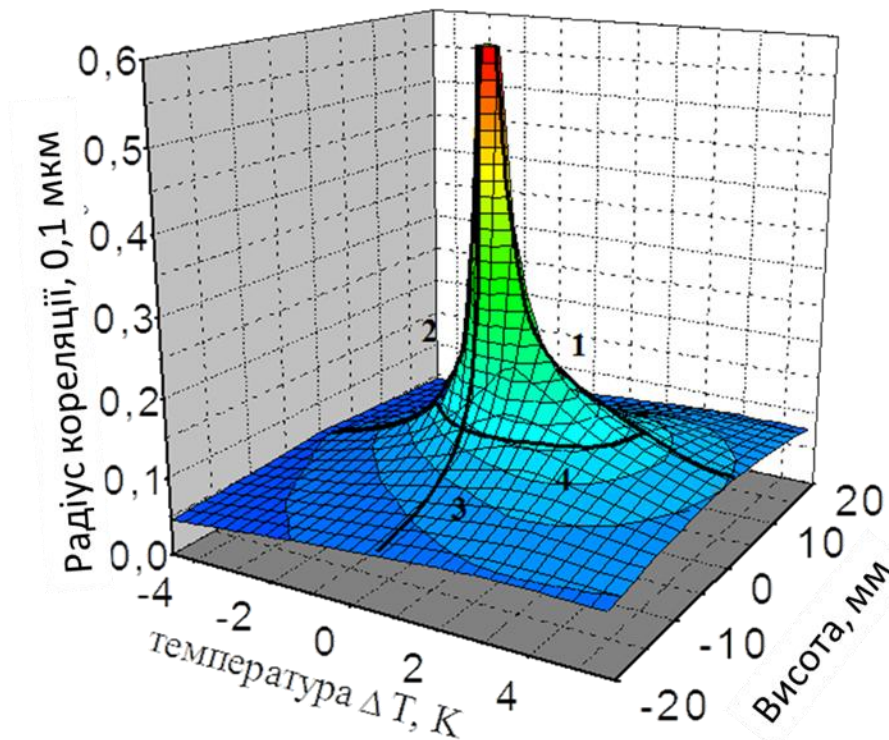


Рис. 1.5. Тривимірна поверхня симетризованого радіуса кореляції $R_c(h, t) = [R_c(h > 0, t) + R_c(h < 0, t)]/2$ неоднорідного н-пентана як функція висоти z та температури $\Delta T = T - T_k$

Залежність радіуса кореляції $R_c(h, t)$ уздовж термодинамічних напрямків: критичної ізохори ($z=0, t > 0$) - 1; межі поділу фаз ($z=0, t < 0$) - 2; критичної ізотерми ($t=0$) - 3, описується співвідношеннями, відповідно [38,42,43,168]:

$$\mathbf{R}_{c1} = \mathbf{R}_{01} \cdot t^{-\nu}, \quad \mathbf{R}_{c2} = \mathbf{R}_{02} \cdot |t - t_0|^{-\nu}, \quad \mathbf{R}_{c3} = \mathbf{R}_{03} \cdot |h|^{-\xi}. \quad (1.32)$$

Тут $\nu=0,636$, $\xi=0,405$ – критичні показники ФТФП амплітуди радіуса кореляції в різних напрямках $R_{01} \approx 3,8 \text{ \AA}$, $R_{02} \approx 2 \text{ \AA}$, $R_{03} \approx 1 \text{ \AA}$ [272]; $h = \rho_K g z / P_K$ – польова змінна поля гравітації.

Виходячи з цих даних, в області висот $z = (0, 10) \text{ см}$, $|h| = (0 \div 10^{-4})$ та температур $t = (10^{-2} \div 10^{-4})$, радіус кореляції змінюється в межах величин $R_c = 1 \div 100 \text{ нм}$. На рис. 1.5 ця межа критичної точки обмежена лінією 4.

Використовуючи ці дані $R_c(h, t)$ (рис. 1.5) можна знайти величину флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу $F^*_\phi(t, h) = C_0 R_c^{-3}(t, h)$. Однак, спершу для цього потрібно знайти величину C_0 .

У роботі [272], величина C_0 була розрахована з використанням виду рівнянь стану критичного стану речовини, які, згідно з ФТФП, пов'язані з масштабними функціями радіуса кореляції (1.29). Виходячи з цих співвідношень уздовж термодинамічної напрямку критичної ізотерми ($t = 0$) рівняння стану має вигляд (1.30):

$$\Delta\rho(\Delta\mu) = dF_\phi/d\mu = 3\xi \cdot C_0 d_0^3 \Delta\mu^{3\xi-1} = D_0 \Delta\mu^{1/\delta}, \quad (1.33)$$

де $D_0 = 3\xi \cdot C_0 d_0^3$, $3\xi - 1 = 1/\delta$, $\xi = 0,405$, $\delta = 4,64$, $C_0 = D_0 / (3\xi d_0^3)$.

Звідси для н-пентану знайдено величину параметру $C_0(D_0, d_0) \approx 1,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^3$. Для цього ми використали дані *PVT*-вимірювань [39, 134] та інтенсивності розсіяного світла, що дозволило знайти величини двох параметрів $D_0 \approx 0,77$ та $d_0 \approx 1,7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$. Отримана в роботі [248] величина C_0 близька до теоретичних розрахунків І.Р. Юхновського [49] $C_0 \approx 10^{22} \text{ см}^3$, що були отримані для CO_2 методом колективних змінних.

Отримані значення величини C_0 дозволяють побудувати поверхню $F_{\phi}^*(t,h) = C_0 R_c^{-3}(t,h)$, рис. 1.6.

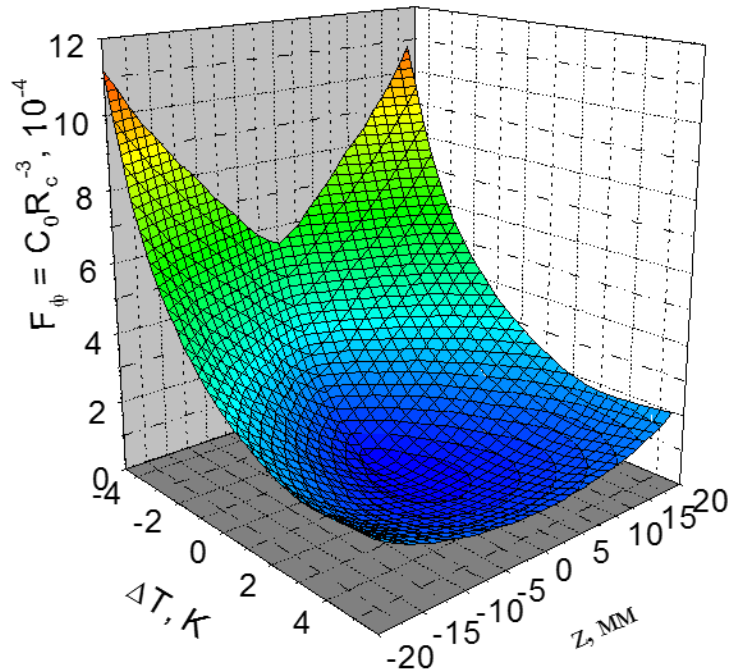


Рис. 1.6. Тривимірна поверхня термодинамічного потенціалу F_{ϕ}^* в неоднорідному n-пентані в полі гравітації Землі як функція висоти z та температури $\Delta T = T - T_{\kappa}$ [86]

Враховуючи вигляд поверхні $F_{\phi}^*(t,h)$ (рис. 1.6), можна розрахувати різні термічні та калоричні властивості неоднорідного критичного стану: густину $\Delta\rho = dF_{\phi}^*/d\mu$; ізотермічну стисливість $\beta_T = d^2F_{\phi}^*/d\mu^2$; ентропію $\Delta s = dF_{\phi}^*/dt$; теплоємність $C_v = d^2F_{\phi}^*/dt^2$. Також можна визначити число кластерів флуктуацій параметра порядку в одному молі речовини $N_{\phi} = N_A Z_{\kappa} C_0 R_c^{-3} = N_A \cdot Z_{\kappa} \cdot F_{\phi}^*$ (1.28). Результати проведених досліджень представлені на рис. 1.7.

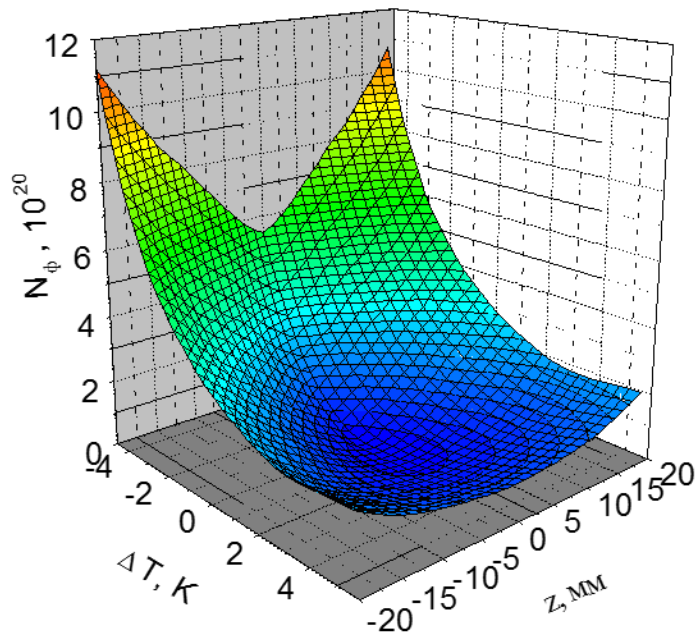


Рис. 1.7. Тривимірна поверхня кількості флуктуацій параметра порядку N_{ϕ} в одному молі речовини н-пентану як функція висоти z та температури $\Delta T = T - T_k$ [86]

Представлена якісна характеристика н-пентану, що знаходиться у флуктуаційній області параметрів в околі критичної точки [2,39,63,171,273,274] уздовж граничних термодинамічних напрямків критичної ізохори, межі поділу фаз, критичної ізотерми має вигляд [58]:

$$N_{\text{фл}} = 2,9 \cdot 10^{23} \cdot t^{3\nu}, \quad N_{\text{фл}} = 2 \cdot 10^{24} \cdot |t|^{3\nu}, \quad N_{\text{фл}} = 2 \cdot 10^{25} \cdot |h|^{3\xi}. \quad (1.34)$$

Структурні характеристики критичного стану речовини за даними нейтронної та оптичної спектроскопії

Для аналізу структурних характеристик розчину з критичними параметрами можуть бути використані дані експериментальних досліджень оптичної і нейтронної спектроскопії, опубліковані в роботах [275–278], а також результати теоретичних розрахунків [279].

Згідно даних двічі диференціальних перерізів (ДДП) некогерентного розсіювання повільних нейтронів водою поблизу КТ у роботах [275,276] зроблено висновок, що структура критичного стану речовини може бути описана сумою двох складових, «газоподібної» та «рідкоподібної». ДДС надкритичної води складається з ДДП розсіювання на ідеальному газі мономерів молекул води ($\rho_r \ll \rho_k$) та ДДП розсіювання на рідкій воді, нічим принципово не відрізняється від докритичної ($\rho_{ж} = (2 \div 3)\rho_k$).

Отримані висновки на основі нейтронної спектроскопії [275,276] підтверджуються результатами оптичної спектроскопії для води [277,278], отриманих методами ГЧ спектроскопії і комбінаційного розсіювання світла. У цих роботах вказується, що надкритична фаза води має як "газоподібні", так і "рідкоподібні" спектральні характеристики, що вказує на наявність в надкритичних флюїдах локальних розріджень і згущень.

Представлені результати експериментальних досліджень [275–278] узгоджуються з висновками теоретичної роботи [279], згідно з якою *"критичний стан - це випадковий стан, в якому половина локальних обсягів сильно розріджена, а половина - майже вдовічі ущільнена щодо критичної густини ("навпіл", оскільки локальні флуктуації густини не змінюють повного числа частинок флюїду)"*.

Зазначене уявлення областей локальних згущень та розріджень речовини поблизу критичної точки, для яких $\rho_{ж} \approx (2 \div 3)\rho_k$, узгоджується з уявленнями щодо просторової масштабної інваріантності поблизу КТ [38], коли відхилення локальної густини в скорельованому об'ємі великомасштабної флуктуації параметра порядку є порівняним з самою величиною параметра середньої густини системи [276].

Виходячи з отриманого результату $\rho_{\phi} \approx 3\rho_k$ можна зробити висновок, що при критичній температурі речовини T_k всередині флуктуаційного об'єму $v_{\phi} = 4/3\pi R_c^3$ густина досягає величин $\rho_r \approx 3\rho_k$ далеко від критичної температури, а тиск в цих флуктуаційних нанорозмірних системах P_{ϕ} може

досягати величин більших за критичний $P_{\phi} > P_c$. Тобто в цих флуктуаційних системах значно збільшуються також сили міжмолекулярної взаємодії. Зазначимо, що усе це стосується виключно критичної температури в околі критичної точки рідина-пара і немає жодного відношення до досліджуваних фазових переходів для бінарних розчинів поблизу їхніх особливих точок.

Згідно динамічної теорії критичних явищ [36,170,171,205] і існуючим експериментальним даним [62-64], час «життя» [39], чи релаксації $\tau_{\text{фл}} \sim R_c^3$ таких флуктуаційних локальних утворень в критичній області температур $t < 10^{-2}$, досягає величин $\tau_{\text{фл}} \sim (10^{-6} \div 10^{-8})\text{с}$ [90].

На основі даної моделі утворення та розпаду флуктуацій параметра порядку можна припустити, що саме великі енергії молекул речовини є основною причиною прояву унікальних властивостей критичного стану речовини при його практичному використанні у новітніх технологіях [12,15,16,236,240,243,249,250].

Отже, на прикладі неоднорідного н-пентану досліджено такі структурні характеристики: польові-висотні і температурні залежності радіуса кореляції $R_c(h, t)$, число флуктуацій параметру порядку $N_{\text{фл}}(h, t)$ в одному молі речовини, флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу $F_{\text{Фл}}^*(h, t) = N_{\text{фл}} kT_c / (P_c V_c) = C_0 R_c^{-3}$.

На основі представлених експериментальних даних про структурні характеристики критичного стану речовини, можна припустити, що унікальні властивості газової фази критичного стану речовини в докритичній області температур ($t < 0$) також знайдуть своє успішне практичне використання. У цьому випадку використання газової фази критичного флюїду може бути вельми продуктивно у зв'язку з тим, що в цьому стані в'язкість менше, а коефіцієнт дифузії більше ніж в надкритичній області температур при $\rho = \rho_c$.

Вид польових та температурних залежностей, структурних характеристик неоднорідного н-пентану: $R_c(h, t)$, $N_{\text{фл}}(h, t)$, $F_{\text{Фл}}^*(h, t)$, дозволить визначити рівняння критичного стану речовини:

$\Delta\rho = \frac{dF_{\delta}^*}{d\mu}, \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{dF_{\delta}^{2*}}{d\mu^2}$ у всій флуктуаційній області – як в докритичній області температур ($t < 0$) так і в надкритичній області ($t > 0$). Окрім того побудувати тривимірні фазові діаграми для динамічних властивостей. Так на рис. 1.8 наведено побудована поверхня динамічної в'язкості $\eta_s \sim R_c^z$ (а) та коефіцієнта дифузії $D \sim R_c^{-1}$ (б).

Використовуючи рівняння параметричного скейлінгу було побудовано тривимірні поверхні динамічної в'язкості та коефіцієнта дифузії [76–79] (рис. 1. 8.).

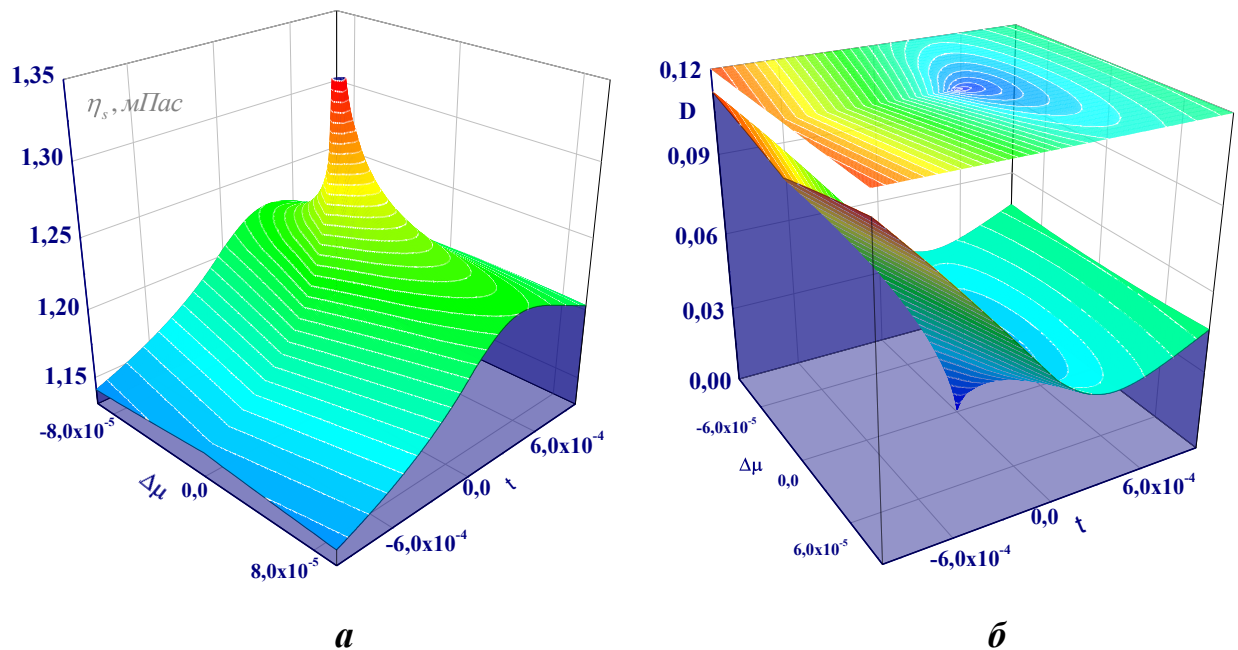


Рис. 1.8. Температурні та концентраційні залежності динамічної в'язкості (а) та коефіцієнта дифузії (б), які побудовані з використанням рівняння параметричного скейлінгу

Аналіз поверхонь, наведених на рис. 1.8 показує, що згідно динамічної теорії критичних явищ у близькому околі критичної точки величина динамічної в'язкості (а) необмежено зростає, а коефіцієнт дифузії прямує до нуля (б), що суперечить кінцево-розмірній теорії масштабних перетворень [280] та усім існуючим експериментальним даним.

Ці побудовані тривимірні поверхні та поверхні для часу життя флуктуацій параметра порядку $\tau_c \sim R_c^3$ (рис.1.1), коефіцієнта поглинання звуку (рис.1.3) у подальшому будуть використані для аналізу аномалій різних динамічних властивостей у різних термодинамічних напрямках, про що йтиметься в подальшому у великій частині цієї дисертаційної роботи. Позитивним прикладом є робота [281] у якій було використано локальний рівноважний дифузійний підхід для підтвердження існування перехідного поверхневого натягу між двома фазами бінарного розчину ізомасляна кислота-вода при аналізі експериментальних даних отриманих методом молекулярного розсіювання світла.

1.4. Особливості динамічних явищ при структурних фазових переходах у водних розчинах спиртів

Останні роки увагу багатьох дослідників привертає перехід рідина-рідина (LLPT), що спостерігається у різних гомогенних системах [28,33,282], найдосліджуванішою з яких є вода [283–286]. Можливе співіснування двох рідких фаз, рідини низької густини (LDL - low density liquid), і рідини високої густини (HDL - high density liquid) [275-279] було передбачене ще в 1992 році ґрунтуючись на результатах комп'ютерного моделювання різних моделей води [16].

На той час було добре відомо, що дві аморфні фази води, про які йшлося щойно, розділені лінією різкого кросоверу, що має характер фазового переходу першого роду [287–289]. Згодом було виявлено ще один аморфний стан води, більш густий, ніж HDA [290–293]. Вода, що перебуває у рідкому стані, має складну структуру та яскраво виражені властивості самоорганізації за рахунок складних водневих зв'язків. Структурними елементами можуть бути як димери, тримери так і складніші елементи з яких формуються просторові структури моделі яких представлено в численних роботах [294–298].

Властивість мати більш ніж один аморфний стан однієї речовини було названо поліморфізмом, або структурним фазовим переходом рідина-рідина (LLPT) [299–301]. Прямі експериментальні спостереження поліморфізму були здійснені у фосфорі та ряді інших розчинів [267,302,303]. Експериментальні дані, сумісні з уявленнями про переходи рідина-рідина та аморфна фаза-аморфна фаза, було досліджено для кремнію, селену, кобальту, квазімірної води у нанопорах [300,302–306], навіть у металевих розчинах [307,308].

Важливо відмітити, що історично дослідженням цієї проблеми займався ще Д.А. Менделєєв, який вивчав особливості поведінки питомої густини водних розчинів спиртів [309]. Середина 50-х років минулого століття ознаменувалася зростанням численності різноманітних як експериментальних [302,310–315], так і теоретичних [267,314,316–320] досліджень поліморфних перетворень, які спостерігаються у гомогенних водних розчинах спиртів. Спершу, методами молекулярного розсіяння світла [269,321] було експериментально зафіксовано два максимуми розсіяння світла, амплітуда яких характерно зменшувалася зі зростанням температури. Природа першого, низькоконцентраційного максимуму ($x^{(p)} \approx 0.03$ мольних частки спирту), до цього часу детально не вивчена і є предметом багатьох досліджень [267,303,322–334]. Так автори [335,336] встановили, що у сильно розбавлених водних розчинах трет-бутанолу, інтегральна інтенсивність молекулярного розсіяного світла зростає більш, ніж на порядок. Згодом подібні низькоконцентраційні піки інтенсивності молекулярного розсіяння світла були знайдені у інших водних розчинах спиртів, а також в інших бінарних системах типу вода- β , γ -піколін [337]. Точки на фазовій діаграмі водно-спиртових розчинів для яких інтенсивність молекулярного розсіяння світла зростає на порядок, або більше було названо особливими [338].

Як і для води, зазвичай більшість дослідників пов'язували цей низькоконцентраційний максимум в околі особливих точок зі структурними

змінами (поліморфними переходами), що спостерігалися у досліджуваних розбавлених водних розчинах.

Важливому питанню встановлення рівноваги у водних розчинах гліцерину присвячено низку робіт [318] в яких показано, що сталі значення інтенсивності молекулярного розсіяння світла встановлюється тільки через 24 години після виготовлення розчину.

Як вважають автори [310,311,318,338], що досліджували властивості контракції різних водних розчинів, зафіксований низькоконцентраційний інтервал, у якому спостерігається аномальне зростання світла є надзвичайно вузьким, що відрізняє його від класичного розсіяння на флуктуаціях концентрації.

Існування особливих точок різних водних розчинів спиртів проявляється також і в розсіянні теплових нейтронів, спектроскопічних, акустичних [27,339–341] [223], реологічних [267,314,333,338] експериментальних дослідженнях. Важливі результати було отримано авторами теоретичних досліджень в яких методами молекулярної динаміки досліджувалися спектральні властивості кореляційних функцій. Об'єктом багатьох досліджень були різні аномальні властивості водних розчинів 1, 2-пропілового спирту у широкому концентраційному та температурному діапазоні [333,342,343], включно з концентрацією особливої точки.

Результати експериментальних досліджень швидкості та коефіцієнта поглинання звуку, динамічної в'язкості водних розчинів спиртів у широкому діапазоні термодинамічних параметрів виявили аномальну поведінку усіх досліджуваних динамічних властивостей притаманну для фазових переходів другого роду в області їхніх особливої точки, тобто в околі LLPT.

При чому екстремуми усіх експериментально досліджуваних фізичних величин спостерігаються за різних, відмінних між собою, концентрацій, які, в свою чергу, відрізняється від концентрації особливої точки. Виходячи з аналізу експериментальних даних концентраційних залежностей швидкості поширення звуку, концентрацію особливої точку визначають як перетин

концентраційних залежностей адіабатичної стисливості за різних температур [93]. Питання ж визначення температури особливої точки та фізичних механізмів гідрофобної взаємодії, що, можливо, є відповідальною за наявну мікроскопічну структуру водних розчинів спиртів лишаються дискусійними.

Саме тому важливою частиною представленої роботи є дослідження особливостей залежностей швидкості поширення c_s , коефіцієнта поглинання $\alpha \cdot f^{-2}$ звуку та динамічної в'язкості водних розчинів 1, 2-пропілових спиртів різної концентрації у діапазоні частот (5 - 2800) МГц уздовж їхніх ізоконцентрат та ізотерм для широкого діапазону температур 283-343 К та концентрацій.

Висновки до розділу 1

1. У розділі подано короткий огляд теоретичних та експериментальних досліджень розчинів з різними особливими точками із залученням сучасної флуктуаційної теорії фазових переходів другого роду: теорії масштабної інваріантності, гіпотези універсальності, ренормалізаційної групи, методу колективних змінних, динамічної теорії критичних явищ.

2. Більш детально розглянуто запропоновану модель системи поблизу КТ як газ флуктуацій, що має властивості реального газу Ван-дер-Ваальса. На базі цієї моделі запропоновано розширене рівняння флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу і розроблені розширені рівняння стану індивідуальних речовин і подвійних розчинів уздовж межі поділу фаз, включно з близьким околom КТ [86]. Вид цих рівнянь близький до відомих сучасних розширених рівнянь стану речовини ФТФП.

3. Виходячи з отриманого результату $\rho_{\phi} \approx 3\rho_k$ можна зробити висновок, що при критичній температурі речовини T_k всередині флуктуаційних об'ємів $v_{\phi} = 4/3\pi R_c^3$ тиск P набуває значень, значно більших за критичне значення ($P \gg P_k$). Тобто в цих флуктуаційних утвореннях значно збільшиться сила міжмолекулярної взаємодії [86].

4. Прискіплива увага численних дослідників прикута до структурного фазового переходу рідина-рідина (п. 1.4), що спостерігається у різних гомогенних системах: фосфорі, кремнії, селені, кобальті, воді в нанопорах, у металевих розчинах, найдосліджуванішою з яких залишаються вода та водні розчини спиртів. Однак, ретельний аналіз існуючих як експериментальних, так і теоретичних робіт показав, що питання визначення температури, концентрації особливої точки та фізичних механізмів гідрофобної взаємодії, що, можливо, є відповідальною за наявну мікронеоднорідну структуру водних розчинів спиртів, лишаються дискусійними та потребують комплексних досліджень.

РОЗДІЛ 2. ВИБІР ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХНІ РІВНОВАЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

У розділі наведено аргументацію щодо вибору досліджуваних бінарних розчинів, експериментальних методів дослідження та запропоновано метод визначення як критичних параметрів так і універсальних критичних показників відомих степенених залежностей у рамках флуктуаційної теорії фазових перетворень та динамічної теорії критичні явищ.

2.1. Вибір об'єктів дослідження

Дослідження різноманітних властивостей у бінарних розчинах поблизу їхніх особливих точок має практичне значення завдяки розвитку матеріалів, чутливих до змін температури, тиску, домішок, електромагнітного випромінювання тощо. Оскільки дослідження неперервних фазових переходів у таких бінарних розчинах часто не потребує високих температур, експериментальні умови їх дослідження легко здійснити. Водночас бінарні розчини, що розшаровуються, мають спільні особливості із міцелярними розчинами, мікроемульсіями, біомолекулярними розчинами, гелями, тощо. Ці матеріали застосовуються для підвищення концентрацій білкових розчинів, для дегідрування суспензій, для утворення мембран із контрольованою проникливістю, для ізоляції та очистки біомолекул, для утворення сенсорних систем. Системи, що розшаровуються, знаходять застосування в методах селективної екстракції, альтернативних методах очистки; в фармацевтичній, хімічній та нафтохімічній промисловості, нафтовидобуванні та нафтопереробці.

З кінця 80-х років ХХ ст., коли загальний рівень розвитку індустрії дозволив створювати установки, що працюють під високим тиском, розпочалася тріумфальна хода критичних флюїдних технологій (КФТ) [12,14–16,18,20,236,240,243,249–251], що використовують унікальні

властивості речовин в околі особливих точок. Критичні флюїди використовують повсякчас: від сухого очищення білизни до очищення металів, від харчової промисловості до створення парфумів, від нутрицевтики до фармацевтики, від синтезу полімерів до отримання нанопорошків. Серед численних вигод КФТ варто зазначити їх екологічність, зменшення часових та грошових витрат.

Проаналізувавши великий масив літературних даних [25,344–347] виокремлено чотири основні напрямки практичного використання технологій, які використовують унікальні властивості розчинів з критичними параметрами, рис. 2.1.

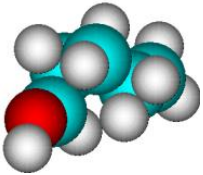
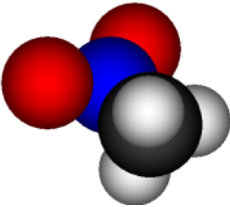
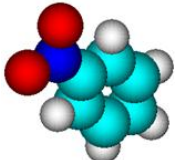


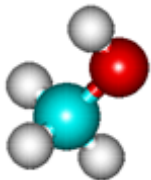
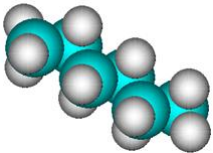
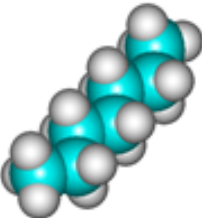
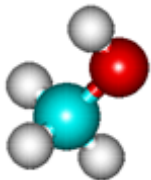
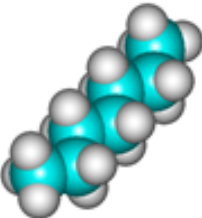
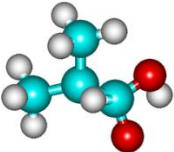
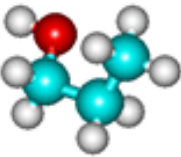
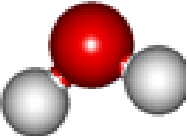
Рис. 2.1. Класифікація критичних флюїдних технологій

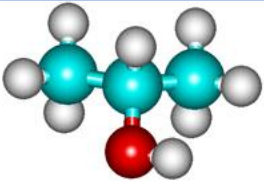
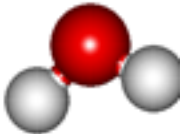
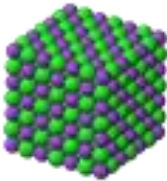
Для експериментальних досліджень було обрано різні за своєю природою бінарні розчини з критичною температурою розшарування, що належать до одного класу універсальності 3-вимірної моделі Ізінга та особливою точкою рідина-рідина. Досліджувані концентрації, критичні параметри та інші характеристики розчинів, у відповідності до класифікації, запропонованої академіком Булавіним Л. А. [62,64,348]. наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристики досліджуваних розчинів

	<i>Тип розчину</i>	<i>Об'ємне зображення молекул компонентів розчину</i>	<i>Склад досліджених розчинів (x-мольні доли першого компонента)</i>	<i>Критичні параметри особливих точок розчинів</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Молекулярні розчини				
1.	<i>Н-пентанол</i> $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ <i>- нітрометан</i> CH_3NO_2	$C_5H_{11}OH$ 	CH_3NO 	$(0; 0,2; 0,3; 0,615; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1)$ $T_{кр} = 300,9 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,615 \pm 0,005$
2.	<i>Нітробензол</i> $C_6H_5NO_2$ <i>- гексан</i> C_6H_{14}	$(C_6H_5NO_2)$ 	(C_6H_{14})	$(0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1)$ $T_{кр} = 294,1 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,400 \pm 0,005$

3.	<p><i>Метанол</i> CH₃OH <i>-гексан</i> C₆H₁₄</p>	<p>(CH₃OH)</p> 	 <p>(C₇H₁₆)</p> 	<p>(0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,51; 0,6; 0,7; 0,8; 1)</p>	<p>$T_{кр} = 314,8 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,510 \pm 0,005$</p>
4.	<p><i>Метанол</i> CH₃OH <i>-гептан</i> CH₃(CH₂)₅CH₃</p>			<p>(0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,616; 0,7; 0,8; 1)</p>	<p>$T_{кр} = 326,1 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,616 \pm 0,005$</p>
5.	<p><i>Изомасляна</i> <i>кислота</i> (CH₃)₂CHCOOH <i>-вода [213,349]</i></p>	<p>(C₄H₈O₂)</p> 		<p>(0; 0,2; 0,3; 0,385; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1)</p>	<p>$T_{кр} = 300,1 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,111 \pm 0,005$</p>
6.	<p><i>1-пропіловий</i> <i>спирт</i> CH₃(CH₂)₂OH <i>-вода</i></p>		<p>(H₂O)</p> 	<p>(0; 0,03; 0,06; 0,13; 0,15; 0,18; 0,25 0,5; 0,7; 0,8; 1)</p>	<p>$T_s = 312,9 \pm 0,2$ $x_s = 0,036 \pm 0,005$</p>
7.	<p><i>2-пропіловий</i> <i>спирт</i></p>	<p>C₃H₈O</p>			<p>$T_s = 314,9 \pm 0,2$ $x_s = 0,03 \pm 0,005$</p>

	<i>-вода</i>				
8.	<i>2-пропіловий спирт C₃H₈O</i> <i>-важка вода D₂O</i>		<i>(D₂O)</i> 		$T_s = 316,0 \pm 0,2$ $x_s = 0,036 \pm 0,005$
<i>Йонно-молекулярні розчини</i>					
9.	<i>2-пропіловий спирт-вода+KCl</i>			$(0; 0,03; 0,06; 0,15; 0,18; 0,25; 0,5; 0,7; 0,8; 1)$ $x_{\text{іон}} = (0,01; 0,015; 0,03; 0,04)$	$T_s = 316,0 \pm 0,2$ $x_s = 0,040 \pm 0,005$
10.	<i>1-пропіловий спирт-вода+KCl</i>				$T_s = 315,0 \pm 0,2$ $x_s = 0,040 \pm 0,005$

<i>Йонно-електронні розчини [350–352]</i>				
11.	<i>Ga-Pb</i>	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 888,68 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,515 \pm 0,005$
12.	<i>Bi-Ga</i>	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 535,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,300 \pm 0,005$
13.	<i>Pb-Zn</i>	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 1078,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,300 \pm 0,005$
14.	<i>Pb-Bi</i>	-	(0,1; 0,2; 0,3; 0,44; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8)	$T_{кр} = 435,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,440 \pm 0,005$
15.	<i>In-Se-Te</i>	-	атомні частки халькогену (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9)	$T_{кр} = 901,2 \pm 0,2$ $x_{кр} = 0,800 \pm 0,005$ $x_{кр}(Se) = 0,160 \pm 0,005$

Для приготування розчинів з різними концентраціями в інтервалі (0,03÷0,9) їхніх мольних часток використовували індивідуальні компоненти марки ХЧ. При чому, окрім аналізу власних експериментальних даних було проведено аналіз численних літературних даних для систем: триметилперидин важка вода (ЗМП-Д₂О), ЗМП-Д₂О+NaCl [185,353].

Як бачимо, для аналізу було обрано бінарні розчини, в околі різних особливих точок. Це зумовлено декількома причинами.

По-перше, відсутні комплекси дослідження динамічної в'язкості, швидкості та поглинання звуку молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних розчинів. Систематичних досліджень цих розчинів у діапазоні частот, що включав би гіперзвуковий діапазон за зміни температури та концентрації, включно з їхньою особливою точкою не існує. Це призводить не лише до відсутності загальної теорії рідин, але і до неспроможності формування окремих цілісних концепцій стосовно молекулярних, йонних чи йонно-електронних розчинів.

По-друге, теорія прогнозування широкого спектру фізико-хімічних властивостей та аномальної поведінки коефіцієнтів переносу у розчинах поблизу особливих точок є принциповим викликом для фізики конденсованого стану, подолання якого дозволить розкрити повний потенціал нової генерації технологічних середовищ.

По-третє, такий вибір вочевидь призводить до збільшення достовірності отриманих результатів, і, як наслідок, універсальність у поведінці фізичних систем різної природи поблизу точок фазових переходів другого роду знайде своє застосування для якісно інших речовин, що відносяться до класу універсальності тривимірної моделі Ізінга експериментальні дослідження яких є ускладненими.

Для дослідження аномальних динамічних властивостей в околі структурного фазового переходу було обрано водні розчини 1,2-пропілових спиртів. Вочевидь комплексний аналіз аномальних динамічних властивостей водних розчинів дозволить визначити та дослідити фактори, що впливають на положення особливої точки. Таким чином це дозволить у водних бінарних розчинах дослідити вплив Н-зв'язків, що існують у водних комплексах зі спиртами та комплексами води при переході від 1-пропілового спирту до 2-пропілового спирту, чи зміни води на важку воду.

2.2. Опис експериментальних методик для дослідження динамічних властивостей бінарних розчинів в околі їхніх особливих точок

У молекулярних рідинах тепловий рух містить цілий ряд швидких і надшвидких динамічних процесів з характерними часами $10^{-6} \div 10^{-12}$ с. До таких процесів відносяться різні перебудови структури, формування збудження і дезактивації молекул, конформаційні перетворення, створення і зникнення флуктуацій густини, концентрації та інше.

Тому, головна роль при вивченні динамічних нерівноважних процесів, які відбуваються у рідинах, належить експериментальних методам дослідження.

На сьогодні, основними експериментальними методами дослідження в'язкопружних властивостей рідин є різноманітні акустичні та реологічні методи [354]. Найбільш важливим методом дослідження в'язкопружних властивостей рідин є вивчення реакції рідини на зсувні впливу з певною частотою. Прийнято вважати [219–221], що зсувна пружність рідин може проявлятися тільки в високочастотному режимі, при частотах зсувних коливань 10^{10} Гц і вище, порівнянних з частотою пересkokів окремих частинок рідини. Наявність зсувної пружності у рідин при частотах зсувних коливань близько 10^5 Гц, незалежно від їхньої в'язкості і полярності, свідчить про те, що класичні уявлення про природу рідкого стану речовини потребують подальшого розвитку. Було припущено, що у рідині є низькочастотний в'язкопружний релаксаційний процес з періодом релаксації, який перевищує час осідлого існування окремих частинок рідини. В результаті досліджень було виявлено, що частота релаксації в'язкопружного процесу нижче частоти експерименту. Тому для більш глибокого розуміння природи низькочастотного в'язкопружного релаксаційного процесу необхідні систематичні частотні і температурні реологічні дослідження.

Зараз існує багато методів за допомогою яких можна виміряти

поглинання і швидкість звуку в різних агрегатних станах речовини. Серед цих методів найбільш перспективними, точними для широкого діапазону частот є імпульсні методи. В наш час вони досить часто використовуються при акустичних дослідженнях фізико-хімічних характеристик різних середовищ. Їхні переваги полягають у тому, що імпульсні методи дозволяють проводити вимірювання в широкому діапазоні частот і температур, характеризуються високою чутливістю і точністю. Але найбільша перевага – мала потужність сигналу, яка вводиться в досліджуване середовище, завдяки чому енергетичні характеристики речовини не змінюються в процесі вимірювань, а також можливість одночасного вимірювання поглинання і швидкості поширення звуку в широкому діапазоні частот, температур і т.д. [152,216,220,224,354,355].

Експериментальні дослідження коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку виконувалися за допомогою імпульсно-фазового методу на установках, створених д.ф.-м.н., проф. В.С. Сперкачем [356] на кафедрі молекулярної фізики КНУ імені Тараса Шевченка, та детально описаними в [357,358].

Для проведення досліджень в діапазоні частот від 1 до 150 МГц була використана установка для дослідження акустичних спектрів в області низьких частот, де використовувався імпульсний метод змінної відстані та резонансного збудження п'єзокристалів кварців [359].

Блок-схема установки зображена на рис.2.2. Принцип її роботи полягає в наступному: генератор імпульсів 1 одночасно запускає генератор синусоїдальних коливань 2, що працює в режимі очікування, розгортку осцилографа 12 та генератор проміжної частоти 13. Радіоімпульси з виходу генератора 2 надходять на п'єзокварцеву пластину 4, перетворюються в звукові імпульси, проходять через лінію затримки 5, досліджувану рідину 6 і через лінію затримки 7 потрапляють на приймальний п'єзокристал 8. Передавальний 4 і приймальний 8 п'єзокристали за допомогою тонкої плівки силіконового масла акустично з'єднуються з лініями затримки 5 і 7,

ВИГОТОВЛЕНИМИ З ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦУ.

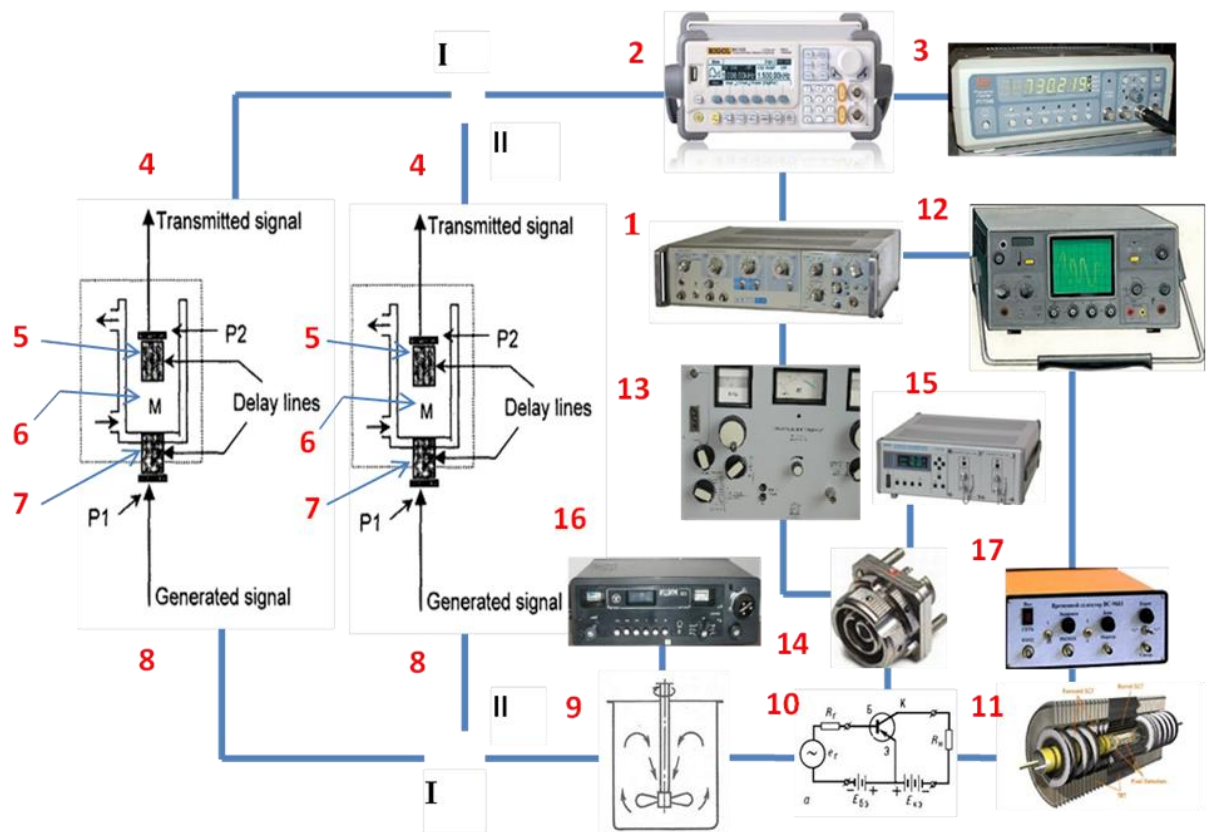


Рис. 2.2. Блок-схема установки для вимірювання поглинання і швидкості поширення звуку в діапазоні частот від 1 до 130 МГц

Тут: 1-генератор імпульсів; 2-генератор синусоїдальних коливань; 3-частотомір; 4,8-випромінюючий та прийомний п'єзокристали; 5,7-лінії затримки з плавненого кварцу; 6-акустична камера з досліджуваним об'єктом; 9-змішувач; 10-підсилювач проміжної частоти; 11-детектор; 12-осцилограф; 13-генератор проміжної частоти (ГПЧ); 14-атенюатор; 15-блок керування атенюатором; 16-гетеродин; 17-часовий селектор.

Лінії затримки використовуються для того, щоб уникнути складання імпульсів, які багато разів пройшли досліджувану рідину. Верхня частина перетворювача (лінія затримки, п'єзокристал) може пересуватись по вертикалі. Корпус акустичної камери оточений оболонкою, по якій циркулює

термостатуюча рідина для підтримки вибраної температури. Приймальна частина перетворювача разом з акустичною камерою закріплюється на трикутному столику, який дозволяє юстирувати паралельність торцевих поверхонь п'єзоперетворювачів в акустичній камері. Вимірювання переміщення верхнього перетворювача здійснювалося за допомогою індикатора переміщення (вимірювальна головка приладу ІЗВ-2).

Як відомо, суть будь-якого імпульсного методу вимірювання поглинання полягає в порівнянні амплітуд імпульсів, що пройшли в досліджуваній рідині різний акустичний шлях. Тому на вхід підсилювача 10 потрапляють радіоімпульси з генератора проміжної частоти 13, калібровані за амплітудою показниковим атенюатором 14. У випадку нерівності згаданих вище сигналів на виході диференційного підсилювача з'явиться напруга, яка подається на блок керування атенюатором 15 і після підсилення – на електродвигун, який переміщує плунжер зразкового атенюатора до вирівнювання сигналів. В момент рівності амплітуд обох сигналів електродвигун зупиниться. По шкалі атенюатора проводиться відлік A_1 . Таким чином, здійснюють вимір відношення напруг за допомогою електромеханічної системи спостереження, що прискорює і спрощує процес виміру. Для більш точного вимірювання відношення сигналів застосовується ручне балансування. Змінюючи відстань між п'єзокварцями, змінюємо амплітуду сигналу, що пройшов досліджуваний об'єкт. Порівнюючи з ним сигнал з ГПЧ, знайдемо A_2 , та різницю $\Delta A = |A_1 - A_2|$. Переміщення п'єзокварців $\Delta l = l_2 - l_1$ визначаються з допомогою вимірювальної головки приладу ІЗВ-2. Визначивши ΔA і Δl , обчислимо поглинання звуку за рівнянням

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{\Delta A}{20f^2 \Delta l l g e}, \quad (2.1)$$

де f - частота звуку.

При умові, що протяжність акустичного сигналу менша, ніж час проходження звуковою хвилею подвійної відстані між лініями затримки, в плоско паралельному шарі рідини виникає інтерференція, яка призводить до пульсації амплітуди імпульсу на екрані осцилографа, при зміні відстані Δl між затримками. При цьому виконується умова:

$$\Delta l = \frac{1}{2} \lambda n, \quad (2.2)$$

де n - число пульсацій, λ - довжина звукової хвилі.

Тоді швидкість звуку можна визначити із співвідношення:

$$c = \frac{2\Delta l}{n} f, \quad (2.3)$$

де Δl - відстань, що відповідає першому мінімуму (максимуму).

Установка для вимірювання поглинання і швидкості поширення звуку в діапазоні частот від 10 до 130 МГц працює по такому ж принципу. Замість низькочастотного генератора Г4-18А використовується високочастотний генератор Г4-44 і використовується інша акустична камера з іншими розмірами п'єзокристалів і лінією затримки.

Термостатування здійснювалося проточною водою, температура якої підтримувалася постійною при допомозі термостата U-10 з похибкою $0,1^\circ\text{C}$.

Проблеми молекулярної акустики вимагали розширення частотного діапазону акустичних досліджень в область більш високих частот.

Для вимірювання поглинання звуку в діапазоні частот від 300 до 3000 МГц використаний метод нерезонансного збудження монокристала ніобату літію, детально описаною в роботах [357,358].

Вимірювальна камера 8 виготовлена з хімічно не активного матеріалу витримує зміни температури від 278 до 353 К з забезпеченням чистоти досліджуваної рідини в процесі вимірювань. Об'єм досліджуваної рідини $\approx 1,5 \text{ см}^3$. Термостатування при температурах дослідження здійснювалось

термостатом типу U-10 з точністю $0,1^{\circ}\text{C}$.

Акустичний тракт установки змонтовано на базі металографічного мікроскопа. Один з акустичних перетворювачів закріплено на рухомій частині мікроскопа, а другий - на столику мікроскопа. Юстування основ ліній затримки на паралельність і співвісність здійснюється нахилом і переміщенням столика. Вимірювання відстані здійснювалось за допомогою вимірювальної головки 0.2 П з точністю 0.2 мкм.

2.3. Методи вимірювання коефіцієнта динамічної в'язкості та оцінювання похибок експерименту

Важливою величиною для фізичного експерименту є також коефіцієнт динамічної в'язкості рідин. Методи вимірювання в'язкості можна розділити на дві групи: методи, що базуються на розв'язку задач гідромеханіки про рух рідини, обмеженої твердими стінками, та методи, що ґрунтуються на теорії нестійкого стану рідини і зводяться до вимірювання параметрів коливальних процесів. До них відносяться методи вимірювання в'язкості за допомогою капілярного віскозиметра [360], метод Геплера, метод Стокса, методи використання вібраційних і ротаційних віскозиметрів та їхніх модифікацій [361,362].

У наш час найбільшого поширення отримав капілярний метод визначення коефіцієнта динамічної в'язкості, який і використовується в наших дослідженнях. Даний метод дає змогу вимірювати величину зсувної в'язкості як абсолютно, так і відносно. Абсолютний метод включає кілька досить складних операцій: вимірювання внутрішнього діаметра капіляра та вимірювання тиску. Тому ми використовували відносний метод.

Капілярні віскозиметри можуть бути різної конструкції. За розміщенням капіляра всі віскозиметри можна поділити на три групи: з горизонтальним, вертикальним і похилим капіляром.

Залежно від того, чим саме викликана поява різниці тисків на кінцях

капіляра, всі віскозиметри також діляться на дві групи: віскозиметри в яких різниця тисків створюється стовпом досліджуваної рідини, яка знаходиться в спеціальній посудині, і віскозиметри, в яких різниця тисків створюється від постійного джерела.

Частіше за інші використовується віскозиметр, у якому капіляр 1 розміщується вертикально, і різниця тисків створюється стовпом досліджуваної рідини в верхній посудині 2 (рис.2.3). Прилад представляє собою замкнену посудину, запаяну в скляну сорочку 3 з двома відводами 4. З допомогою резинових шлангів відводи 4 з'єднуються з термостатом. Термостатуєча рідина, яка поступає із термостата в сорочку віскозиметра, забезпечує необхідну постійну температуру під час проведення вимірювань.

Для вимірювання кінематичної в'язкості ν найбільш широко застосовується метод капілярного віскозиметра. Даний метод дає змогу вимірювати величину кінематичної в'язкості як абсолютним, так і відносним чином. Абсолютний метод включає кілька досить складних операцій: вимірювання внутрішнього діаметра капіляра та вимірювання тиску. Ми використовували відносний метод вимірювання ν .

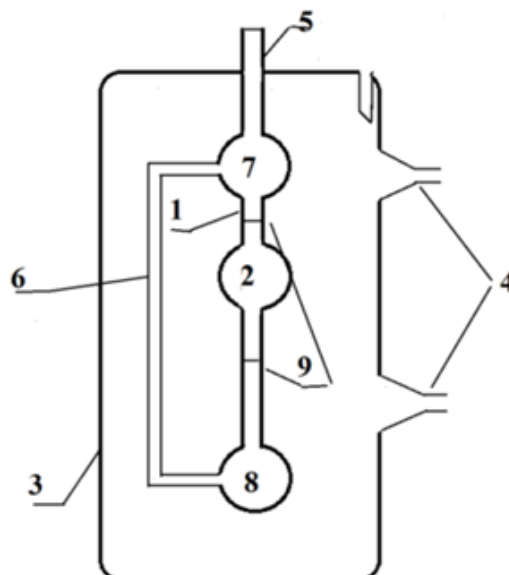


Рис. 2.3. Капілярний віскозиметр: 1 – капіляр; 2 – сфера, в якій різниця тисків створюється стовпом досліджуваної рідини; 3 – скляна сорочка; 4 – відводи, які з'єднуються з термостатом за допомогою резинових шлангів; 5 – патрубок; 6 – обвідна трубка; 7, 8 – сфери, по яким

перекачується досліджувана рідина; 9 – мітки спостереження

Після заповнення приладу профільованою досліджуваною рідиною патрубок 5 запаюється, і віскозиметр закріплюється на спеціальному штативі, який дозволяє обертати прилад в вертикальній площині. З поворотом приладу досліджувана рідина перекачується по обвідній трубці 6 з однієї сфери 7 в іншу 8. Далі до верхньої мітки 9 і навіть трохи вище її. Під тиском стовпа рідини, який утворився в сфері 2, рідина починає текти через капіляр.

Для вимірювання в'язкості капілярний віскозиметр перед цим градували бідистильованою водою. В'язкість дослідженої речовини визначають за формулою:

$$\nu = \frac{v_{\text{пр}} \tau}{\tau_{\text{пр}}} = c \tau, \quad (2.4)$$

де c - стала віскозиметра; $v_{\text{пр}}$ - в'язкість градуйованої речовини при температурі t_0 ; τ - час протікання досліджуваного об'єму рідини.

В'язкість визначають за часом протікання заданого об'єму рідини через капіляр. Час протікання вимірюють електронним секундоміром-таймером СТУ-300 з точністю 10^{-3} с. Термостатування здійснювалось при допомозі термостата U-10 з похибкою 0.1°C .

Похибку вимірювання в'язкості капілярним віскозиметром при сталій температурі можна обчислити за формулою (2.5).

Якщо час протікання рідини через капіляр визначають з точністю 0.1с, то відносна похибка вимірювання в'язкості приладу становить:

$$\varepsilon_{\text{пр}} \approx \frac{\Delta v}{v} \cdot 100\% \approx 1.0\% . \quad (2.5)$$

Якщо градування віскозиметра і вимірювання виконують при різній температурі, то відносна похибка, яку вносять як точність вимірювання

температури, становить $\left(\frac{\Delta T}{T}\right) \cdot 100\% = 0.04\%$, тобто сумарна похибка приладу становить 1.04%.

Для розрахунку випадкової похибки вимірювання в'язкості необхідно визначити значення коефіцієнта Ст'юдента при умові, що довірча ймовірність $\alpha = 0.95$; $n = 5$. Тоді довірчий інтервал для τ :

$$\Delta\tau_{\text{вип}} = t_{\alpha} \cdot \Delta S_{\tau} \quad (2.6)$$

У нашому випадку $t_{\alpha} = 2.78$; $\Delta S_{\tau} = 0.35\%$. Тоді випадкова похибка $\varepsilon_{\text{вип}}(\nu) = \left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right) \cdot 100\% \approx 0.1\%$. Врахувавши, що визначаємо час градуйованої і вимірювальної рідин, то сумарна похибка визначення в'язкості рідини каплярним віскозиметром становить:

$$\varepsilon_{\text{сум}} = \varepsilon_{\text{пр}} + \varepsilon_{\text{вип}} + \left(\frac{\Delta T}{T}\right) \cdot 100\% \approx 1.1\% \quad (2.7)$$

Також є такі методи, як метод обертового магнітного поля [363] та ультразвукові методи вимірювання в'язкості [364,365].

Частина дисертаційної роботи присвячена дослідженню особливостей аномалій динамічної в'язкості як добутку експериментально отриманих значень кінематичної в'язкості на відповідну величину густини.

2.4. Параметричне представлення рівняння стану

Згідно флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) і критерію Гінзбурга [41,42,49,168] область параметрів, $t_{\phi} \leq 10^{-2}$, $\Delta\rho_{\phi} \leq 10^{-1}$, визначає межі флуктуаційної області речовини. Визначимо тепер польову межу $\Delta\mu_{\phi} = \mu - \mu_{\text{к}} / \mu_{\text{к}}$ флуктуаційної області неоднорідного критичного

стану речовини. Для цього використовуємо експериментальні дані польової і температурної залежностей радіуса кореляції $R_c(h, t)$ у неоднорідному фреоні-113 [366,367]. Уздовж термодинамічних напрямків критичної ізохори і критичної ізотерми величина радіуса кореляції представлена у вигляді:

$$R_1(h = 0, t) = r_1 t^{-\nu}, r_1 = 3,5 \text{ \AA}, \nu = 0,636, \quad (2.8)$$

$$R_2(h, t = 0) = r_2 h^{-\xi}; r_2 = 1 \text{ \AA}, \xi = 0,405. \quad (2.9)$$

З (2.8) випливає, що на межі флуктуаційної області $t_\phi \leq 10^{-2}$ величина радіуса кореляції набуває величини $R_1(h = 0, t = 10^{-2}) \approx 40 \text{ \AA}$. Використовуючи це значення радіуса кореляції ($R_1 \approx 40 \text{ \AA}$), визначимо відповідно величину польової змінної $\Delta\mu_\phi$ флуктуаційної області. Виходячи з рівняння критичної ізотерми (2.9), в інтервалі висот $z = (0,1 \div 10)$ см, ($h = 10^{-6} \div 10^{-4}$, $\Delta\mu = 10^{-4} \div 10^{-2}$), величина радіуса кореляції змінюється в межах величин $R_c(h = 10^{-6} \div 10^{-4}) = (300 \div 40) \text{ \AA}$. У цьому випадку величина радіуса кореляції $R_c = 40 \text{ \AA}$ відповідає польовий межі флуктуаційної області $\Delta\mu_\phi = d\mu/dh \cdot h \leq 10^{-2}$.

У межах цієї флуктуаційної області сталість градієнта $d\mu/dh = \text{const}$ визначається особливостями висотної і температурної залежностей густини $\Delta\rho$ z, t у неоднорідному стані речовини з критичними параметрами.

У зв'язку з тим, що в усій області параметрів КТ представлення масштабних рівнянь $\Delta\rho$ $\Delta\mu, t$ в загальному вигляді відсутнє, для їхнього опису скористаємося рівняннями параметричного скейлінгу [368,369]. У цій моделі використовуються нові змінні: «радіальна» r , яка характеризує «відстань» до КТ, і «кутова» змінна θ . За допомогою цих змінних параметр

порядку (густини) речовини у всьому близькому околі КТ описується системою рівнянь [260,261]:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= ar^{\beta\delta} \theta (-\theta^2), \\ t &= r (-b^2 \theta^2), \\ \Delta\rho &= kr^\beta \theta, \\ \frac{d\rho}{d\mu} &= \frac{k}{a} r^{-\gamma} [1 + 2\gamma b^2 - 3\theta^2]^{-1}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

де

$$b^2 = \frac{\gamma - 2\beta}{\gamma - 2\beta} = (\delta - 3) / (\delta - 1) \frac{\gamma - 2\beta}{\gamma - 2\beta},$$

універсальна стала [245,370], пов'язана з критичними показниками ФТФП [209,222]; a і k – параметри параметричного скейлінгу, які залежать від індивідуальних характеристик речовини.

Графічне представлення параметричної системи рівнянь (2.10) показано на рис. 2.4.

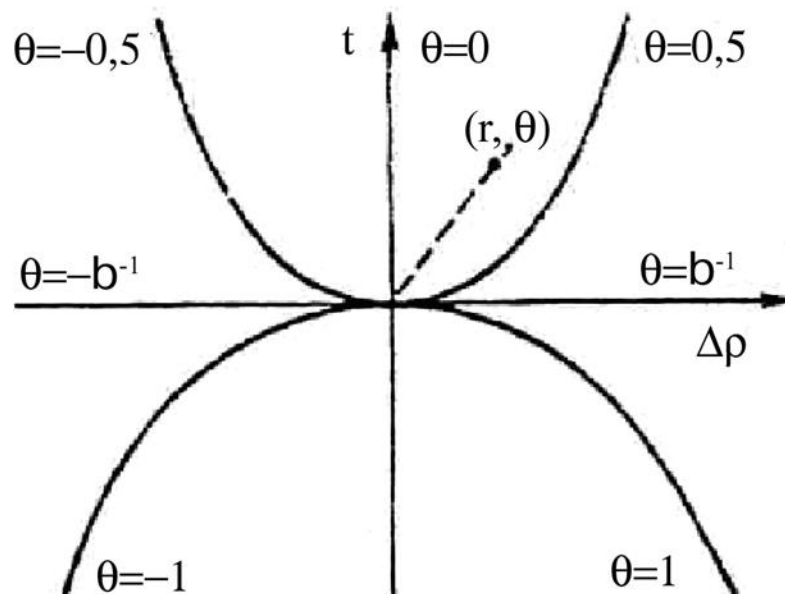


Рис. 2.4. Параметричне представлення рівнянь стану речовини поблизу КТ

Уздовж різних термодинамічних напрямків величина параметра θ набуває відповідно різних значень: уздовж напрямку критичної ізохорами $\theta=0$; уздовж критичної ізотерми $|\theta|=b^{-1}$; уздовж межі поділу фаз $|\theta|=1$.

Спочатку, для неоднорідних систем у полі гравітації Землі виразимо параметри θ , r параметричного скейлінгу (2.10) [78,79,110,126] через термодинамічні параметри КФ $\Delta\mu$, $\Delta\rho$, t : $\theta(\Delta\mu, t)$, $r(\Delta\mu, t)$: $\theta(\Delta\rho, t)$, $r(\Delta\rho, t)$. При знаходженні виду цих параметрів θ , r для конкретного речовини, H_2O з критичними параметрами, необхідно скористатися значеннями параметрів $a(Z_k)=26,5$ та $k(Z_k)=1,54$, розрахунки яких наведено у наших роботах [78,79,110,126][77,371], як функції критичного фактору стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / RT_k = 0,229$. Окрім того, для знаходження параметра $b=1,39$ (2.10) були використані величини критичних показників: $\beta=0,338$, $\gamma=1,231$, $\delta=4,63$, отримані феноменологічно у власних роботах [84,128], про що детально йтиметься згодом. Використовуючи ці значення параметра, k та b , на основі (2.10) були побудовані тривимірні поверхні параметрів $\theta(\Delta\mu, t)$, $\theta(\Delta\rho, t)$, $r(\Delta\mu, t)$, $r(\Delta\rho, t)$ у флуктуаційній критичній області параметрів $\Delta\mu_0 \leq 10^{-2}$, $t_0 \leq 10^{-2}$, $\Delta\rho_0 \leq 10^{-1}$.

Вид цих поверхонь для H_2O показаний на рис.2.5-2.8.

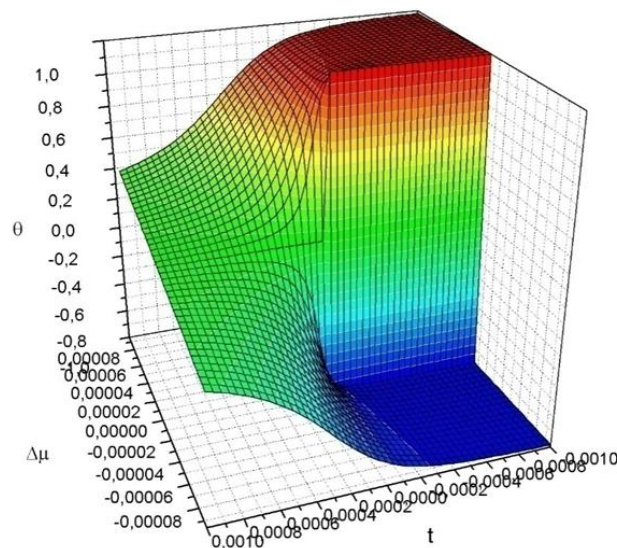


Рис. 2.5. Польова і температурна залежність параметра $\theta(\Delta\mu, t)$ рівняння (2.10) для H_2O [78]

На наступному етапі дослідження вид поверхонь θ, r (рис.2.5-2.8) був використаний для побудови тримірної поверхні густини $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$ H_2O у флуктуаційній області параметрів $\Delta\mu \leq 10^{-2}$ і $t \leq 10^{-2}$. Ця поверхня представлена на рис.2.9.

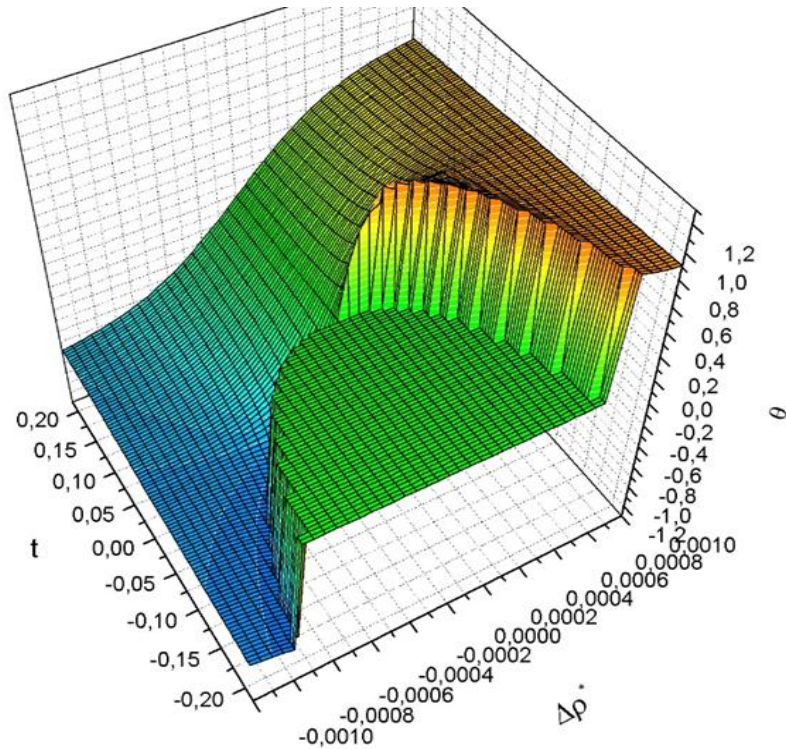


Рис. 2.6. Залежність величини параметра $\theta(\Delta\rho, t)$ (2.10) для H_2O [78]

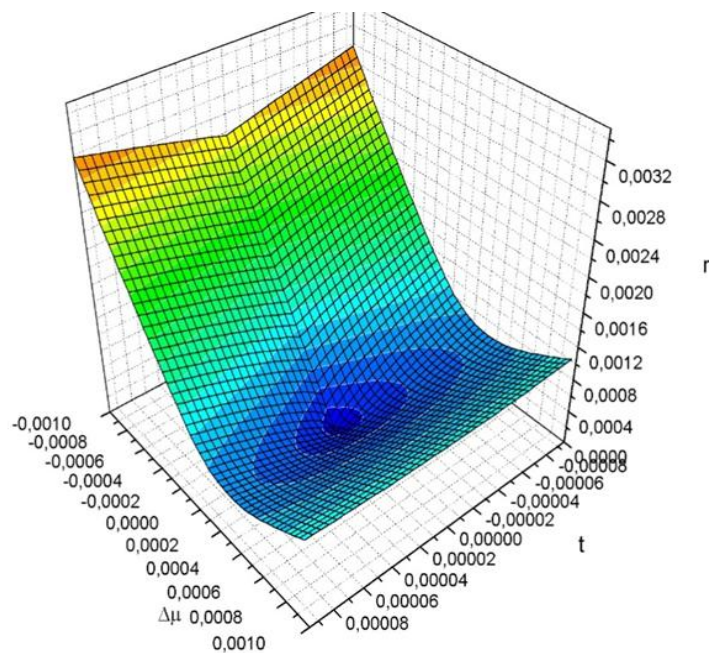


Рис. 2.7. Польова і температурна залежності параметра $r(\Delta\mu, t)$ для H_2O [78]

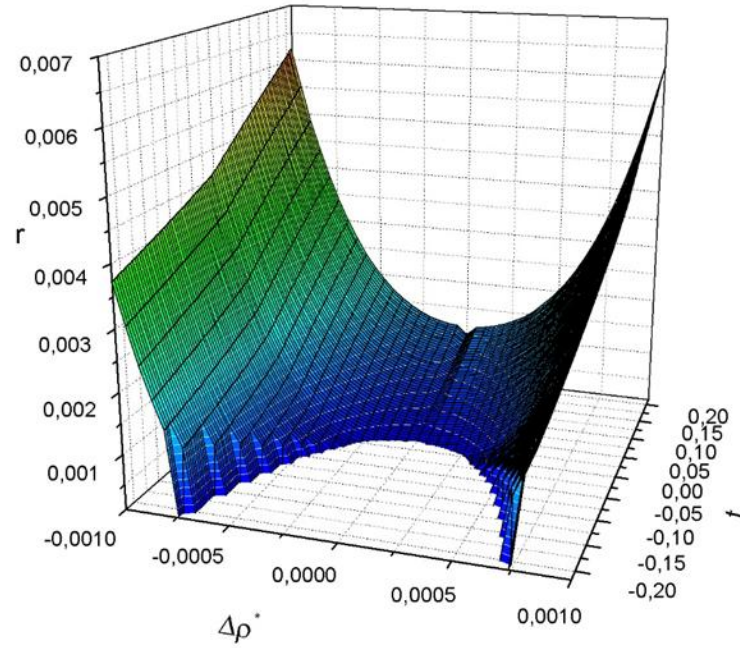


Рис. 2.8. Залежність величини параметра $\gamma(\Delta\rho, t)$ для H_2O [78]

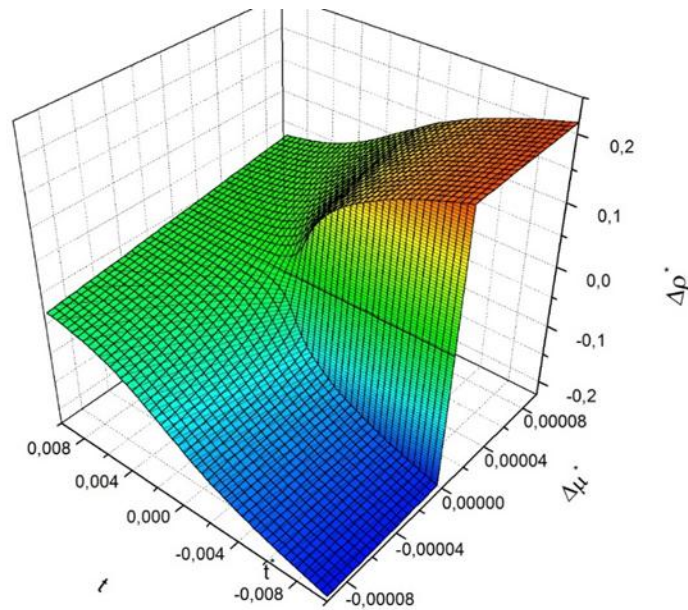


Рис. 2.9. Тривимірна поверхня $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$ H_2O у флуктуаційній області параметрів $\Delta\mu$ і t [78]

Вид поверхні $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$ охоплює область температур як надкритичних ($t > 0$), так і докритичних ($t < 0$). На цих зображеннях представлена область

кривої співіснування рідина-пара для H_2O і вплив полів $\Delta\mu > 0$ и $\Delta\mu < 0$ на поведінку густини речовини при температурах $t > 0$ та $t < 0$.

Для перевірки масштабної інваріантності рівнянь параметричного скейлінга (2.10) і виду тривимірної поверхні $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$ були побудовані масштабні функції рівняння $\frac{\Delta\rho}{t^\beta} = f_1 \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}}$ для H_2O в області температур $t > 0$ і $t < 0$. Вид цих масштабних функцій показаний на рис. 2.10.

Дані наведені на рис.2.10 демонструють, що перехід до масштабних змінних $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right|$ та $\left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ трансформує тримірну поверхню $\Delta\rho, \Delta\mu, t$ (рис. 2.9) в єдину лінію $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1(x)$ як функцію масштабного аргументу $x = \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ (рис. 2.10).

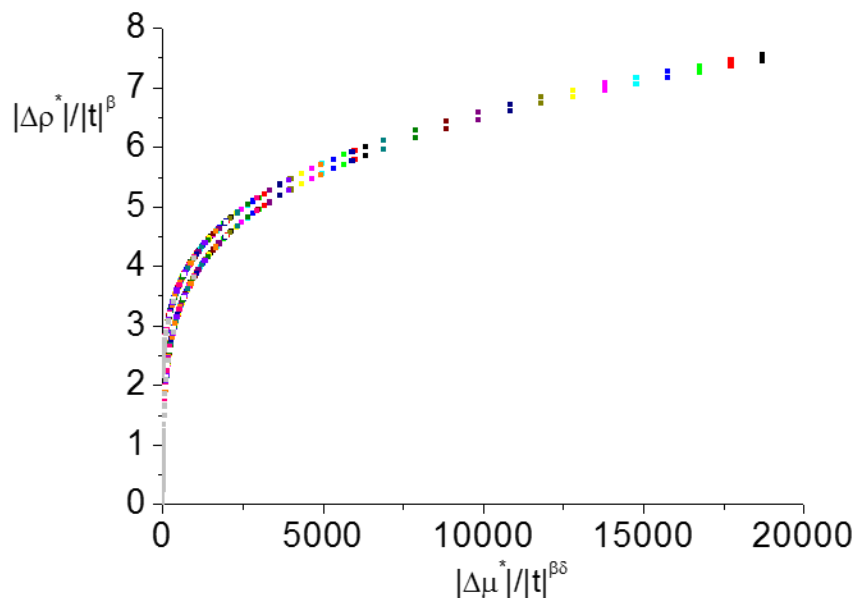


Рис. 2.10. Вид масштабної функції КФ H_2O $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ в області $t > 0$ й $t < 0$ [78]

Виходячи з виду поверхні $\Delta\rho, \Delta\mu, t$, був перевірений аналітичний вид масштабних функцій $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f(x)$ при малих масштабних параметрах $x =$

$\left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right| \ll 1$ в області температур ($t < 0$) й ($t > 0$). Згідно ФТФП [36,39,40,58,63], вид функції $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f(x)$ представляється у вигляді рядів: уздовж термодинамічного напрямку межі поділу фаз ($t < 0$):

$$f_1\left(\frac{h}{t^{\beta\delta}}\right) = \sum_0^{\infty} b_n x^n = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2 + \dots, \quad (2.11);$$

уздовж напрямку критичної ізохори ($t > 0$):

$$f_2\left(\frac{h}{t^{\beta\delta}}\right) = \sum_0^{\infty} a_n x^{2n+1} = a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^3 + \dots. \quad (2.12)$$

Для перевірки виду асимптотик (2.11) і (2.12) на основі виду тримірної поверхні $\Delta\rho, \Delta\mu, t$ (рис. 2.9), відповідні асимптотики показані на рис. 2.11. Уздовж термодинамічного напрямку розділу фаз ($t < 0$) вони представлені як:

$$f_1\left(\frac{h}{t^{\beta\delta}}\right) = 2,17 + 0,013 \cdot x + 8 \cdot 10^{-5} \cdot x^2, \quad (2.13)$$

уздовж напрямку критичної ізохори ($t > 0$):

$$f_2\left(\frac{h}{t^{\beta\delta}}\right) = 0,059 \cdot x + 3,1 \cdot 10^{-5} \cdot x^3. \quad (2.14)$$

Як бачимо, представлені результати (2.13), (2.14) узгоджуються з відповідними асимптотичними розкладами (2.11), (2.12) ФТФП. Перший член розкладу (2.13) дорівнює амплітуді $V_0=2,14$ кривої співіснування H_2O з критичними параметрами. Перший член розкладання (2.14) дорівнює амплітуді стисливості критичної H_2O вздовж напрямку критичної ізохори $\Gamma_0=0,059$.

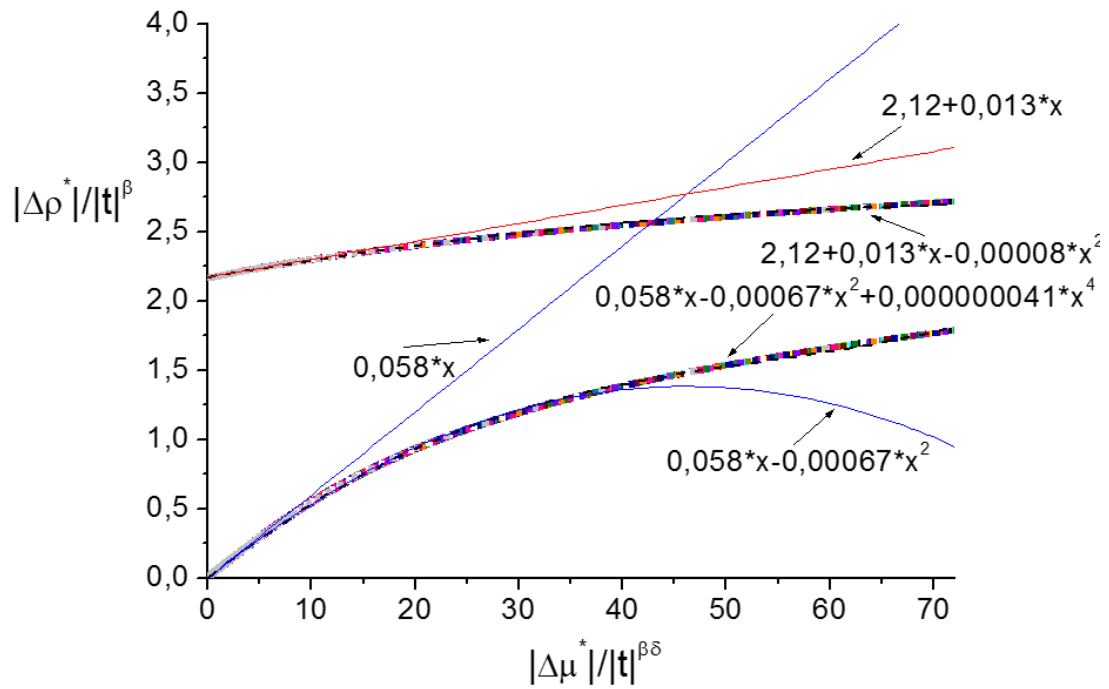


Рис. 2.11. Вид масштабних функцій $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ при малих значеннях масштабних аргументів $\left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right| \ll 1$ уздовж термодинамічних напрямків межі поділу фаз ($t < 0$) та критичної ізохори ($t > 0$) [78]

Виходячи з виду тривимірної поверхні $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$ (рис.2.9), знайдений вид перетинів цієї поверхні $\Delta\rho(\Delta\mu)$ при $t = \text{const}$ й $\Delta\rho(t)$ при $\Delta\mu = \text{const}$ для температур вище ($t > 0$) і нижче ($t < 0$) критичної. Ці результати представлені на рис. 2.12-2.14.

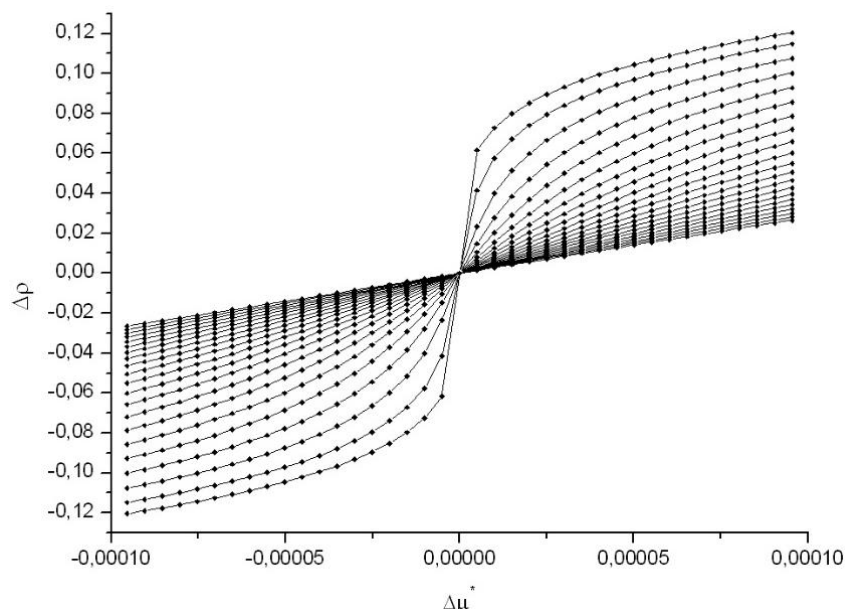


Рис. 2.12. Польові залежності густини H_2O $\Delta\rho(\Delta\mu)$ в області критичних температур $t \leq 10^{-3} > 0$ [78]

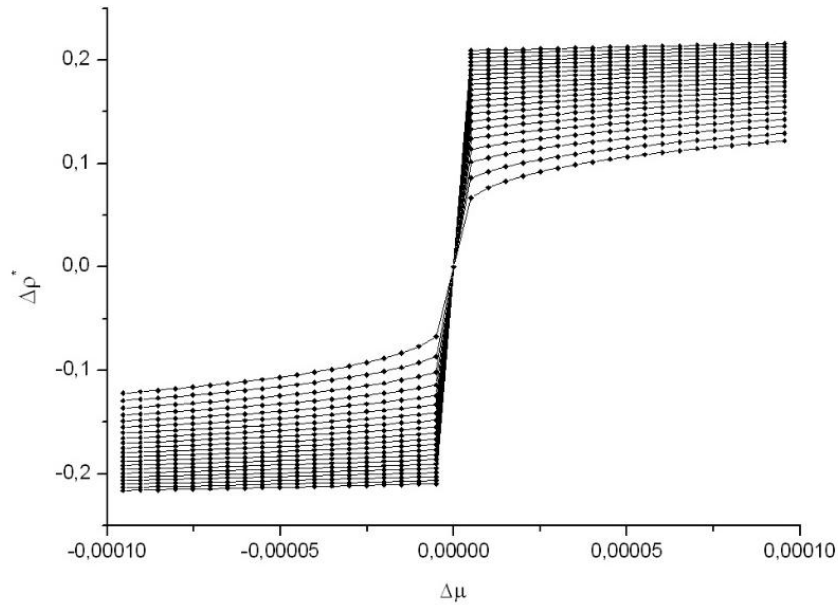


Рис. 2.13. Полюві залежності густини H_2O $\Delta\rho(\Delta\mu)$ в області до критичних температур $t < 0$ ($|t| \leq 10^{-3}$) [78]

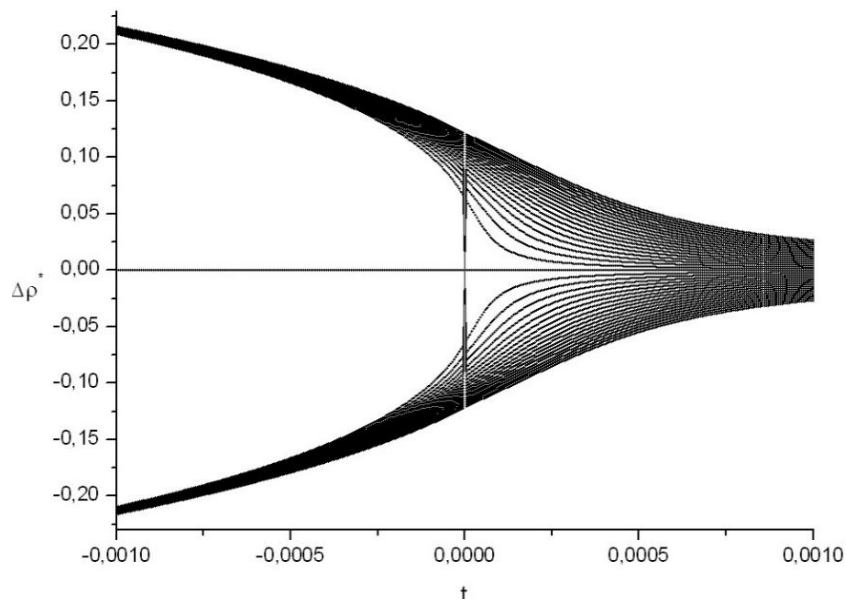


Рис. 2.14. Температурні залежності густини H_2O $\Delta\rho(t)$ в області температур $t > 0$ і $t < 0$ ($|t| \leq 10^{-3}$) при різних постійних полях $|\Delta\mu| \leq 10^{-3}$ [78]

Порівняємо тепер вид цих польових і температурних залежностей густини критичного стану речовини $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$ (рис. 2.12-2.14) з експериментальними даними гравітаційного ефекту: висотними і температурними залежностями густини $\Delta\rho(z, t)$ бензолу в околі критичної точки. Ці дані, отримані рефрактометричним методом Теплера [266], наведені на рис. 2.15, 2.16.

Як видно з аналізу даних наведених на рис. 2.12-2.16, вид залежностей $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$, отриманих на основі параметричних рівнянь (2.10) (рис. 2.12-2.14), повністю відповідає експериментальним даним гравітаційного ефекту $\Delta\rho(z, t)$ (рис. 2.15, 2.16), що переконливо підтверджують результати рефрактометричних, нейтронних досліджень та комп'ютерного моделювання [266,372,373].

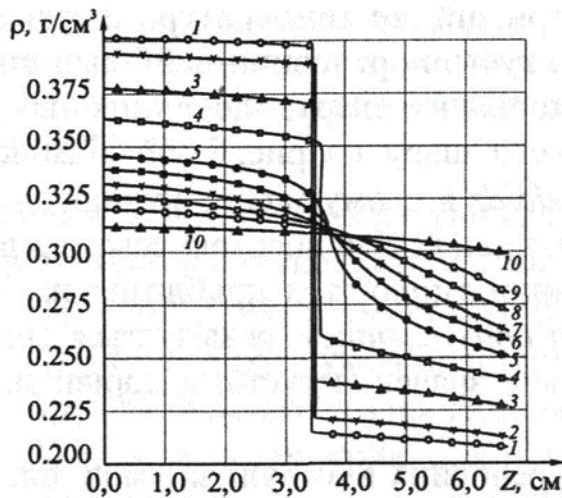


Рис. 2.15. Розподіл по висоті камери $\rho(z)$ для бензолу при різних температурах $t < 0$ та $t > 0$ ($|t| \geq 10^{-3}$) [266]

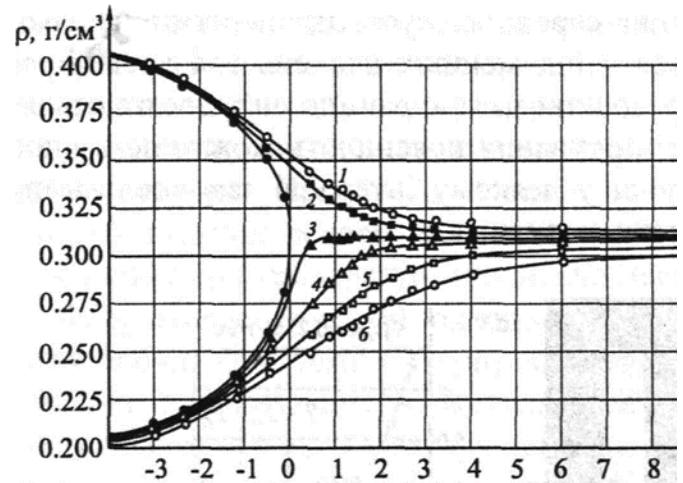


Рис. 2.16. Температурні залежності густини бензолу на різних висотах $z=(0 \div 3)$ см системи при температурах $T > T_k$ та $T < T_k$ [266]

Представлені дані були використані для перевірки висновку про сталість градієнта $d\mu/dh = \text{const}$ у критичному стані речовини під дією поля гравітації Землі. Для цього необхідно зіставити між собою вид тримірних поверхонь $\Delta\rho(\Delta\mu, t)$ та $\Delta\rho(z, t)$ і масштабні функції однорідного критичного флюїду з неоднорідним в полі гравітації Землі. З цією метою на основі параметричних рівнянь стану речовини (2.10) була розрахована масштабна функція $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ однорідного бензолу. Для цього були використані його параметри $a(Z_k)=23,9$ та $k(Z_k)=1,39$, знайдені раніше у роботі [77]. Вид цієї залежності показаний на рис. 2.17.

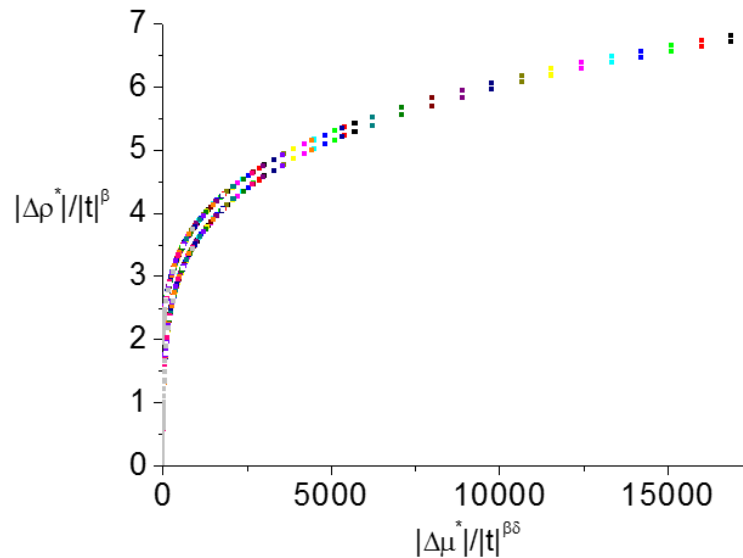


Рис. 2.17. Вид масштабної функції бензолу $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ в області $t > 0$ і $t < 0$

На наступному етапі, використовуючи експериментальні дані висотної залежності густини бензолу (рис. 2.15, 2.16), була побудована масштабна функція цієї неоднорідної речовини, представлена на рис. 2.18.

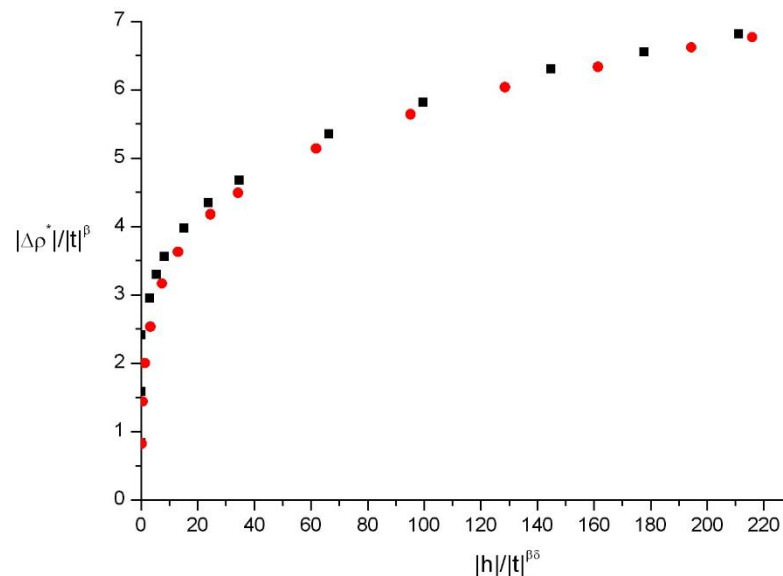


Рис. 2.18. Вид масштабної функції рівняння гравітаційного ефекту

$$\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{h}{t^{\beta\delta}} \right| \text{ в бензолі в області } t > 0 \text{ й } t < 0$$

Співставлення цих даних демонструє, що одним і тим самим значенням масштабних функцій $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ (рис. 2.17) і $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_2 \left| \frac{h}{t^{\beta\delta}} \right|$ (рис. 2.18), відповідають різні значення масштабних параметрів $\left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ та

$\frac{h}{t^{\beta\delta}}$. Причому, у всьому діапазоні зміни масштабної функції $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right|$, відношення масштабних аргументів $\left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right| \cdot \left| \frac{h}{t^{\beta\delta}} \right|^{-1} = \left| \frac{\Delta\mu}{h} \right|$ є постійною величиною $\left| \frac{\Delta\mu}{h} \right| = 10^2 = \text{const}$. З постійності цього відношення випливає висновок, що градієнт неоднорідного поля в неоднорідному КФ є постійною величиною. Відповідно ФТФП [39,42,53,168], отриманий результат є наслідком масштабної інваріантності рівнянь флуктуаційної теорії фазових переходів $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ і масштабних рівнянь гравітаційного ефекту $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_2 \frac{h}{t^{\beta\delta}}$.

Результати наданих вище досліджень дозволяють зробити такі висновки [78,79,110,126]. Для аргументації отриманого результату на підставі параметричного рівняння стану речовини вперше були побудовані тривимірні поверхні його параметрів $\theta(\Delta\mu, t)$, $r(\Delta\mu, t)$, $\theta(\Delta\rho, t)$, $r(\Delta\rho, t)$.

Ці поверхні були використані для знаходження тривимірних поверхонь густини H_2O , бензолу та усіх їхніх перетинів у флуктуаційній області параметрів $\Delta\mu_\phi \leq 10^{-2}$, $t_\phi \leq 10^{-2}$, $\Delta\rho_\phi \leq 10^{-1}$.

На підставі виду цієї тривимірної поверхні побудовані масштабні функції критичного H_2O та бензолу $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ [78,79,110,126].

Вид масштабної функції однорідного бензолу був співставлений із аналогічною масштабною функцією гравітаційного ефекту $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_2 \left| \frac{h}{t^{\beta\delta}} \right|$, отриманою при аналізі експериментальних даних гравітаційного ефекту в неоднорідному бензолі [266,372,373].

Зіставлення виду цих масштабних функцій демонструє, що у всій флуктуаційній області параметрів $\Delta\mu_\phi, t_\phi, \Delta\rho_\phi$ градієнт хімічного потенціалу неоднорідного критичного стану речовини є постійною величиною. Для

пояснення цього результату на підставі ФТФП зроблено висновок, що постійність градієнта хімічного потенціалу у неоднорідному критичному флюїді пов'язано з масштабною інваріантністю рівнянь ФТФП $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_1 \left| \frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}} \right|$ та масштабних рівнянь гравітаційного ефекту $\left| \frac{\Delta\rho}{t^\beta} \right| = f_2 h / t^{\beta\delta}$ [60,374–378].

Розрахунки амплітуд параметричного рівняння стану поблизу критичної точки

На наступному етапі, виходячи з експериментальних даних P , V , T вимірювань [379–382] знайдено взаємозв'язок амплітуд Γ_0 , D_0 , B_0 рівняння:

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \Gamma_0 \Delta\mu \cdot t^{-\gamma}, \\ \Delta\rho &= D_0 \Delta\mu^{\frac{1}{\delta}}, \\ \Delta\rho &= B_0 \Delta|t|^\beta. \end{aligned} \tag{2.15}$$

з амплітудами a та k рівняння параметричного скейлінгу (2.10) [369,383,384] уздовж граничних критичних термодинамічних напрямків відповідно: критичної ізохори, критичної ізотерми, межі поділу фаз.

З цією метою для усіх аналізованих речовин використані в (2.15) значення критичних показників $\gamma=1,23\pm 0,005$; $\beta=0,338\pm 0,003$; $\delta=4,63\pm 0,01$ [80,84] й величина параметра $b^2=1,39\pm 0,01$. При цьому використані також величини параметра θ [260,261] рівняння вздовж напрямлень: критичної ізохори – $\theta=0$; критичної ізотерми – $\theta=b^{-1}$; межі розділу фаз – $|\theta|=1$.

Отримані результати продемонстровано в таблиці 2.2 [77,79].

Таблиця 2.2

Коефіцієнти параметричного рівняння стану

Речовина	Z_k	$Z_k^* = \frac{0,5 - Z_k}{0,5}$	B_0	D_0	Γ_0	a	k
Метанол	0,224	0,552	2,16	0,89	0,059	27,1	1,57
Вода	0,229	0,542	2,12	0,88	0,059	26,5	1,54
Гептан	0,263	0,474	1,93	0,77	0,058	24,1	1,41
Бензол	0,271	0,458	1,91	0,77	0,057	23,9	1,39
CO ₂	0,274	0,452	1,87	0,77	0,056	23,4	1,36
Етан	0,285	0,430	1,78	0,76	0,054	22,4	1,30
Ксенон	0,288	0,424	1,78	0,64	0,058	22,3	1,30
Аргон	0,291	0,418	1,77	0,64	0,057	22,1	1,28
Кисень	0,292	0,416	1,77	0,64	0,054	22,0	1,28

Враховуючи практичні однакові значення амплітуд стисливості $\Gamma_0(Z_k)$ для усіх аналізованих речовин (табл. 2.2), знаходимо величину відношення амплітуд параметричного скейлінгу (2.10):

$$\Gamma_0 = \frac{k(Z_k)}{a(Z_k)} = 0,055 \pm 0,005 \approx const \quad (2.16)$$

Із співвідношень (2.10) и (2.15) також випливає лінійна залежність амплітуд $a(Z_k)$ та $k(Z_k)$ від фактору відносної стисливості речовини

$$Z_k^* = \frac{0,5 - Z_k}{0,5} :$$

$$k(Z_k) = b^2 - 1^\beta B_0 Z_k = 0,727 B_0 (Z_k) = 2,86 \cdot Z_k^* \quad (2.17)$$

$$a(Z_k) = 12,5B_0(Z_k) = 49,2Z_k^*.$$

На підставі (2.15) й (2.17) визначений також зв'язок амплітуд $D_0(Z_k)$ із амплітудами $a(Z_k)$ й $k(Z_k)$ параметричного рівняння стану речовини (2.10):

$$D_0(Z_k) = \left[(\delta-1) \left(-b^{-2} \right) \right] \frac{k(Z_k)}{[a(Z_k)]^{\frac{1}{\delta}}}. \quad (2.18)$$

Підстановкою (2.18) й (2.17) в (2.10) знайдено залежність критичної амплітуди $D_0(Z_k)$ від фактору стисливості речовини Z_k^* :

$$D_0(Z_k^*) = 0,427 \left[B_0(Z_k) \right]^{\frac{\delta-1}{\delta}} = 1,25(Z_k^*)^{\frac{\delta-1}{\delta}}. \quad (2.19)$$

Як бачимо з (2.19), амплітуда критичної ізотерми $D_0(Z_k)$ є ступеневою функцією амплітуди $B_0(Z_k)$ й фактору відносної стисливості речовини Z_k^* .

З (2.16)-(2.19) випливає прямий лінійний зв'язок амплітуд $k(Z_k)$ та $a(Z_k)$ з фактором відносної стисливості речовини $Z_k^* = (0,5 - Z_k) / 0,5$. Як видно з (2.19) амплітуда критичної ізотерми $D_0(Z_k)$ являється ступеневою функцією амплітуди $B_0(Z_k)$ та фактору відносної стисливості речовини Z_k^* :

$$D_0(Z_k^*) \sim (Z_k^*)^{\frac{\delta-1}{\delta}}.$$

Таким чином, на основі проведених досліджень знайдено числові значення амплітуд рівняння стану (табл. 2.2) $B_0(Z_k)$, $\Gamma_0(Z_k)$, $D_0(Z_k)$ і параметричного рівняння стану (2.10) $a(Z_k^*)$ та $k(Z_k^*)$ [103,109,112,113,122], що виражені через фактор стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$ широкого класу діелектричних рідин, які належать до класу універсальності 3-мірної моделі Ізінга.

Ці дані подані у таблиці 2.2. У роботі [385] показано також, що амплітуда $B_0(Z_k)$ набуває нульове значення при факторі стисливості $Z_k=0,5$. Виходячи із цього результату величина амплітуди $B_0(Z_k)$ була виражена простим лінійним співвідношенням [77,79]:

$$B_0(Z_k^*) = 3,935Z_k^*. \quad (2.20)$$

Необхідно відзначити, що похибка визначення величин амплітуд $D_0(Z_k)$, критичної ізотерми (2.19) значно перевищують похибки визначення амплітуд $B_0(Z_k)$ рівняння кривої співіснування рідина-пара (2.20).

Це пов'язано зі значними складнощами проведення *PVT*-вимірів $\Delta\rho(\Delta P)$ в близькому колі КТ в області параметрів $\Delta P = \frac{P - P_k}{P_k} < 10^{-3}$, $\Delta\rho < 10^{-2}$, $t < 10^{-4} \div 10^{-5}$. Тому таких експериментальних досліджень польових залежностей $\Delta\rho(\Delta P)$ поблизу критичної температури речовини значно менше, ніж температурних досліджень рівняння кривої співіснування рідина-газ $\Delta\rho(t)$. Аналіз існуючих експериментальних даних *PVT*-вимірювань в близькому колі КТ демонструє, що при використанні в цих дослідженнях різноманітних значень критичних показників $\delta = 4,2 \div 5$ для різноманітних рідин реальна похибка визначення амплітуди $D_0(Z_k)$ складає величину порядку $(5 \div 10)\%$. Такою самою реальною похибкою характеризується й величина амплітуди $\Gamma_0(Z_k)$ стисливості речовини (2.16) при використанні різноманітних значень критичного показника ($\gamma = 1,1 \div 1,3$).

Зв'язок амплітуд розширеного рівняння критичного стану речовини з фактором стисливості речовини

Залежності величин амплітуд $B_0(Z_k)$, $\Gamma_0(Z_k)$, $D_0(Z_k)$ рівнянь (2.15)-(2.20) від фактору стисливості Z_k , показані на рис. 2.19-2.21.

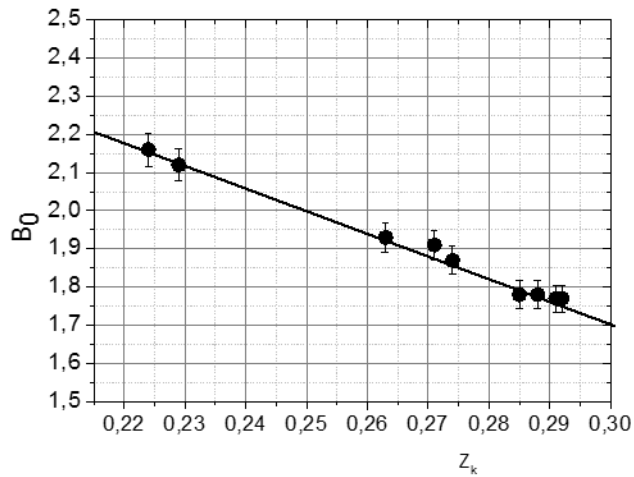


Рис. 2.19. Залежність амплітуди B_0 рівняння кривої співіснування (2.20) від критичного фактору стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / RT_k$ [77]

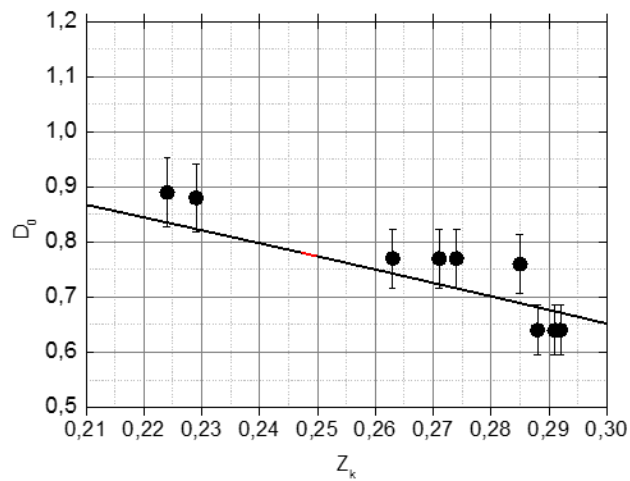


Рис. 2.20. Залежність амплітуди D_0 рівняння стану (2.19) від фактору стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / RT_k$ [77]

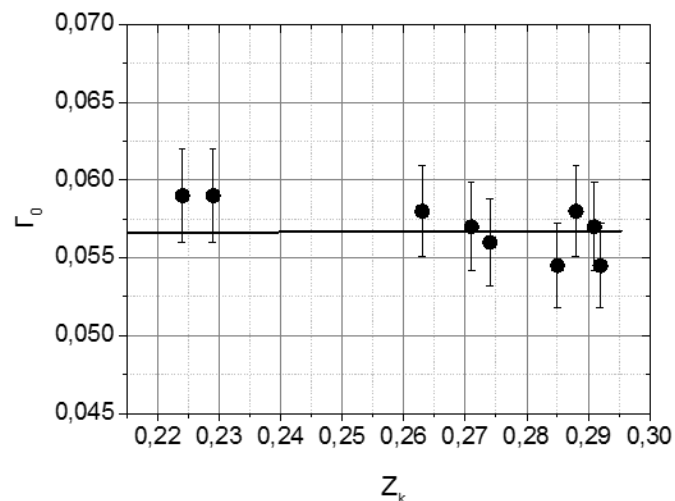


Рис. 2.21. Залежність амплітуди Γ_0 рівняння стану (2.15) від фактору стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / RT_k$. [77]

Як бачимо аналіз даних, наведених на рис. 2.21, за аналогією з лінійною поведінкою $B_0(Z_k)$ (рис. 2.19), в межах вказаних похибок залежність величин $D_0(Z_k)$ також можна визнати близькою до лінійної. У той же час із рис. 2.21 виходить, що у межах похибок експерименту амплітуда стисливості $\Gamma_0(Z_k)$ (2.15) практично не залежить від фактору Z_k . Тобто можна вважати, що амплітуда Γ_0 практично залишається постійною величиною при усіх значеннях Z_k .

Зв'язок з амплітудами a та k рівняння (2.17) параметричного скейлінгу показано на рис. 2.22, 2.23 та у таблиці 2.2.

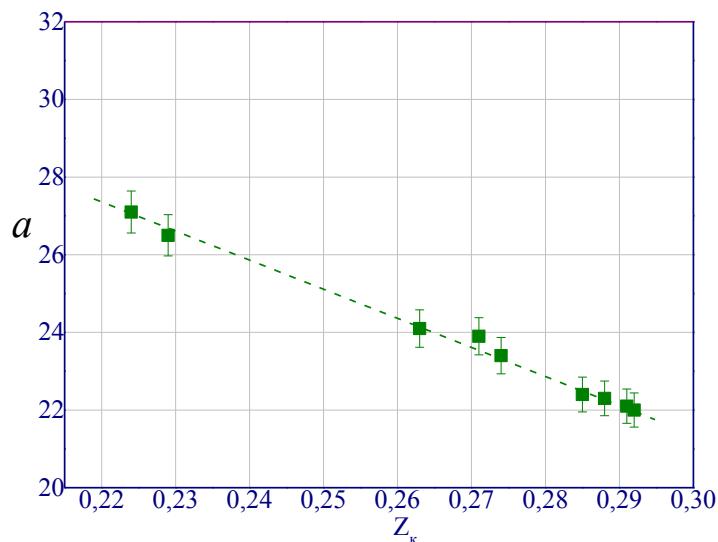


Рис. 2.22. Залежність амплітуди a рівняння (2.10) від критичного фактору стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$ [77]

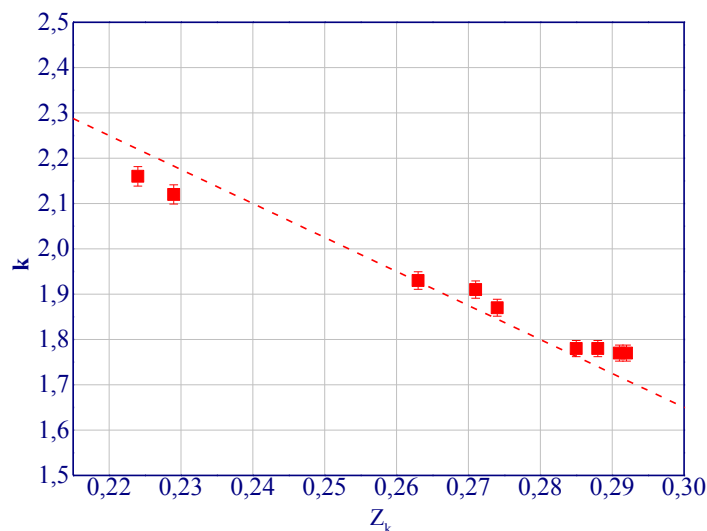


Рис. 2.23. Залежність амплітуди k рівняння (2.10) від фактору стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$ [77]

З огляду на (2.10) очевидно впливає прямий лінійний зв'язок амплітуди $k(Z_k)$ з фактором відносної стисливості речовини Z_k^* . З (2.13) також виходить, що відношення амплітуд $k(Z_k)/B_0(Z_k) = b^2 - 1^\beta = 0,727$ є універсальною сталою, яка залежить тільки від величин критичних показників ФТФП.

Отримані взаємозв'язки (2.16)-(2.20) амплітуд Γ_0 , D_0 , V_0 (2.15) з амплітудами a та k рівнянь (2.10) повністю узгоджуються з відомим співвідношенням параметричного скейлінгу [369,383,384,386]:

$$\frac{\Gamma_0 B_0^{\delta-1}}{D_0^\delta} = \frac{b^{\delta-3}}{(b^2 - 1)^{\gamma-1}} = 1,63. \quad (2.21)$$

Проведені розрахунки дозволяють визначити такі важливі характеристики критичного флюїду як температурні й польові залежності радіуса кореляції $R_c(\Delta\mu, t) = \left(A^{-1} \frac{d\rho}{d\mu} \right)^{\frac{1}{2-\eta}}$ і флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу $F_\phi = C_0 \cdot R_c^{-3} \Delta\mu, t$, ($C_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3$) [1, 2] у всій флуктуаційній області поблизу КТ.

2.4. Феноменологічний метод визначення універсальних критичних показників

Відомо, що в околі критичної точки розшарування, чи змішування, яка характеризується критичною температурою розшарування $T_{кр}$, та критичною концентрацією $x_{кр}$ бінарні розчини демонструють універсальну поведінку, яку згідно ФТФП [206,208,209,387,388] можна описати степеневими законами з відповідними критичними показниками [146,147] та у табл. 2.3.

Таблиця 2.3.

Критичні показники ФТФП та їхні визначення

<i>Критичні показники ФТФП</i>	<i>Позначення</i>	<i>Визначення</i>	<i>Умови визначення</i>
<i>Температурної залежності радіуса кореляції</i>	ν	$R_c = r_1 \cdot t ^{-\nu}$	Уздовж критичної ізохори $ \Delta\rho =0, \Delta\mu =0$
<i>Температурної залежності ізотермічної стисливості</i>	γ	$\beta_T = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\mu}\right)_T = \Gamma_0 \cdot t ^{-\gamma}$	
<i>Температурної залежності ізохорної теплоємності</i>	α_t	$C_v(t) = A_1 \cdot t ^{-\alpha_t}$	
<i>Польової залежності радіуса кореляції</i>	ξ	$R_c = r_2 \cdot \Delta\mu ^{-\xi}$	Критичної ізотерми $t=0$
<i>Рівняння критичної ізотерми</i>	δ	$\Delta\rho = D_0 \cdot \Delta\mu ^{1/\delta}$	
<i>Польової залежності ізохорної теплоємності</i>	α_μ	$C_v = A_2 \cdot \Delta\mu ^{-\alpha_\mu}$	
<i>Рівняння кривої співіснування</i>	β	$\Delta\rho = B_0 \cdot t ^\beta$	Межі поділу фаз $(t<0)$
<i>Кореляційної функції</i>	η	$G(r) \sim r^{\eta-1}$	$(t>0)$
<i>Температурної залежності динамічної в'язкості</i>	x_η	$\eta_s = \eta_{s0} t ^{-x_\eta}$	Уздовж критичної ізоконцентрати
<i>Динамічний критичний показник</i>	z	$\alpha \cdot f^2 \sim \eta_v \sim R_c^z \sim t^{-z\nu}$	Уздовж критичної ізоконцентрати

Усі рівняння стану виражені через безрозмірні змінні, що визначають ступінь віддалення величини від її критичного значення: $\left(\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\right)$ – густини від критичної (ρ_c), $\left(\Delta\mu = \frac{\mu - \mu_c}{\mu_c}\right)$ – хімічного потенціалу. В формулах: $r_1, r_2, D_0, B_0, \Gamma_0, A_1, A_2$ – амплітуди рівнянь стану речовини вздовж різних термодинамічних напрямків. Величини критичних амплітуд та критичні показники рівнянь критичного стану речовини можуть бути взаємопов'язані. На відміну від критичних показників, які носять універсальний характер, величини амплітуд залежать від природи речовини. Тобто, для різних речовин одного класу універсальності, амплітуди різні. Тому, спочатку необхідно розраховувати величини критичних показників. Тобто величини критичних показників необхідно визначати незалежно від амплітуд. Розглянемо, як можна це зробили [84]. Спочатку проаналізуємо існуючі в літературі значення критичних показників ФТФП.

Для аналізу результатів експериментальних досліджень різного класу рідин використовують рівняння стану як поблизу, так і в широкому околі критичної точки. В цих рівняннях стану використовуються величини критичних показників, отримані відомими фундаментальними методами [45,145,370,389–391]: ϵ -розклад, ренормгрупових перетворень (РГ), сумування рядів. Їхні значення наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Величини критичних показників, отриманих на основі різних теоретичних підходів

Критичні показники ФТФП	Метод Новікова	ϵ^2 - розклад	Ренормгруповий метод	Сумування рядів	Феноменологічний метод	Експериментальні дані
ν	2/3	0.630	$\nu = \frac{\gamma}{2-\xi} =$	0.638	0,636	0.62÷0.64

			<u>=0.630</u>			
ξ	2/5	0.402	$\xi = \frac{2}{\epsilon - \eta} =$ <u>0.404</u>	$\xi = \frac{2}{\epsilon - \eta} =$ <u>0.405</u>	0,405	0.402÷0.408
δ	5	4.463	$\delta = \frac{1}{(3\xi - 1)} =$ <u>4,674</u>	$\delta = \frac{1}{(3\xi - 1)} =$ <u>4.695</u>	4,651	4.4÷4.8
γ	4/3	1.244	1.238	1.245÷ 1.250	1,233	1.1÷1.33
β	1/3	0,336	0.337	$\beta = \frac{\gamma}{\delta - 1} =$ <u>0.338</u>	0,338	0.325÷0.350
α_t	0	0.077	0.113	0.11÷ 0.13	0,091	0.08÷0.11
η	0	0.019	0.046	0.055	0,062	0.03÷0.06
$\alpha_\mu = \frac{2\xi}{\nu - 3\xi}$	0	0.078	<u>0.073</u>	<u>0.054</u>	0,058	–
z_η	3	3,06	–	–	3,030	3,050÷3,07
x_η	0	–	<u>0,063</u>	–	0.065	0.063÷0.07

Виділені величини критичних показників розраховані за вказаними в таблиці 2.3 формулами.

Проведений аналіз показав, що величини критичних показників, отримані у власних роботах [84,94,100,120,182], слід умовно розділити на дві групи: відносно великі $\delta \gg \gamma > \nu > \xi > \beta$ та відносно малі $\alpha_t > \alpha_\mu \approx \eta < \beta$.

У цих різних теоретичних підходах [84,94,100,120,182], величини великих критичних показників: δ , γ , ν , ξ , β відрізняються між собою в межах (5-10)%. Поблизу критичної точки ці відмінності близькі до реальних похибок експерименту. Величини малих критичних показників: α_t , α_μ , η , у цих двох підходах, відрізняються значно сильніше і, до того ж, якісно. Так, згідно з [52], малі критичні показники приймають нульові значення

($\alpha_t = \alpha_\mu = \eta = 0$). Виходячи ж з ФТФП [3,63,392,393] їхні величини відрізняються від нуля ($\alpha_t > 0$, $\alpha_\mu > 0$, $\eta > 0$). При цьому абсолютні величини малих критичних показників α_t та η [207,209,388,394] в різних теоретичних підходах, відрізняються між собою в межах (20-30)% і навіть більше. Ця різниця в теоретичних розрахунках величин критичних показників значно перевищує помилки експерименту. До того ж, величини критичних показників польової залежності радіуса кореляції ξ (табл. 2.3) та теплоємності α_μ (табл. 2.3), в даний час, в науковій літературі взагалі не наводяться. На жаль, на даний час не зроблено конкретного кількісного аналізу помилок у визначенні величин критичних показників ФТФП.

Найбільш ретельно за даними експериментальних досліджень розрахований критичний показник β , який визначає форму кривої співіснування рідина-пара при наближенні до критичної температури $\Delta\rho = V_0 \cdot |t|^\beta$. Вперше розрахунки Гугенгейма [140] показали, що величина критичного показника $\beta \approx 1/3$.

Розрахунки показника β за даними сучасних експериментів дозволили більш точно визначити величину цього критичного показника. Однак різні дослідники отримують різні значення показника β . При цьому необхідно відзначити, що в реальних умовах експерименту поблизу критичної точки, в полі гравітації Землі, в більшості експериментальних досліджень неоднорідна речовина ретельно переміщується до однорідного стану. Але таке перемішування речовини, в полі гравітації Землі, призводить до її нерівноважного стану. При експериментальному дослідженні такого стану речовини, в 60-70 роки минулого століття після створення ФТФП, більшість відомих дослідників [1-10] для великої кількості різноманітних рідин: CO_2 , ксенон, етан, SO_4 , Ne_3 та ін. Отримали значення $\beta > 1/3$. В даний час, після створення сучасного ренормгрупового методу, багато дослідників [7-11, 17, 18], для тих же об'єктів, отримують значення $\beta < 1/3$ ($\beta = 0,32 \div 0,33$). На жаль, у

науковій літературі відсутня аргументація причин такого переходу від $\beta > 1/3$ до $\beta < 1/3$.

Інша група фахівців [59,63,180,395] досліджує поблизу КТ реальну просторово-неоднорідну, але рівноважну рідину без її перемішування. Аналіз численних експериментальних даних цих авторів показує, що в неоднорідних, але рівноважних системах, в полі гравітації Землі, критичний показник кривої співіснування (КС) $\beta > 1/3$. На нашу думку, у зв'язку з тим, що саме дані гравітаційного ефекту характеризують рівноважні властивості системи, вони і повинні бути використані для визначення дійсних значень критичних показників ФТФП.

Неоднозначність спостерігається також при порівнянні величини критичного показника теплоємності α_t (табл. 2.3), отриманих різними авторами [39,59,63,134,180,395,396]. У цих роботах значення α_t змінюються значно сильніше, в межах величин $\alpha_t = (0,08 \div 0,12)$. Однак, у даний час у науковій літературі відсутні результати експериментальних досліджень польової залежності ізохорної теплоємності (табл. 2.3), а отже, і величини критичного показника α_μ .

Виходячи з представленого аналізу величин малих критичних показників α_t , α_μ , η , необхідно зробити висновок, що в даний час існуючі експериментальні і теоретичні методи їх визначення пов'язані з великими похибками.

У зв'язку з вище зазначеним об'єктивно не можна віддати перевагу тому чи іншому значенню критичного показника або способу його визначення. В основному, це пов'язано з тим, що в самій ФТФП їхні величини не визначені. У роботах [42,43,53,58] представлено тільки шість рівнянь, які пов'язують між собою, для тримірної системи ($d = 3$), вісім критичних показників:

$$\begin{aligned} \delta &= 1/(3\xi - 1) \quad \gamma = 2\nu/\xi - 3\nu, \\ \beta &= 3\nu - \nu/\xi \alpha_t = 2 - 3\nu, \end{aligned} \tag{2.22}$$

$$\alpha_{\mu}=2\xi/\nu-3\xi\eta=5-2/\xi.$$

З (2.22) випливає, що величини критичних показників: δ , β , γ , α_t , α_{μ} , η визначаються лише двома критичними показниками температурної і польової залежності радіуса кореляції: ν та ξ . На жаль, в ФТФП не визначено безпосередній зв'язок між кореляційними показниками ν та ξ .

На жаль, в ФТФП не визначена безпосередній зв'язок між кореляційними показниками

$$\beta = \lim_{\Delta\mu=0, t \rightarrow 0} \frac{\lg \Delta\rho}{\lg t}, \quad \delta = \lim_{t=0, \Delta\mu \rightarrow 0} \frac{\lg \Delta\rho}{\lg \mu}, \quad \gamma = \lim_{\Delta\mu=0, t \rightarrow 0} \frac{\lg \frac{d\rho}{d\mu}}{\lg t}. \quad (2.23)$$

Експериментально, навіть в ідеальному варіанті, ці умови ніколи не виконуються. Тому, виходячи з умов (2.22), необхідно зробити висновок, що отримані експериментально або розраховані теоретично величини критичних показників, є лише деяким наближенням до їхніх істинних значень, що задовольняє точним фундаментальним співвідношенням ФТФП (2.22).

Очевидно, що на основі шести рівнянь (2.23) не можна визначити істинні значення восьми критичних показників. Однак з цих рівнянь, все ж слідує ряд фундаментальних нерівностей, які дозволяють хоча б оцінити їхні величини.

Так, для систем, що відносяться до класу універсальності тривимірної моделі Ізінга [150], малі критичні показники ФТФП, виходячи з (2.22), визначаються нерівностями:

$$\begin{aligned} \nu < \nu^* = 2/3, \quad \xi > \xi^* = 2/5, \\ \delta < \delta^* = 5, \quad \gamma < \gamma^* = 4/3, \quad \beta \neq \beta^* = 1/3. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Раніше зазначалося, що в науковій літературі [39,59,63,134,180,395,396] існує розбіжність в значеннях величин малих критичних показників: α_t , α_{μ} , η . Так, критичний показник температурної залежності теплоємності змінюється в межах величин $\alpha_t=(0,08 \div 0.12)$. Величина малого критичного показника

кореляційної функції змінюється в межах $\eta=(0.03\div 0.06)$. Тому, отримані в роботі критичні показники теплоємності $\alpha_t=(0.09\pm 10^{-3})$ та кореляційної функції $\eta=(0.061\pm 10^{-3})$ дозволили конкретизувати дійсні значення цих величин.

Нині, величина критичного показника польової залежності теплоємності α_μ не визначена ні експериментально, ні теоретично. У зв'язку з цим, представлена в даній роботі, величина критичного показника польової залежності теплоємності $\alpha_\mu=(0.058\pm 10^{-3})$ отримана вперше.

Ці уточнені значення малих критичних показників температурної і польової залежності теплоємності α_t та α_μ дозволили вперше перевірити вигляд фундаментальних співвідношень ФТФП:

$$\frac{\alpha_t}{\alpha_\mu} = (1.569 \pm 0.002 = \frac{\nu}{\xi} = (1.570 \pm 0.002 = \beta\delta = (1.572 \pm 0.002)). \quad (2.25)$$

Як бачимо, розбіжності в цих відношеннях є досить малими величинами, порядку $2 \cdot 10^{-3}$. Цей результат свідчить, що наші оцінки величин критичних показників ν , ξ , α_t , α_μ близькі до їхніх дійсних значень, які відповідають фундаментальним співвідношенням (2.21) ФТФП.

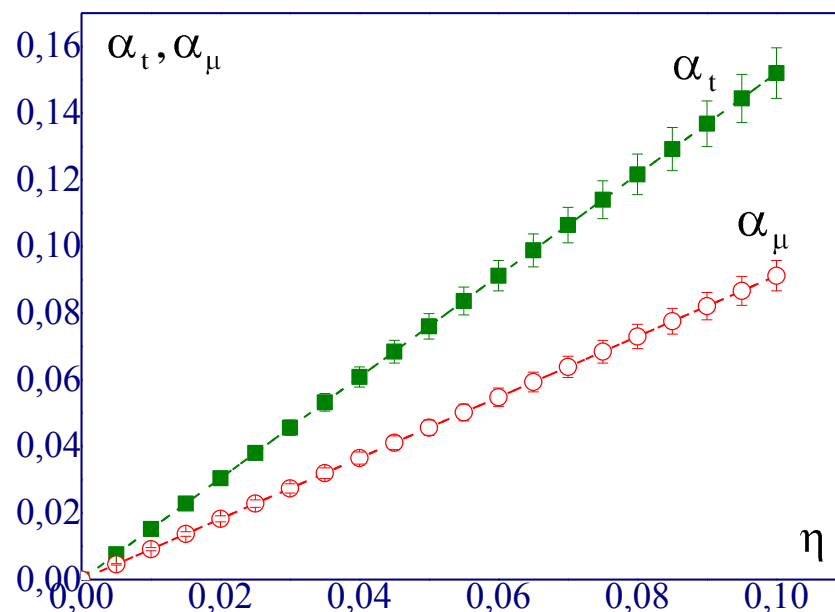


Рис. 2.24. Взаємозв'язок критичних показників теплоємності α_t , α_μ з критичним показником кореляційної функції η [77]

З цих співвідношень $\alpha_t(\eta)$ та $\alpha_\mu(\eta)$ (рис. 2.24), випливає важливий результат, що, за умови, $\eta=0$ ($\xi_0=0$) величини критичних показників α_t та α_μ також стають рівними нулю ($\alpha_t=0$, $\alpha_\mu=0$). Виходячи з фундаментальних робіт [52] і ФТФП [41–43,50,53] нульові значення малих критичних показників η , α_t , α_μ є ознакою відсутності в системі великомасштабних флуктуацій параметра порядку. В цьому випадку при $\eta=0$ теплоємності речовини $C_v \sim |t|^{-\alpha_t}$ та $C_v \sim |\Delta\mu|^{-\alpha_\mu}$ не мають статичної розбіжності у критичній точці. Таким чином, використання нульового значення критичного показника $\eta=0$, яке досить часто використовується в науковій літературі, призводить до того, що теплоємність системи поблизу критичної точки приймає кінцеве значення, чи визначається логарифмічними залежностями: $C_v \sim \ln t$, $C_v \sim \ln \Delta\mu$ [26-28, 50-53]. Однак, за умови $\alpha_t=0$, $\alpha_\mu=0$, $\eta=0$ ($\xi_0=0$ та $\nu_0=0$) величини всіх інших критичних показників ФТФП [41–43,50,53] для тривимірних систем згідно (2.21) мають значення: $\delta=5$, $\gamma=4/3$, $\nu=2/3$, $\xi=2/5$, $\beta=1/3$, які відповідають критичним показникам методу І.І. Новікова [52].

Представлено новий феноменологічний підхід до оцінки величин критичних показників [41–43,50,53] критичного стану речовини, які характеризуються двома складовими: регулярної та флуктуаційної. Величини регулярних складових визначені І.І. Новіковим [52] на основі виду термодинамічного потенціалу Гіббса та його похідних поблизу критичної точки. Флуктуаційні складові, є малими параметрами щодо регулярної частини критичних показників, відповідають за флуктуаційні процеси в системі поблизу критичної точки. Цими основними малими параметрами є флуктуаційні складові критичних показників температурної та польової залежності радіуса кореляції: $\nu_0=0.03$, $\xi_0=0.005$.

Встановлено прямий взаємозв'язок цих малих флуктуаційних складових з критичними показниками теплоємності і кореляційної функції. Знайдений вираз для двох нових рівнянь, що пов'язують критичні показники польової і температурної залежності радіуса кореляції. Використовуючи ці

два нових рівняння, на основі представленого феноменологічного підходу і рівнянь ФТФП [41–43,50,53], визначено величини всіх восьми критичних показників критичного флюїду.

2.5. Метод визначення критичних параметрів розчинів

Згідно ФТФП [39,41–43,49,53,168], температурна залежність стисливості речовини $\frac{d\rho}{d\mu} = \Gamma_0 \cdot t^{-\gamma}$, уздовж термодинамічного напрямку критичної ізохори, а отже, інтенсивності розсіяного світла, представляється як $I(t) \approx \frac{d\rho}{d\mu} t \approx \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$. На основі цього співвідношення, використовуючи виміряні значення інтенсивності розсіяного світла при двох температурах T_1 і T_2 , критична температура, T_c , може бути представлена у вигляді:

$$T_c = \frac{T_2 - T_1 \left(\frac{I_1/I_2}\right)^{1/\gamma}}{1 - \left(\frac{I_1/I_2}\right)^{1/\gamma}}, \quad \gamma=1.233. \quad (2.26)$$

При проведенні розрахунків критичної температури, за формулою (2.26), треба врахувати ряд вимог [83,120]:

1. Необхідно, щоб вимірювання інтенсивності розсіяного світла проводилось в речовині, за критичної густини, $\rho=\rho_c$.
2. Дослідження $I(t)$, повинні проводитися в області температур, ($\Delta T=T-T_c$) для яких виконується Релеєвський закон розсіяння світла $I \approx \lambda^{-4}$.
3. Необхідно, щоб інтенсивність первинного розсіяння $I_{\pi} \approx \lambda^{-4}$, в цих експериментах, значно перевищувала інтенсивність вторинного розсіяння світла $I_{\text{в}} \approx \lambda^{-8}, \left(\frac{I_{\text{в}}}{I_{\pi}} \ll 10^{-2}\right)$.

Для виконання цих умов в роботі були використані експериментальні дані інтенсивності розсіяного світла в неоднорідних системах: н-пентані, циклопентані, розчинах н-пентан-циклопентан в полі гравітації Землі поблизу критичної точки [83,120]. Ці дані, $I(t, z)$, показані на рис. 2.25, 2.26.

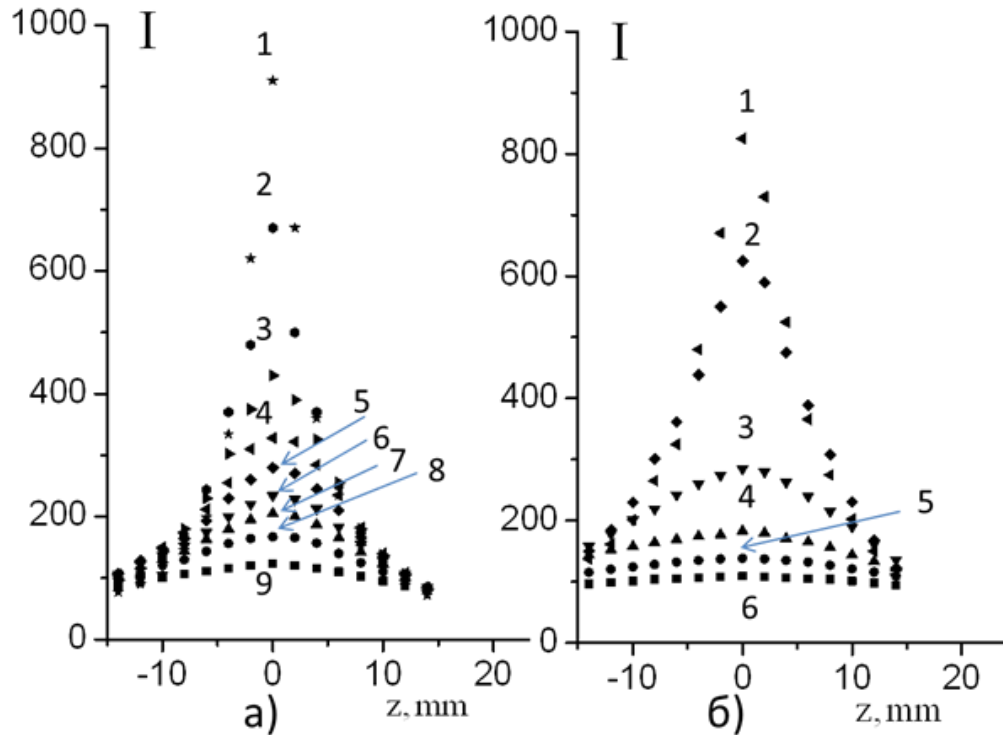


Рис. 2.25. а) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в н-пентані, при різних температурах: 1. $T=470.21$ К, 2. $T=470,375$ К, 3. $T=470.65$ К, 4. $T= 470.86$ К, 5. $T=471.02$ К, 6. $T=471.3$ К, 7. $T=471.48$ К, 8. $T=471.79$ К, 9. $T=472.36$ К, б) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в циклопентані, при різних температурах: 1. $T=512.04$ К, 2. $T=512,22$ К, 3. $T=512.9$ К, 4. $T=513.54$ К, 5. $T=514.39$ К, 6. $T=514.88$ К

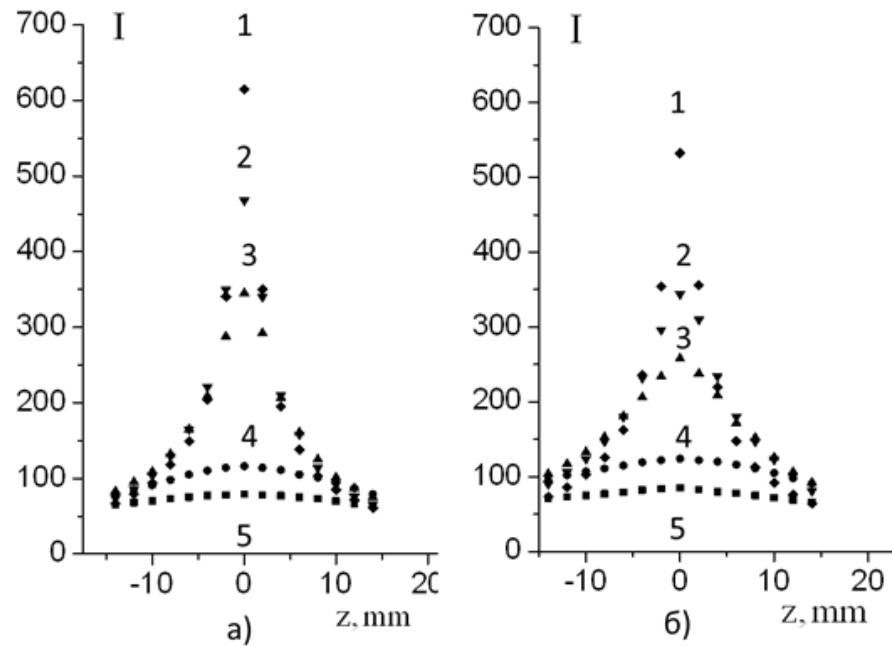


Рис. 2.26. а) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в суміші циклопентан-н-пентан ($X=38.6\%$), при різних температурах: 1. $T=484.19$ К, 2. $T=484,36$ К, 3. $T=484.57$ К, 4. $T= 485.92$ К, 5. $T=486.8$ К. б) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в суміші циклопентан-н-пентан ($X=56.7\%$), при різних температурах: 1. $T=491.9$ К, 2. $T=492,19$ К, 3. $T=492.45$ К, 4. $T= 493.39$ К, 5. $T=494.13$ К

Як видно, рис. 2.25, 2.26, поблизу критичної точки, під дією поля гравітації Землі, внаслідок необмеженого зростання стисливості речовини система стає просторово-неоднорідною по висоті, z . При критичному заповненні оптичної камери з речовиною [83,120], $\bar{\rho} = \rho_k$ і температур вище критичної $T > T_k$ в центрі камери $z=0$, утворюється критична густина речовини $\rho(z=0)=\rho_c$. Саме цій висоті відповідає максимальне значення інтенсивності розсіяного світла $I_{\max} z=0, \rho=\rho_k$. На висотах $z < 0$ (низ камери) густина речовини $\rho(z) > \rho_c$; на висотах $z > 0$ (верх камери), $\rho(z) < \rho_k$.

Отже, інтенсивність розсіяного світла неоднорідною речовиною в полі гравітації Землі в критичному стані змінюється за висотою. При наближенні до критичної температури, інтенсивність розсіяного світла зростає. Як видно з рис.3.4, 3.5, найбільше зростання спостерігається на рівні $z=0$ з критичною

густиною. Саме ці дані $I(t, z=0)$ необхідно використовувати для розрахунків критичної температури речовини за формулою (2.26).

Крім того, раніше, в роботі [58], при використанні різних довжин хвиль λ , було показано, що закон Релея-Ейнштейна $I(\lambda) \approx \lambda^{-4}$ виконується в області температур $\Delta T = (T - T_c) \geq 0.4$ К.

Саме тому, при розрахунках величин критичних температур досліджуваних об'єктів (рис. 2.25, 2.26), за формулою (2.26) були використані дані $I(t, z=0)$ температурної залежності інтенсивності розсіяного світла на висоті $z=0$ з критичною густиною $\rho(0) = \rho_c$ в цій області температур. Ці дані показані на рис. 2.27, 2.28.

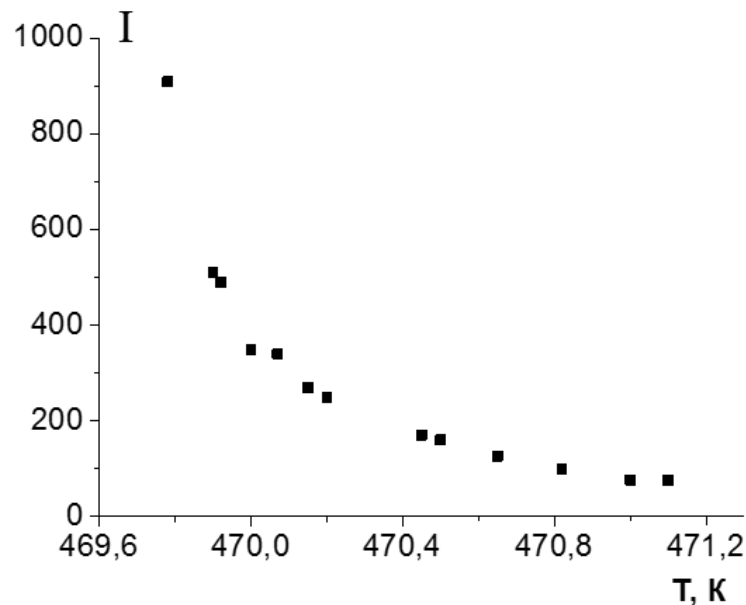


Рис. 2.27. Температурна залежність інтенсивності розсіяного світла в н-пентані на висоті $z=0$, з критичною густиною ρ_c

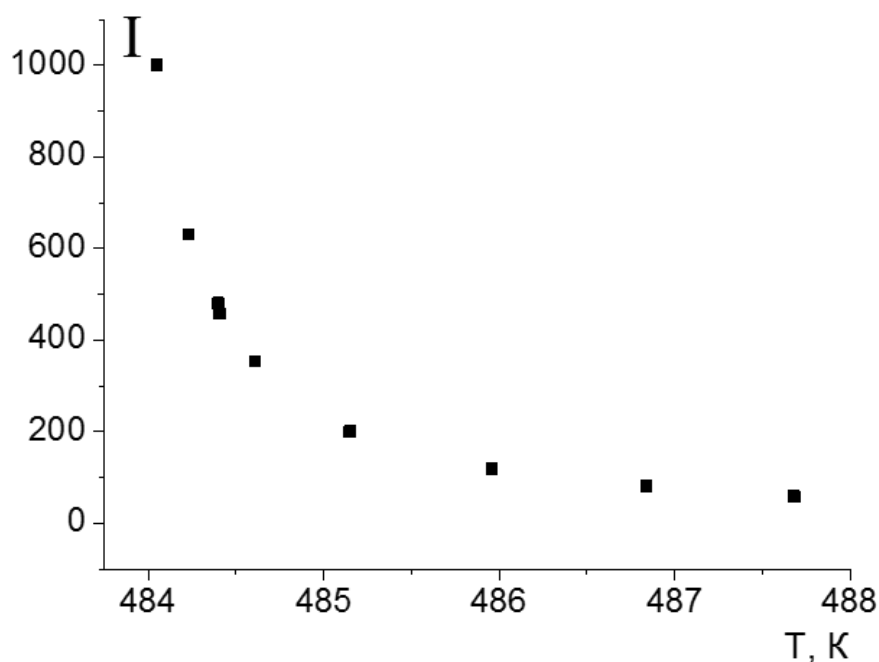


Рис. 2.28. Температурна залежність інтенсивності розсіяного світла в суміші циклопентан-н-пентан ($x=38,6\%$) на висоті $z=0$, з критичною густиною ρ_k

Залежності $I(t)$ для інших досліджуваних об'єктів, мають такий же вигляд. На основі цих даних $I(t, z=0)$, рис. 2.25-2.28, за формулою (2.26), були розраховані величини їхніх критичних температур. Результати розрахунків критичних температур показані на рис. 2.29, рис. 2.30.

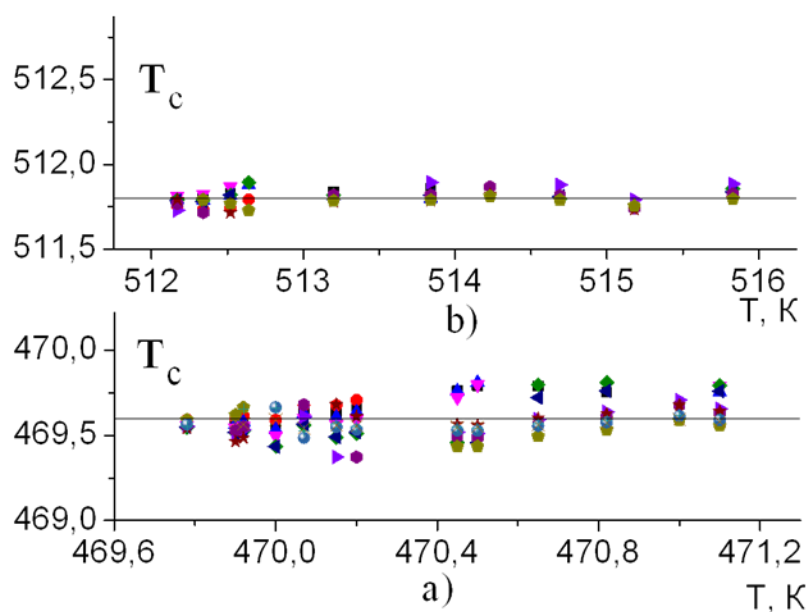


Рис. 2.29. Визначення критичної температури за розрахунковою формулою (2.26) в а) н-пентан, б) циклопентан

Значення одержаних величин критичних температур представлені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Значення розрахованих та експериментальних критичних температур досліджуваних розчинів

<i>Досліджувані Об'єкти</i>	<i>T_c, K розраховані</i>	<i>T_c, K експеримент</i>
<i>Н-пентан</i>	469.61±0.2	469.80±0.2
<i>Циклопентан</i>	511.80±0.2	511.50±0.2
<i>Розчин Циклопентан-н-пентан (x=38.6%)</i>	483.65±0.2	483.76±0.2
<i>Розчин Циклопентан-н-пентан (x=56.7%)</i>	491.24±0.2	491.36±0.2

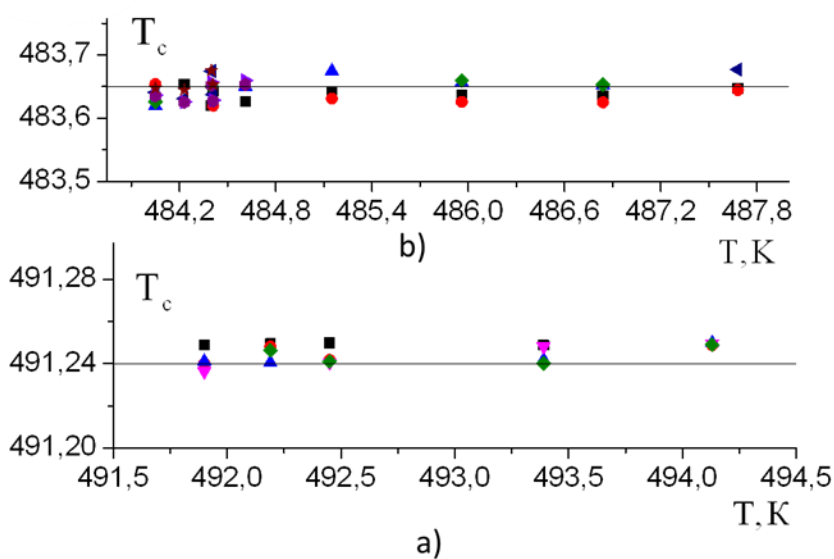


Рис. 2.30. Визначення критичної температури за розрахунковою формулою (2.26) в а) суміші циклопентан-н-пентан ($x=56,7\%$), б) суміші циклопентан-н-пентан ($x=38,6\%$)

Для порівняння одержаних значень, у другій колонці представлені значення критичних температур цих об'єктів наведених в роботі [58], за даними інтенсивності розсіяного світла поблизу критичної точки. В цих роботах, за критичну температуру приймалась температура, при якій інтенсивність розсіяного світла на висоті $z=0$ (з критичною густиною) приймала максимальне значення.

Порівнюючи ці результати (табл. 2.5) бачимо, що відмінність розрахованих значень T_k від експериментально визначених, становить 0,2 К. Тобто, відносна різниця визначення T_k складає величину $\varepsilon_T = \frac{\delta T_k}{T_k} = 4 \cdot 10^{-5}$, при $T_k \sim 500$ К. Така відмінність розрахованих значень критичної температури речовини не суттєво впливає на величину абсолютних значень фактора стисливості $Z_k = P_k V_k / RT_k = (0.2 \div 0.3)$ і становить величину $\delta Z_k = 10^{-4}$.

Отже, запропонований в роботі метод визначення критичних температур речовини за даними інтенсивності розсіяного світла, може бути успішно застосований при розрахунках критичного фактора стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / RT_k$.

Розрахунок критичної температури за даними температурної залежності густини речовини вздовж межі поділу фаз

Для розрахунку критичних температур речовини можна використовувати також експериментальні дані температурної залежності густини речовини вздовж термодинамічної напрямки межі поділу фаз. Для цього скористаємося розширеним рівнянням стану речовини у вигляді [39,41–43,49,53,168]:

$$\frac{\rho_{gr} - \rho_k}{\rho_k} = \pm B_0 |t|^\beta + B_1 |t|^{1-\alpha}, \quad (2.27)$$

де $\rho_{ж}$, $\rho_{г}$ – густини рідкої і газової фаз.

Виходячи з цього асиметричного рівняння стану речовини можна виділити його симетричну частину:

$$\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_p + \rho_g} = B_0 |t|^\beta. \quad (2.28)$$

Тоді використовуючи (2.28) критична температура речовини може бути розрахована за формулою [81, 83]:

$$T_k = \frac{\rho^{*1/\beta} T_2 - T_1}{\rho^{*1/\beta} - 1}, \quad (2.29)$$

де параметри $\rho^* = \frac{\rho_1}{\rho_2}$, $\rho_1(T_1) = \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_p + \rho_g}$, $\rho_2(T_2) = \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_p + \rho_g}$, - відповідають температурам T_1 и T_2 ; $\beta=0.338$ - критичний показник кривої співіснування [84].

Для розрахунків критичної температури речовини в роботі використані експериментальні дані температурної залежності густини етану [397] і гептану [398] поблизу критичної температури пароутворення, отриманих нейтронним і рефрактометричними методами. Ці дані наведено на рис. 2.31(а), 2.32 (а). На основі цих експериментальних даних значення T_k , розраховані за формулою (2.29), показані на рис. 2.31 (б), 2.32 (б). Значення цих критичних параметрів представлені в табл. 2.6.

Як видно, розраховані за формулою (2.29), значення критичних температур близькі до їхніх значень, визначених експериментально у роботах [15, 16].

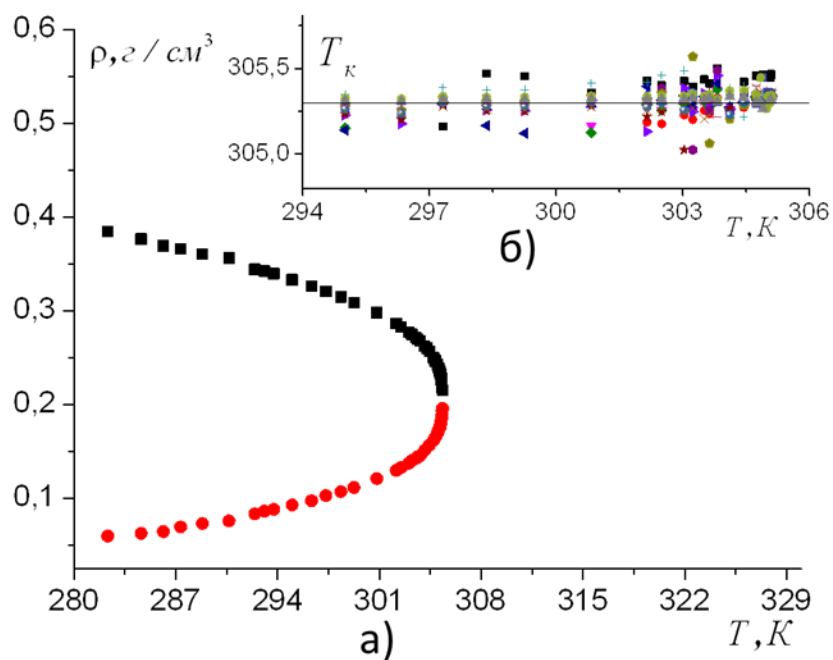


Рис. 2.31. а) Експериментальні дані температурної залежності густини етану; б) критична температура, визначена за формулою (2.29)

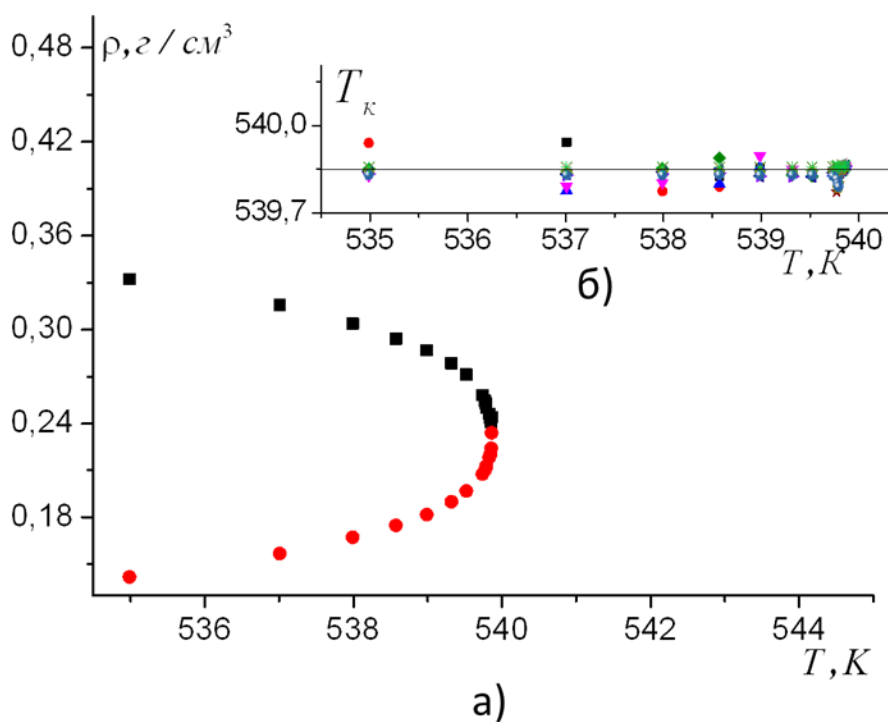


Рис. 2.32. а) Експериментальні дані температурної залежності густини гептана; б) критична температура, визначена за формулою (2.29)

Таблиця. 2.6

Критичні параметри, T_c и ρ_c етану і пентану, отримані експериментально і розраховані за формулами (2.28) і (2.29)

<i>Об'єкти</i>	T_c, K <i>експер.</i>	T_c, K <i>розрах.</i>	$\rho_c, g/cm^3$ <i>експер.</i>	$\rho_c, g/cm^3$ <i>розрах.</i>
<i>Етан</i>	305.35±0.01	305.30±0.2	0.206±0.002	0.204±0.003
<i>Гептан</i>	539.86±0.01	539.85±0.2	0.234±0.001	0.234±0.003

Розрахунки критичних значень густини етану і гептана, за даними кривої співіснування

Критична густина речовини може бути розрахована також за експериментальними даними $\rho(T)$ кривої співіснування рідина-газ, якщо відома критична температура речовини T_c .

У цьому випадку, рівняння стану речовини (2.28), можна представити у вигляді:

$$\frac{\rho_p - \rho_g - \rho_c}{\rho_c} = B_0 |t|^\beta. \quad (2.30)$$

Використовуючи це співвідношення, при двох значеннях температур t_1 і t_2 , критична густина речовини може бути визначена за допомогою співвідношення:

$$\rho_k = \frac{\rho_1^* - \rho_2^* \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^\beta}{1 - \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^\beta}, \quad (2.31)$$

де змінні $\rho_1^* = \frac{\rho_p(t_1) - \rho_r(t_1)}{2}$ та $\rho_2^* = \frac{\rho_p(t_2) - \rho_r(t_2)}{2}$ відповідають температурам t_1 і t_2 .

Для розрахунку критичної густини речовини за формулою (2.31) були використані експериментальні дані температурної залежності густини етану (рис. 2.33 *a*) і гептану (рис. 2.34 *a*).

Значення критичних густин в цих об'єктах, розраховані за формулою (8), представлені на рис. 2.33, 2.34 і в табл. 2.6 [81, 83].

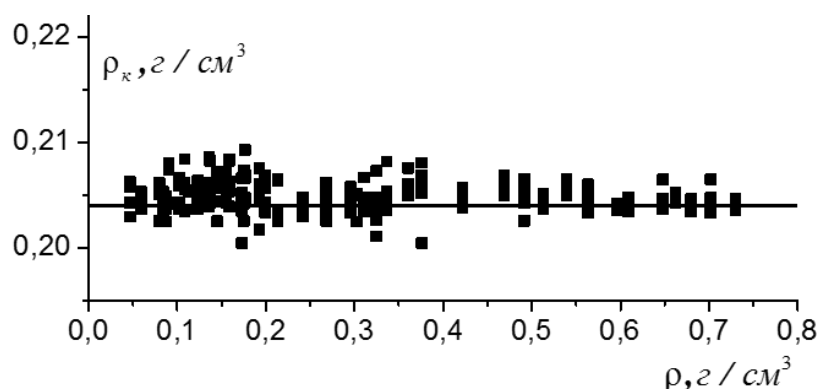


Рис. 2.33. Розраховані за формулою (2.31) значення критичної густини етану за експериментальними даними кривої співіснування

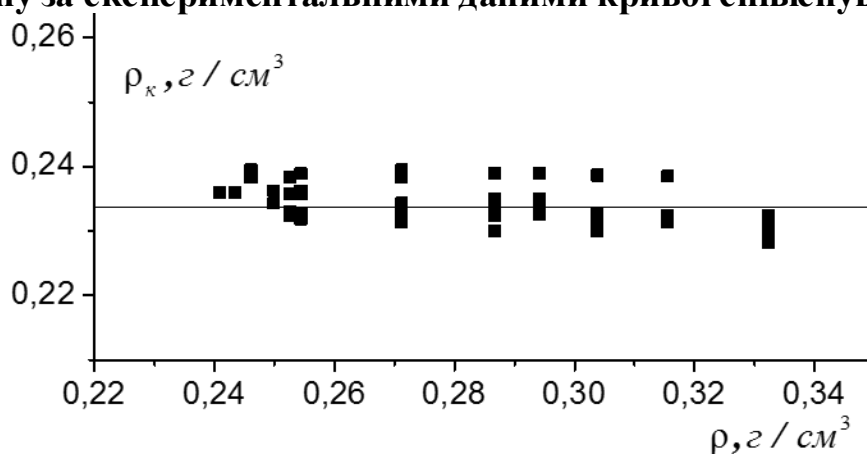


Рис. 2.34. Розраховані за формулою (2.31) значення критичної густини гептану за експериментальними даними кривої співіснування

Як видно їхні значення близькі до величинам, визначеним експериментально нейтронними та рефрактометричними дослідженнями.

Висновки до розділу 2

Розглянуто відомі розширені рівняння стану речовини як в близькому околі КТ, так і в більш широкому діапазоні термодинамічних параметрів. Ці рівняння розроблені за допомогою відомих методів: розширених розкладів термодинамічних функцій; алгебри флуктуючих величин [76]; застосування теорії ренормалізаційної групи; параметричного рівняння стану.

На основі вигляду $F_\phi = C_0 \cdot R_c^{-3} \langle \mu, t \rangle$, використовуючи знайдені величини амплітуд $a(Z_k)$ та $k(Z_k)$ розраховано термічні:

$$\left(\Delta \rho = \frac{dF_\phi}{d\mu}; \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{d^2 F_\phi}{d\mu^2} \right) \quad \text{та} \quad \text{калоричні} \quad \left(\Delta S = \frac{dF_\phi}{dt}; C_v = \frac{d^2 F_\phi}{dt^2} \right)$$

характеристики широкого класу діелектричних розчинів [76-79] ($Z_k=0,2 \div 0,3$) в близькому околі КТ ($\Delta P < 10^{-3}$, $\Delta \rho < 10^{-2}$, $t < 10^{-4} \div 10^{-5}$), де проведення прецензійних експериментів суттєво ускладнено.

Таким чином, на основі проведених досліджень вперше знайдені численні значення амплітуд $a(Z_k^*)$ та $k(Z_k^*)$ параметричного скейлінга [77,78,110,112,115], виражені через фактор стисливості речовини $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$.

Отримані результати можуть бути використані при виборі умов найбільш ефективного практичного застосування унікальних властивостей критичного стану речовини у новітніх сучасних технологіях.

Базуючись на експериментальних даних динамічної в'язкості, коефіцієнта та швидкості поширення звуку визначено динамічні критичні показники. Окрім того, представлено класифікацію критичних показників при описі кінетики фазових переходів та запропоновано новий феноменологічний підхід до їхнього визначення [80, 84]. Запропонований

феноменологічний метод визначення критичних показників універсальних залежностей, який дозволив визначити не лише критичний показник радіуса кореляції $\nu=0,63\pm 0,02$, а й критичний динамічний показник поглинання звуку $z_{\eta}=3,063\pm 0,005$. При розрахунках критичних параметрів речовини вперше використані величини критичних показників ФТФП: $\gamma=1.233$ та $\beta=0.338$, отримані феноменологічним методом [84].

Запропоновані методи визначення критичної температури та густини [81, 83], які можуть бути використані для визначення величин критичних параметрів нових синтезованих речовин. Особливо необхідне знання цих параметрів для нових речовин з фактором стисливості $z_k > 1/3$, унікальні властивості яких знайдуть своє практичне застосування у новітніх технологіях.

Розглянуто проблему вибору параметра порядку бінарних розчинів з особливими точками. Показано, що при цьому виборі важливо враховувати молекулярні, індивідуальні характеристики кожного компонента розчину.

РОЗДІЛ 3. ДИНАМІЧНА В'ЯЗКІСТЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗШАРУВАННЯ

У розділі наведено результати дослідження особливостей аномальної поведінки динамічної в'язкості молекулярних бінарних розчинах з критичною температурною розшарування уздовж різних термодинамічних напрямків: критичної ізоконцентрати, критичної ізотерми та межі поділу фаз з огляду на підхід, отриманий у рамках динамічної теорії критичних явищ. Визначено час встановлення рівноваги та запропоновано два методи визначення величини критичного показника температурної залежності динамічної в'язкості.

3.1. Представлення аномальних залежностей динамічної в'язкості у теорії динамічних критичних явищ

Для вирішення великого кола завдань, зокрема при створенні нових екологічних технологій, пов'язаних з процесами масопередачі і теплопередачі конче необхідно дані про точні значення коефіцієнтів перенесення, таких як в'язкість, дифузія, теплопровідність у широкому діапазоні концентрацій включно з їхньою особливою точкою. Такі дані важливі для розрахунку процесів, у яких молекулярні механізми обмежують швидкість їхнього протікання у газових та рідких станах. Особливо бракує даних експериментальних залежностей коефіцієнта динамічної в'язкості у широкому діапазоні концентрацій для бінарних розчинів різної природи включно з їхніми особливими точками. Тому розробка досить надійних методів передбачення особливостей залежностей таких коефіцієнтів у різних термодинамічних напрямках є актуальним завданням фізики конденсованого стану речовини. Серед моделей, які задовільно описують поведінку коефіцієнтів динамічної чи кінематичної в'язкості розчинів, безперечну

перевага має кінетична теорія [399,400]. В рамках кінетичних теорій, які на емпіричному рівні дозволяють отримати прості моделі з коефіцієнтами, що пов'язані з молекулярними характеристиками компонентів, було отримано вирази для коефіцієнтів переносу з використанням потенціалу міжмолекулярної взаємодії, які визначають сили, що діють між будь-якими молекулами. Найбільших успіхів у цьому напрямку досягла кінетична теорія твердих сфер [401], на основі якої отримано вирази для розрахунку коефіцієнтів перенесення для ідеальних густих газових і рідких розчинів. Однак більшість реальних систем, що використовуються у сучасних технологіях, є недосконалими і застосування цієї теорії для опису поведінки неідеальних розчинів не дозволяє отримати навіть задовільною узгодження експериментальних і розрахункових даних, причому подекуди ця розбіжність може досягати 100 відсотків і більше. Зазначмо, що ця теорія не дозволяє проаналізувати реальний характер поведінки температурної та концентраційної залежності розчинів в околі їхніх особливих точок. Де спостережувані у експериментальних умовах екстремуми не можуть бути описані лінійними чи експоненціальними залежностями, що прогнозовані кінетичними теоріями [399,400].

Тож для опису та прогнозування поведінки неідеальних розчинів з особливими точками розроблено теорію динамічного скейлінгу [3,162,177,205,211,274,300,402,403], результатами якої ми і будемо користуватися для аналізу аномальних залежностей динамічної в'язкості досліджуваних бінарних розчинів різної природи. Надлишковість в'язкості у порівнянні з некритичними розчинами було підтверджено численними експериментальними дослідженнями [201,404–406], яка виходячи з скейлінгового підходу запропонованого у роботах [3,162,177,205,211,274,300,402,403] подається як:

$$\eta_s(T, x) = \eta_{рег}(T, x) + \eta_{фл}(T, x) . \quad (3.1)$$

Тут $\eta_{pez}(T,x)$, $\eta_{фл}(T,x)$ – відповідно регулярна та флуктуаційна частини динамічної в'язкості. При чому для гідродинамічного, не критичного діапазону термодинамічних параметрів, формула (3.1) збігається з експоненціальною формулою Андраде [407]:

$$\eta_p(T,x) = A(T,x) \exp \frac{B(T,x)}{T}, \quad (3.2)$$

де параметри $A(T,x)$ та $B(T,x)$ інтерпретуються різними авторами по-різному [188,189,191,362,408]. Регулярна частина в'язкості повністю визначається фізико-хімічними особливостями бінарних розчинів і не пов'язана з наближенням системи до їхніх особливих точок.

Виходячи з ФТФП в'язкість бінарних розчинів, що знаходяться в околі критичної температури розшарування є функцією радіуса кореляції R_c та параметра, що має розмірність хвильового вектора q_1 . Згідно динамічної теорії критичних явищ [3,36,38,39,172,173] аномалії в'язкості поблизу КТ описуються степеневим законом (1.23).

Рівняння (1.23) було отримано у теорії динамічного скейлінгу [205,409] за умови, що при підході до критичної температури розшарування ($t \rightarrow 0$) параметр $q_1 R_c \gg 1$, тобто $\eta_{фл}(T,x) / \eta_{pez}(T,x) \gg 1$. Разом з тим аналіз існуючих експериментальних даних $\eta_s(T,x)$ [183,201,202,204,264,410–414], зокрема уздовж критичної ізоконцентрати $x=x_{кр}$, свідчить про скінченність величини в'язкості у критичній точці розшарування, тобто припущення $\eta_{фл}(T,x) / \eta_{pez}(T,x) \gg 1$ є хибним [70,75,97,108,111,118,415].

Вперше скінченне значення динамічної в'язкості отримав М. Фіксман [162]. У цій роботі М. Фіксман при виведенні рівняння критичної в'язкості враховує просторову дисперсію системи ($qR_c \neq 0$) поблизу КТ. Але складний інтегральний вигляд цього рівняння в'язкості не дозволяє його

прямо використати при аналізі експериментальних даних $\eta_s(T, x)$. У роботі М. Фіксмана [162] в рамках класичної теорії критичних явищ показано, що в гідродинамічному наближенні $q_1 R_c \rightarrow 0$ рівняння в'язкості спроститься. Тільки в цьому випадку в'язкість системи $\eta_s(T, x)$, яка визначається адіабатичною стисливістю $\beta_s(t)$ і радіусом кореляції речовини ($\eta_f(t) \sim \beta_s^{1/2} \sim R_c \sim t^{-1/2} \Rightarrow \infty$), необмежено зростає при підході до КТ ($t \rightarrow 0$).

У наших роботах [70,75,97,108,111,118,415] було запропоновано рівняння критичної в'язкості в якому враховано просторову дисперсію системи поблизу критичної точки:

$$\eta_{\text{фл}}(T, x) = \frac{\Delta\eta_0 R_c(T, x)}{\left[1 + q_2 R_c(T, x)^2\right]^{\frac{1}{2} (1-\eta)}}. \quad (3.3)$$

У цій моделі параметр, що має розмірність хвильового вектора, $q_2 \neq q_1$ (3.3), η – критичний показник універсальної залежності кореляційної функції. У цій формулі, уздовж різних термодинамічних напрямків - критичної ізоконцентрати, межі поділу фаз, критичної ізотерми, величина радіуса кореляції $R_c(T, x)$ задається співвідношенням:

$$R_{c1} = R_{01} t^{-\nu}, R_{c2} = R_{02} |t|^{-\nu}, R_{c3} = R_{03} |\Delta x|^{-\nu/\beta}. \quad (3.4)$$

Тут η , ν , β – критичні показники флуктуаційної теорії фазових переходів; $\Delta x = (x - x_{\text{кр}}) / x_{\text{кр}}$ – параметр порядку бінарних розчинів. З співвідношення (3.3) випливає, що в'язкість системи в критичній точці ($t = 0$, $\Delta x = 0$) є скінченною ($\eta_{\text{рез}}(R_c \rightarrow \infty) = \Delta\eta / q_2 = \text{const}$), що узгоджується із розрахунками М. Фіксмана [162].

В наступних розділах ми будемо перевіряти переваги пропонованої формули (3.3) для всебічного аналізу поведінки динамічної в'язкості усіх досліджуваних молекулярних та йонно-електронних розчинів у різних термодинамічних напрямках.

3.2. Молекулярні механізми просторової дисперсії молекулярних бінарних розчинів

Для детального аналізу надлишкового, флуктуаційного значення величини динамічної в'язкості, спочатку потрібно відокремити та ретельно проаналізувати його регулярну частину (3.1, 3.2), яка визначається фізико-хімічними особливостями бінарних розчинів і не пов'язана з близькістю до критичною точки розшарування. Для цього в закритичній області температур ($t > 10^{-2}$), та некритичних концентрацій для яких є справедливою нерівність $\eta_{\text{рег}} \gg \eta_{\text{фл}}$, було виділено, розраховано та детально проаналізовано параметри регулярної частини в'язкості $\eta_{\text{рег}}$.

Оскільки послідовна молекулярна теорія в'язкості рідин відсутня, для аналізу температурних залежностей зазвичай, використовують емпіричні або напівемпіричні формули, найтипівішою з яких є формула Андраде (3.2) [407]. Засвідчено, що параметри $A(T, x)$ та $B(T, x)$ (3.2) інтерпретуються різними авторами по-різному. У наведеній роботі для аналізу температурної залежності регулярної частини динамічної в'язкості використовувалося емпіричне рівняння, яке дає можливість розрахувати енергію активації в'язкої течії [416]:

$$\eta_{\text{рег}} = \chi^{-1} \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right) = \chi^{-1} \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_{\eta}^{\ddagger}}{R}\right), \quad (3.5)$$

де χ - трансмісійний коефіцієнт; h - стала Планка; N_A - число Авогадро; V - мольний об'єм; $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ - вільна енергія активації в'язкої течії

($\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ і $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ - ентальпія та ентропія активації в'язкої течії, відповідно).

За допомогою (3.6) можна розрахувати вільну ентальпію і ентропію активації припускаючи, що $\chi=1$. Величина $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ є емпіричною, згідно викладеної теорії для неідеальних систем [417–419] значення якої отримують за умови $\chi_E = 4\pi e\chi = 1$.

З урахуванням зазначеного вище, рівняння (3.5) напишемо у наступному вигляді:

$$\eta_{рег} = \frac{1}{4\pi e\chi} \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_{\eta}^{\ddagger}}{R}\right). \quad (3.6)$$

Формально (3.6) відрізняється від (3.5) лише множником $\frac{1}{4\pi e}$. Оскільки

χ у теорії Ейрінга не визначено, то прийmemo $\chi_E = 4\pi e\chi = 1$.

У таблиці 3.1 наведено найважливіші енергетичні характеристики регулярної частини динамічної в'язкості для трьох досліджуваних бінарних розчинів.

Таблиця 3.1

Параметри рівняння (3.5), що характеризують регулярну частину динамічної в'язкості досліджуваних розчинів

<i>Досліджуваний розчин</i>	<i>Концентрація розчину</i>	$\frac{hN_A}{V}$, <i>мПа·с</i>	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ <i>кДж/моль</i>
<i>Н-пентанол</i> CH₃(CH₂)₃CH₂OH <i>- нітрометан</i> CH₃NO₂	0,2	0,50·10 ⁻³	1850
	0,3	0,60·10 ⁻³	1960
	0,385	0,66·10 ⁻³	2150
	0,4	0,63·10 ⁻³	2246

	0,5	$0,61 \cdot 10^{-3}$	2302
	0,6	$0,46 \cdot 10^{-3}$	2360
	0,7	$0,32 \cdot 10^{-3}$	2390
	0,8	$0,20 \cdot 10^{-3}$	2410
<i>Метанол</i> CH_3OH <i>-гептан</i> $CH_3(CH_2)_5CH_3$	0,2	$0,12 \cdot 10^{-1}$	720
	0,3	$0,15 \cdot 10^{-1}$	740
	0,4	$0,17 \cdot 10^{-1}$	775
	0,5	$0,18 \cdot 10^{-1}$	880
	0,616	$0,20 \cdot 10^{-1}$	900
	0,7	$0,15 \cdot 10^{-1}$	910
	0,8	$0,13 \cdot 10^{-1}$	970
<i>Метанол</i> CH_3OH <i>-гексан</i> C_6H_{14}	0,2	$0,11 \cdot 10^{-1}$	809
	0,3	$0,16 \cdot 10^{-1}$	832
	0,4	$0,17 \cdot 10^{-1}$	850
	0,51	$0,21 \cdot 10^{-1}$	875
	0,5	$0,20 \cdot 10^{-1}$	921
	0,6	$0,18 \cdot 10^{-1}$	964
	0,7	$0,17 \cdot 10^{-1}$	989
	0,8	$0,15 \cdot 10^{-1}$	1005

Використовуючи експериментальні дані величин ρ і η_s згідно рівняння

$$\Delta H_{\eta}^{\neq} = R \frac{\partial \ln \left(\frac{\eta_{peg}}{\rho} \right)}{\partial \left(T^{-1} \right)}, \quad (3.7)$$

розрахували значення величини ΔH_{η}^{\neq} ентальпія активації в'язкої течії.

Зважаючи, що $\chi_E = 1$, визначимо емпіричне значення величини $\Delta S_{\eta E}^{\neq}$. Результати розрахунку величин ΔH_{η}^{\neq} і $\Delta S_{\eta E}^{\neq}$ дозволили зробити важливий висновок щодо особливостей структури всередині флуктуацій досліджуваних розчинів.

Встановлено, що між ентальпією і емпіричними значеннями ентропії для усіх досліджуваних розчинів існує діапазон некритичних концентрацій у якому спостерігаються лінійні залежності – кінетичний компенсаційний ефект:

$$\Delta H_{\eta}^{\neq} = D + T_k^* \Delta S_{\eta E}^{\neq}. \quad (3.8)$$

Параметри D і T_k^* в рівнянні (3.8) розраховували виконувались із використанням програми *Matcad* [420] для тієї частини масиву експериментальних даних, які не належить до флуктуаційної області параметрів. Температуру T_k^* називають ізокінетичною (або коливною) температурою [417–419].

Далі, використовуючи рівняння Андраде $\eta_p(t, x) = A(t, x) \exp B(t, x)/T$, та розраховані параметри $A(T, x)$, $B(T, x)$, побудувала тривимірні поверхні регулярної частини в'язкості для усіх досліджуваних розчинів. Для прикладу на рис. 3.1 наведено поверхню для молекулярного бінарного розчину н-пентанол-ніпрометан.

Варто зазначити, що проведені експериментальні дослідження температурних залежностей параметрів регулярної частини в'язкості за різних концентрацій розчину, які закінчуються на кривій співіснування, дозволили вперше запропонувати метод визначення в'язкості речовини на окремих гілках кривої співіснування [85]. Цей метод було апробовано на йонно-електронних розчинах [92], про що детально йтиметься у 4 розділі дисертації.

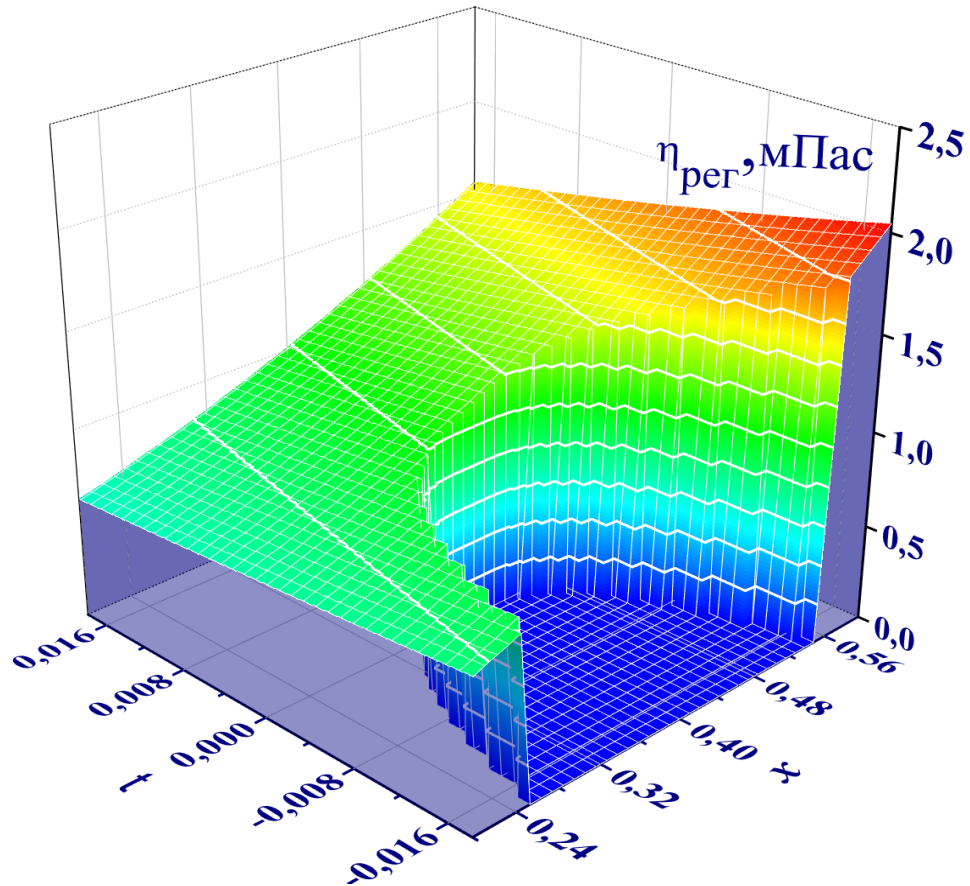


Рис. 3.1. Тривимірна поверхня регулярної частини в'язкості $\eta_{рег}$ x, T бінарного розчину н-пентанол-нітрометан

Як показує аналіз даних, наведених на рис. 3.1, регулярна частина динамічної в'язкості вздовж межі поділу фаз може бути описана як крива співіснування $\frac{\eta_{рег} - \eta_{рег.кр}}{\eta_{рег.кр}} = \pm \eta_0 |t|^\beta + \eta_1 t^{1-\alpha_t}$ з визначеними значеннями універсальних критичних показників [80,84].

3.3. Аналіз рівняння для флуктуаційної частини в'язкості з урахуванням просторової дисперсії

Використовуючи значення $\eta_{фл1}$ та $\eta_{фл2}$ були побудовані поверхні флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{фл1} = \eta_s - \eta_{рег}$ (3.1) та $\eta_{фл2} = \eta_s - \eta_{рег}$ (1.23), що відповідають рівнянням в'язкості (3.3), (1.23). Для одного із досліджуваних розчинів їхній вигляд показано на рис. 3.2-3.4.

Криві на рис. 3.2 описані рівнянням в'язкості (3.3), що враховує просторову дисперсію. Аналіз вигляду тривимірної поверхні $\eta_{\text{фл}} = \eta_s - \eta_{\text{рег}}$ показав, що розрахована флуктуаційна частина в'язкості розчину (3.2), (3.3), в якій врахована просторова дисперсія системи в межах експериментальних похибок у всьому дослідженому діапазоні температур та концентрацій $t = 0 \div 10^{-2}$, $x = 0 \div 1$, адекватно описує експериментальні дані $\eta_s(x, T)$.

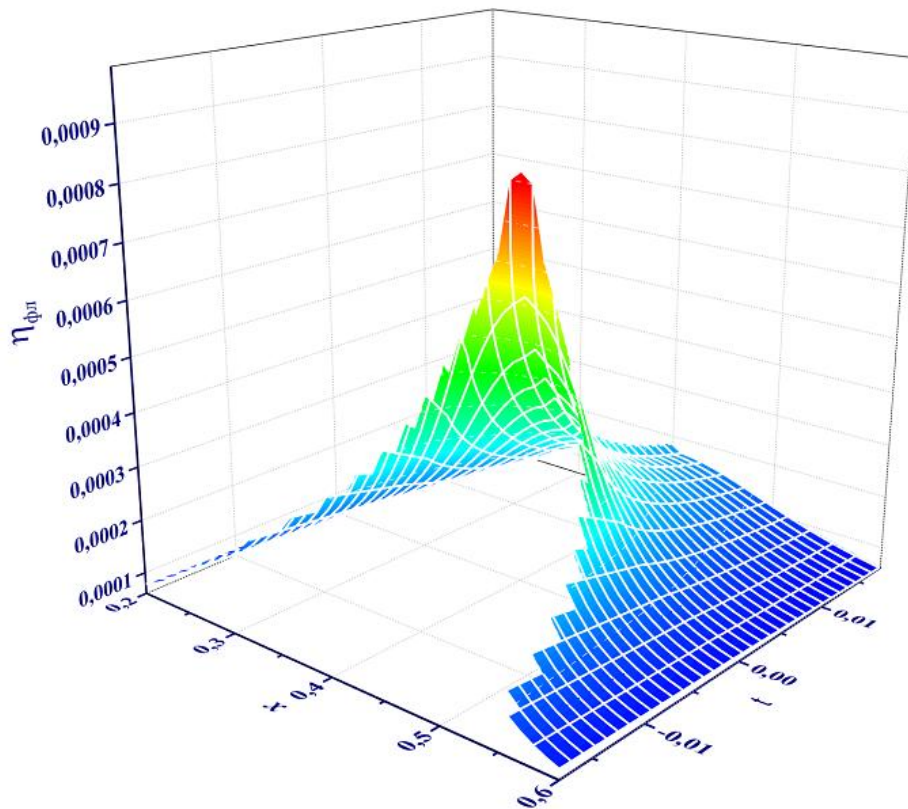


Рис. 3.2. Тривимірна поверхня флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{\text{фл}}$ з урахуванням просторової дисперсії системи, що відповідає рівнянню (3.3) для розчину ізомасляна кислота-вода [85,349]

Оскільки аналіз наведених на рис. 3.3, 3.4 даних демонструє не спостережуване в експерименті збільшення величини динамічної в'язкості при $T=T_{\text{кр}}$ можна зробити висновок, що автори теорії динамічного скейлінгу припускаються, на наш погляд, помилкових тверджень не підтверджених експериментально.

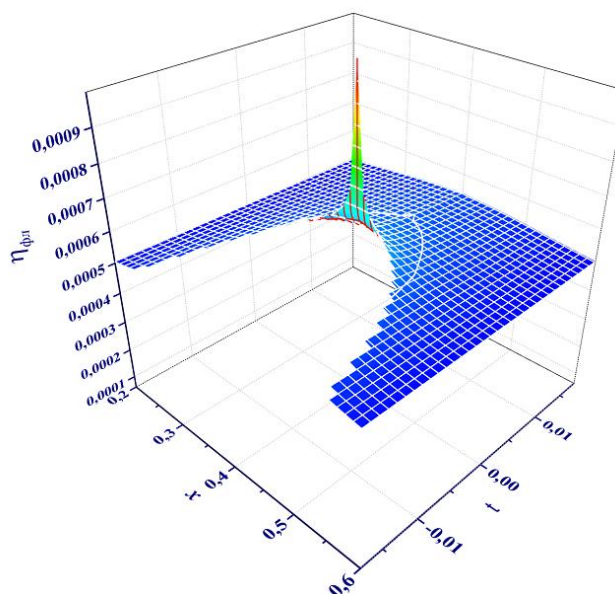


Рис. 3.3. Тривимірна поверхня симетризованої флуктуаційної частини в'язкості динамічного скейлінгу, що відповідає рівнянню (1.23) для розчину ізомаляна кислота-вода [85,349]

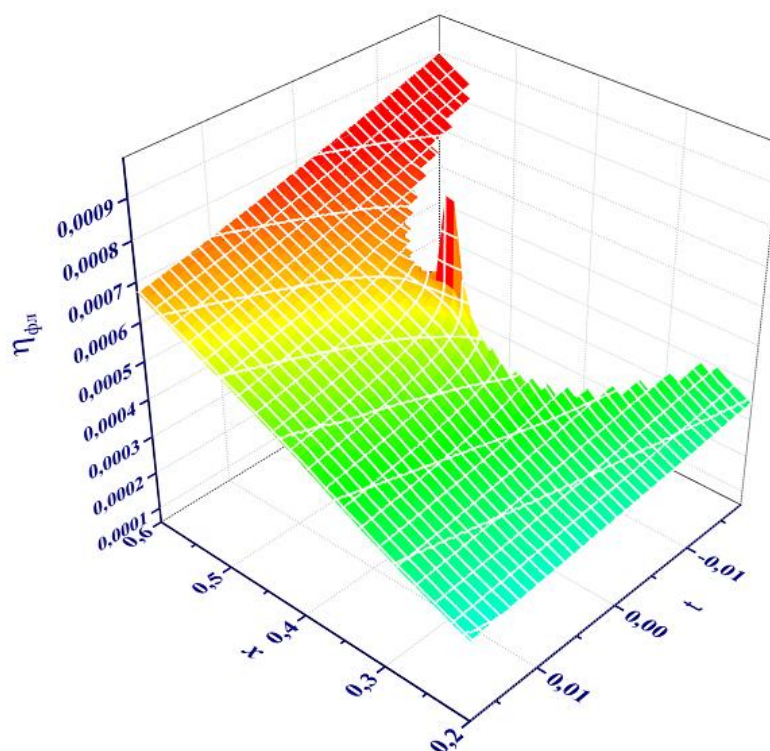


Рис. 3.4. Тривимірна поверхня флуктуаційної частини в'язкості динамічного скейлінгу, що відповідає рівнянню (1.23) для розчину ізомаляна кислота-вода [85,349]

Водночас, вигляд поверхонь флуктуаційної частини в'язкості, побудованої на основі динамічної теорії критичних явищ (1.23), рис.3.3, 3.4,

узгоджуються з експериментальними даними у вузькому діапазоні температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$ лише при критичній концентрації розчину $x = x_{кр}$.

Цей висновок впливає при порівнянні вигляду двох рівнянь в'язкості $\eta_{\phi n1}(x, T)$ (3.3) та $\eta_{\phi n2}(x, T)$ (1.23) уздовж термодинамічного напрямку критичної ізоконцентрати. Ці графіки функції представлені на рис. 3.5.

Дійсно, як показує аналіз даних наведених на рис. 3.5, виходячи з динамічної теорії критичних явищ [3,36,38,39,172,173] флуктуаційна частина в'язкості $\eta_{\phi n2} \sim t^{-\nu/\eta}$ (1.24) при підході до критичної температури ($t \rightarrow 0, |t| < 10^{-4} \div 10^{-5}$) необмежено зростає.

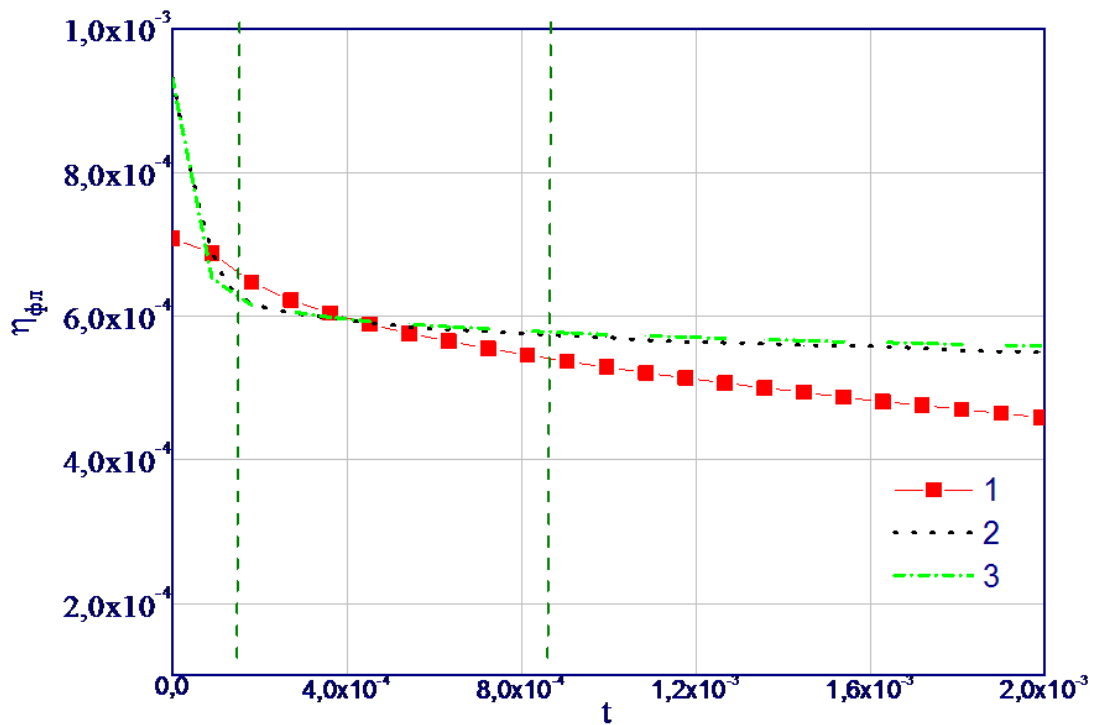


Рис. 3.5. Температурні залежності флуктуаційної частини в'язкості уздовж критичної ізоконцентрати з урахуванням просторової дисперсії системи (3.3) $\eta_{\phi n1}(x_{кр}, T) - 1$ та динамічної теорії критичних явищ $\eta_{\phi n2}(x_{кр}, T)$: 2 – симетризовані криві (1.23), 3 – асиметричні криві (1.23)

Водночас, величина флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{\text{фл}}(x, T)$ (3.3) з урахуванням просторової дисперсії [70,75,97,108,111,118,415] у критичній точці досягає скінченного значення. Цей результат підтверджується усіма експериментальними даними, як власними [70,75,97,108,111,118,415] так і численними літературними даними [183,201,202,204,264,410–414].

Позаяк, аналіз даних, рис. 3.5, підтверджує, що при відході від критичної температури розшарування в області температур ($|t| > 10^{-3}$), де величина $q_1 R_c < 1$, спостерігається істотна відмінність експериментальних даних $\eta_s(T, x)$ від результатів теорії [3,36,38,39,172,173].

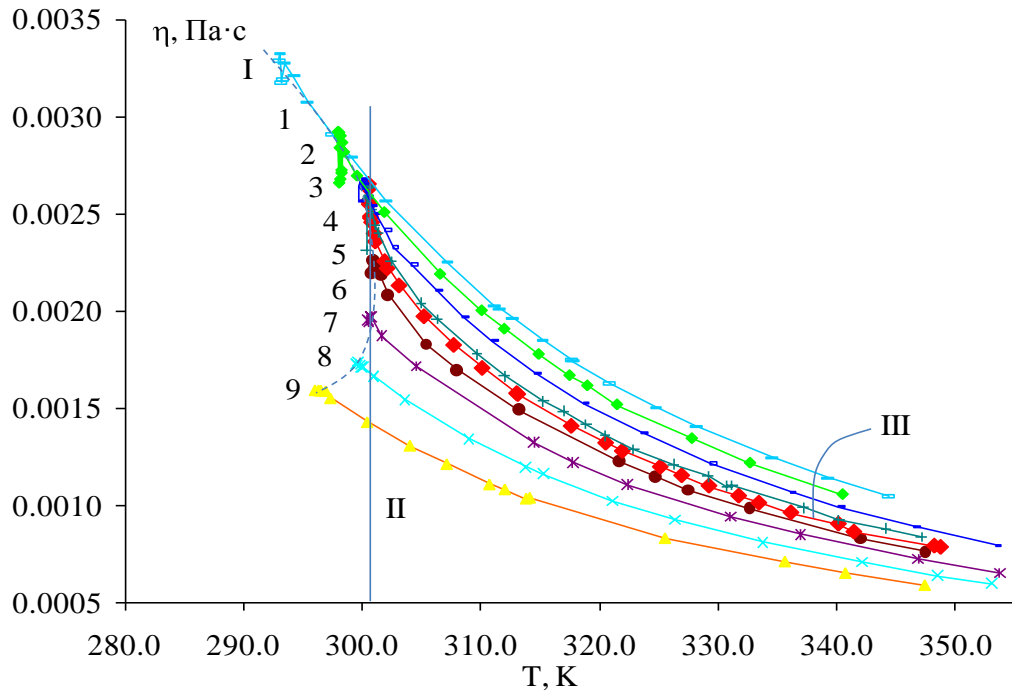
Важливо відмітити, що ґрунтовний аналіз поведінки в'язкості різних за своєю природою молекулярних бінарних розчинів з критичною точкою розшарування показав, що флуктуаційна частина в'язкості $\eta_{\text{фл}}(x, T)$ є меншою, ніж регулярна $\eta_p(x, T)$: ($\eta_{\text{фл}}(x, T) < \eta_p(x, T)$), а отже, в експериментальних умовах доступних для спостереження не виконується припущення теорії динамічного скейлінгу $\eta_{\text{фл}}(x, T) \gg \eta_p(x, T)$ [205,409]. Ця особливість також є очевидним індикатором обмеженості застосування формули (1.23).

У подальшому перевіримо чи виконується висновок щодо формул (3.3) та (1.23) при аналізі експериментальних даних вздовж критичної ізоконцентрати (підпункт 3.5).

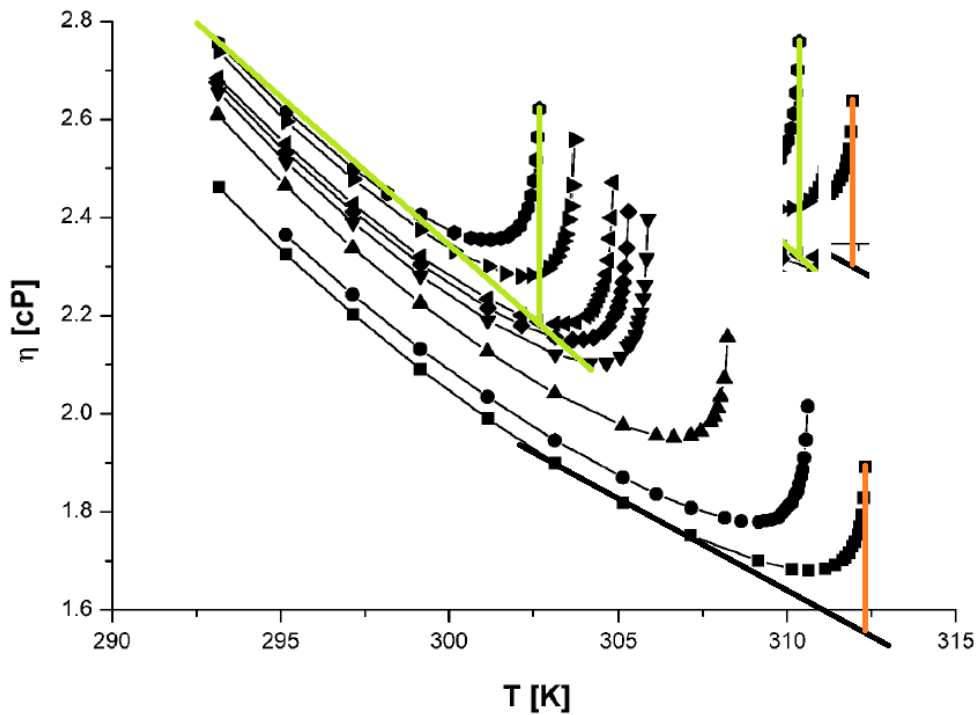
3.4. Тривимірні поверхні динамічної в'язкості $\eta_s(x, T)$ за експериментальними даними реологічних вимірювань поблизу критичної температури розшарування

Спершу, для побудови 3-вимірних поверхонь динамічної в'язкості $\eta_s(x, T)$, були використані експериментальні дані поведінки в'язкості досліджуваних бінарних розчинів у широкій області температур $t > 0$, $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$) і концентрацій $x > x_{\text{кр}}$, $x < x_{\text{кр}}$, що містить їхні критичні значення

$T_{кр}$, $x_{кр}$. На взірць, на рис. 3.6 (а, б) наведено дані для розчинів різної фізико-хімічної природи.



a



б

Рис. 3.6. Температурні залежності динамічної в'язкості η_s x, T поблизу критичної температури розшарування для різних концентрацій бінарних

розчинів а) ізомасляна кислота-вода ($x_1 = 20\%$, $x_2 = 24\%$, $x_3 = 29\%$, $x_4 = 33\%$, $x_{c5} = 38\%$, $x_6 = 39\%$, $x_7 = 45\%$, $x_8 = 52\%$, $x_9 = 58\%$) [349,421], б) триметилперидин-вода + NaBr [185]

Для аналізу отриманих експериментальних даних використовували формулу з врахуванням просторової дисперсії, отриману на підставі динамічної теорії критичних явищ [70,75,85,111]:

$$\eta_s(T, x) = \eta_{pez}(T, x) + \eta_{фл}(T, x) = \chi^{-1} \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) + \frac{\Delta \eta_0 R_c(T, x)}{\left[1 + q_2 R_c(T, x)^2\right]^{\frac{1}{2} 1-\eta}}. \quad (3.9)$$

На зразок, на рис. 3.7 наведено апроксимація отриманих експериментальних даних динамічної в'язкості бінарного розчину н-пентанол-нітрометан за допомогою формули (3.9).

Детальний аналіз даних, наведених на рис. 3.7, показує, що вздовж різних термодинамічних напрямків: критичної ізоконцентрати та ізотерми, межі поділу фаз, включно з близьким околom критичної точки розшарування, регулярна частина динамічної в'язкості є більшою за її флуктуаційну частину (3.1).

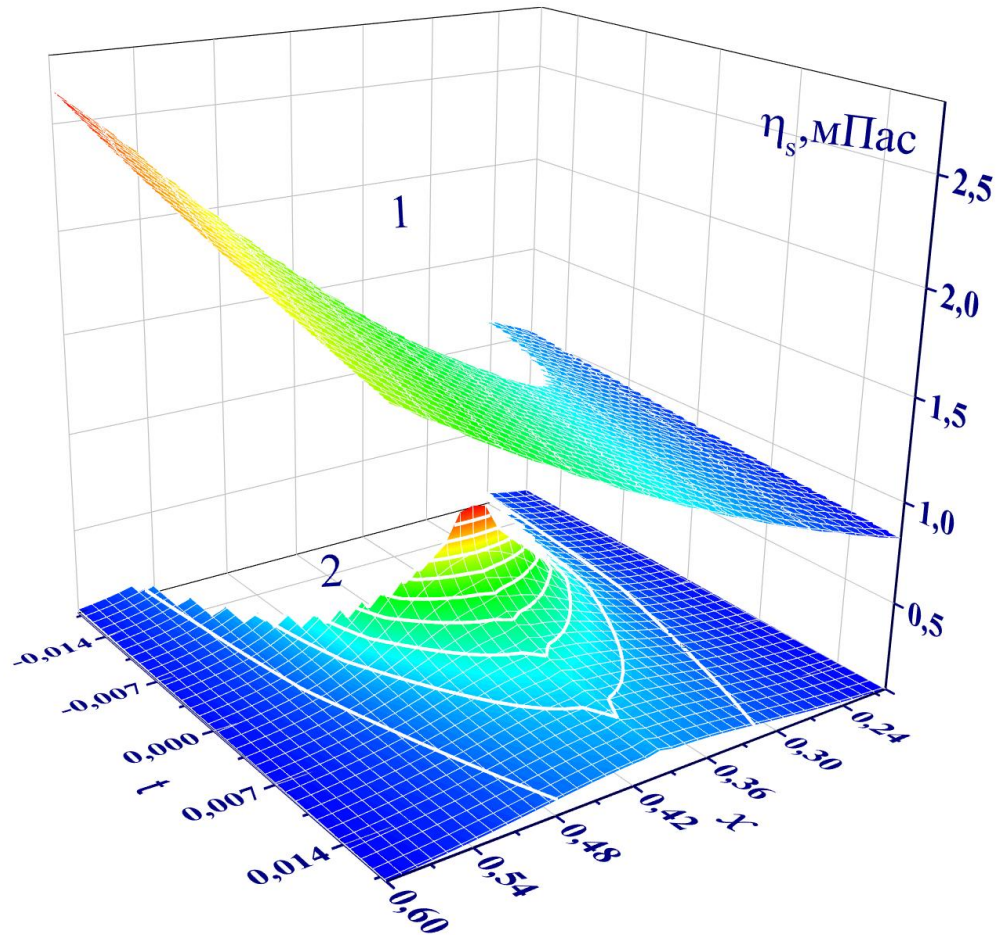


Рис. 3.7. Тривимірні поверхні регулярної $\eta_{рег} x, T$ - 1 (3.5) та флуктуаційної $\eta_{фл} x, T$ - 2 (3.3) частин динамічної в'язкості бінарного розчину н-пентанол-нітрометан, що відповідає рівнянню (3.2) та отриманим експериментальним даним

Враховуючи, що така ж тенденція зберігається для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів (таб. 2.1), можна стверджувати, що в області параметрів доступних для експериментального вимірювання не виконується припущення ФТФП [70,75,85,111] $\frac{\eta_{фл}}{\eta_{рег}} \gg 1$.

Використовуючи пропонуване рівняння (3.9) та отримані експериментальні дані було побудовано тривимірні поверхні повної в'язкості $\eta_s x, T$ усіх досліджуваних розчинів. На кшталт, на рис. 3.8 наведено поверхню для розчину н-пентанол-нітрометан.

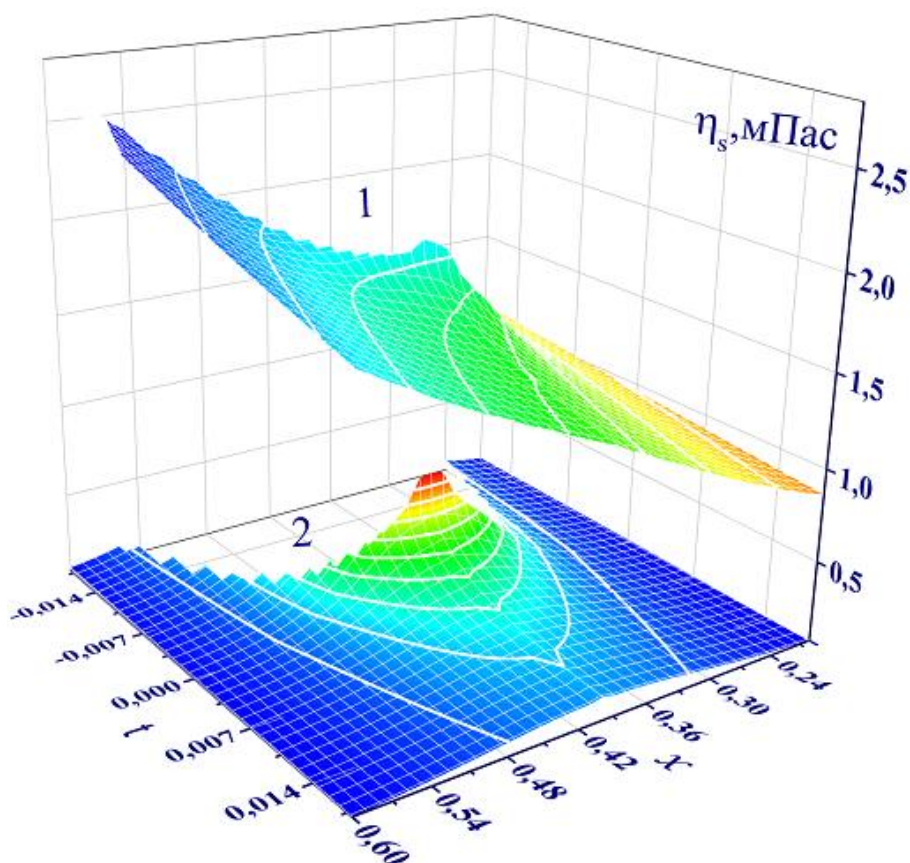


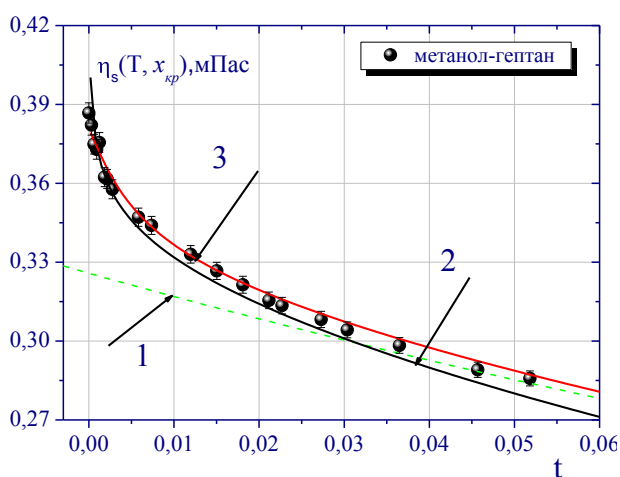
Рис. 3.8. Тривимірні поверхні повної $\eta_s(x, T)$ - 1 (3.9) та флуктуаційної $\eta_{fl}(x, T)$ - 2 (3.3) частин динамічної в'язкості бінарного розчину н-пентанол-нітрометан, що відповідає рівнянню (3.9) та отриманим експериментальним даним

Як бачимо (рис. 3.8) для молекулярних бінарних розчинів з критичною температурою розшарування у досліджуваному діапазоні термодинамічних параметрів надлишкова, флуктуаційна природа визначаються регулярними, молекулярними механізмами, що яскраво підтверджують дані наведені на рис. 3.8, 3.7.

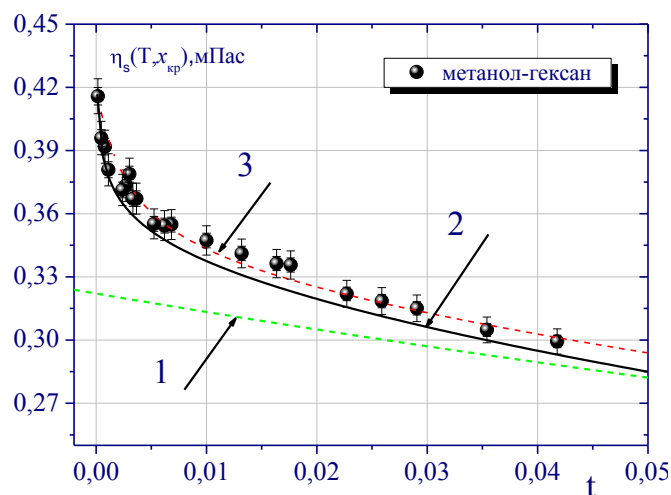
Ці дослідження також дозволили вперше одночасно проаналізувати поведінку в'язкості розчинів уздовж різних граничних термодинамічних критичних напрямків: межі поділу фаз (I), критичної ізотерми (II), критичної ізоконцентрати (III) (рис. 3.6. а).

3.5. Порівняльний аналіз рівнянь динамічної в'язкості бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати

В даному розділі два якісно різних рівняння (1.23) та (3.9) одночасно були використані при аналізі експериментальних даних температурної залежності динамічної в'язкості $\eta_s(x_{кр}, T)$ широкого класу молекулярних розчинів з критичними параметрами [75,107,108,111] уздовж критичної ізоконцентрати $x=x_{кр}$. Для цього були використані результати власних експериментальних досліджень в'язкості молекулярних бінарних розчинів в області критичної температури розшарування: метанол-гептан, метанол-гексан, н-пентанол-нітрометан. Також були використані літературні дані вимірювання в'язкості розчинів триметилперидин-важка вода (ЗМП-Д₂О), ЗМП-Д₂О+NaCl [185,353] в околі критичної точки розшарування. Ці експериментальні дані зображено на рис. 3.9 (а, б, в, г, д).



а



б

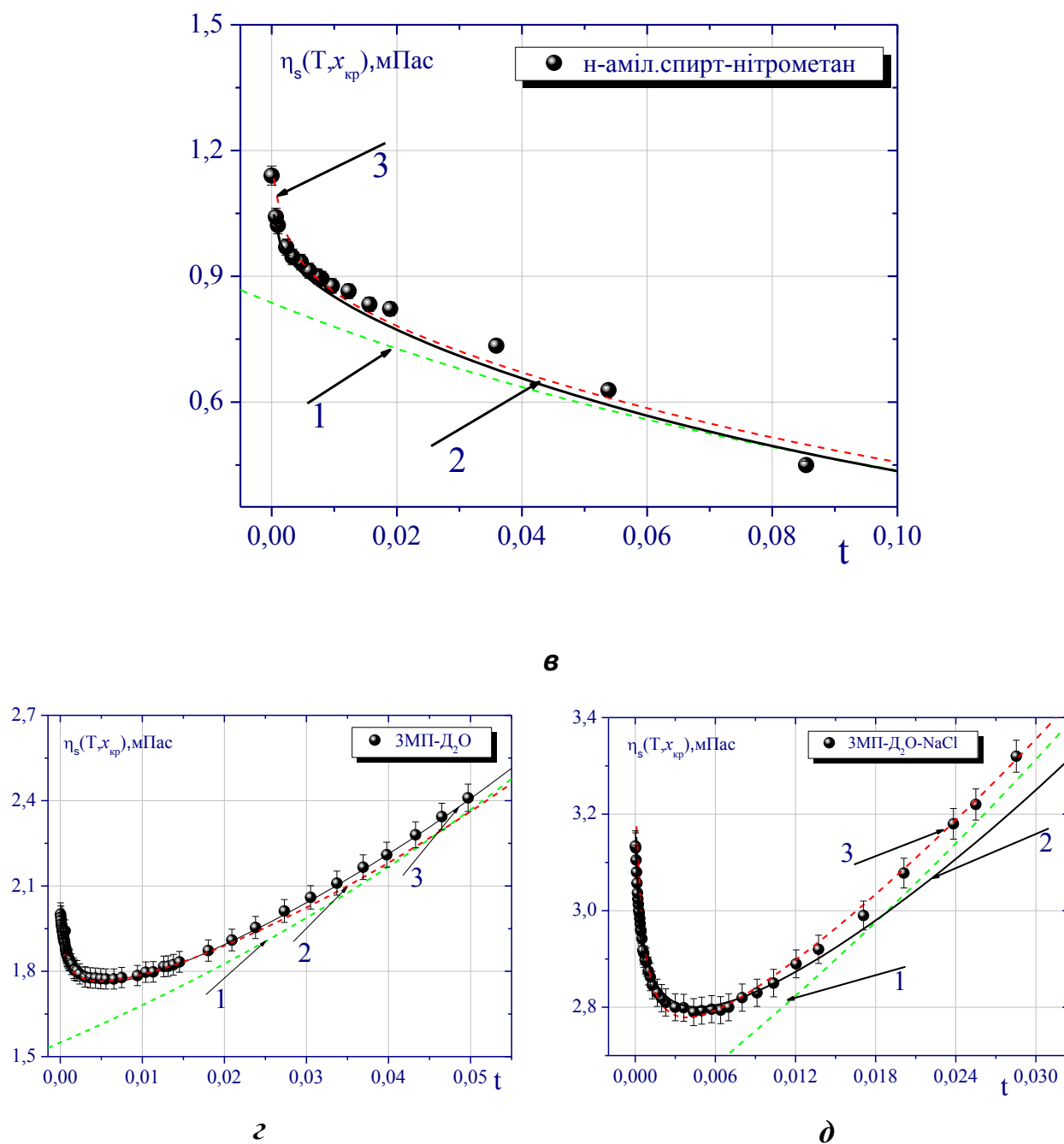


Рис. 3.9. Температурні залежності динамічної в'язкості $\eta_s(x_{cp}, T)$ розчинів уздовж ізоконцентрати $x=x_{cp}$: а) метанол-гептан; б) метанол-гексан; в) н-аміловий спирт-нітрометан; г) розчин 3МП-Д₂О [353]; д) розчин 3МП-Д₂О+NaCl [185]

На рис. 3.9 (а, б, в, г, д) лініями зображено:

1- Температурна залежність регулярної частини динамічної в'язкості

$$\eta_{рег} = A \exp B/T ;$$

2- В'язкість розчинів розраховані за формулою (1.23);

3- В'язкість розчинів розраховані за формулою (3.9).

В'язкість розчинів з критичною концентрацією реально повинна бути представлена у вигляді двох складових:

$$\eta_s(T, x) = \eta_{рег}(T, x) + \eta_{фл}(T, x) = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) + \frac{\Delta\eta_0 R_{01} t^{-\nu}}{\left[1 + q_2 R_{01} t^{-\nu}\right]^{\frac{1}{2} 1-\eta}}. \quad (3.10)$$

Згідно динамічної теорії критичних явищ у цій формулі флуктуаційна частина динамічної в'язкості виражається через радіус кореляції системи вздовж критичної ізоконцентрати співвідношенням $R_{c1} = R_{01} t^{-\nu}$ (3.4) [39,41–43,53] і представляється у вигляді:

$$\eta_{фл} \sim R_c(t)^{-\nu} = R_{01}^{-\nu} t^{\nu^2}. \quad (3.11)$$

На превеликий жаль, в [39,41–43,53] конкретно не визначена температурна область застосування цього співвідношення. Як видно з (3.11) при підході до критичної температури ($t \rightarrow 0$) відношення $\frac{\eta_s}{\eta_{РЕГ}}$ необмежено зростає. Однак аналіз великої кількості експериментальних даних $\eta_s(x_{кр}, T)$ свідчить про скінченність величини в'язкості у критичному стані вздовж критичної ізоконцентрати при $T = T_{кр}$. Відносно скінченності в'язкості у критичному стані свідчать і розрахунки М.Фіксмана [162], які, шкода, не

знайшли необхідної уваги з боку сучасних авторів динамічної теорії критичних явищ.

Запропоноване рівняння флуктуаційної частини в'язкості вздовж ізоконцентрати [70–72,75,95,97]:

$$\eta_{\text{фл}2} T, x_{\text{кр}} = \frac{\Delta\eta_0 R_{01} t^{-\nu}}{\left[1 + q_2 R_{01} t^{-\nu}\right]^{\frac{1}{2} 1-\eta}}, \quad (3.12)$$

як і достатньо складне інтегральне рівняння М.Фіксмана [162], враховує просторову дисперсію системи, що забезпечує скінченність в'язкості в критичній точці. Окрім того, у граничному випадку $(q_2 R_c)^2 \ll 1$ (3.12) збігається з результатами М.Фіксмана $\eta_{\text{фл}}(t) \sim R_c \sim t^{-\nu}$.

При цьому слід зауважити, що застосування в розрахунках лише однієї формули (3.10) не дає можливості визначити величину критичного показника в'язкості z_η , який входить у цю формулу у вигляді добутку ($\eta_{\text{фл}} \sim t^{-z_\eta \nu}$). Для його розрахунку необхідно окремо визначити величину критичного показника радіуса кореляції системи ν ($R_c \sim t^{-\nu}$).

При аналізі експериментальних даних критичних розчинів для визначення величини флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{\text{фл}}(x_{\text{кр}}, T)$ (3.12) отриманих експериментальних [75,107,108,111] і літературних даних [185,213,349,353], спочатку у закритичній області температур ($t > 10^{-2}$), де $\eta_{\text{рег}} \gg \eta_{\text{фл}}$, були розраховані параметри А і В регулярної частини в'язкості $\eta_{\text{рег}}$ за процедурою, детально описаною у 3.2 (одержані дані показані в табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Параметри рівняння (3.10), що характеризують в'язкість досліджуваних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати поблизу критичної температури розшарування

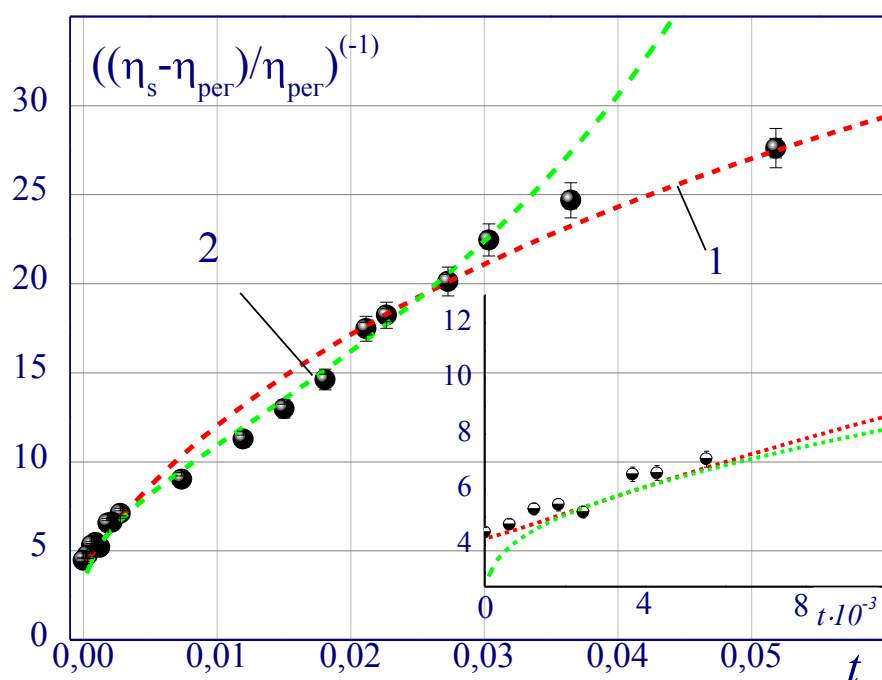
<i>Дослід- жуваний розчин</i>	<i>A, мПа·с</i>	<i>B, К</i>	<i>$\Delta\eta_0$ мПа·с</i>	<i>n=v</i>	<i>x_η</i>	<i>(q₁r₀)</i>	<i>(q₂r₀)</i>
<i>Метанол- гептан</i>	0,2·10 ⁻¹	900	0,18·10 ⁻²	0,63	0,063	0,18	0,028
<i>Метанол- гексан</i>	0,2·10 ⁻¹	875	0,19·10 ⁻²	0,61	0,066	0,16	0,02
<i>н-пентанол- нітрометан</i>	0,66·10 ⁻³	2150	0,45·10 ⁻²	0,64	0,063	0,2	0,014
<i>ЗМП-Д₂О</i>	0,49·10 ⁻³	2520	0,75·10 ⁻²	0,60	0,067	0,17	0,015
<i>ЗМП- Д₂О+NaCl</i>	0,51·10 ⁻³	2530	0,6·10 ⁻²	0,62	0,064	0,065	0,009
<i>Ізوماсляна кислота-вода</i>	0,42·10 ⁻³	2330	0,6·10 ⁻²	0,62	0,064	0,065	0,009

Похибки наведених у таблиці розрахованих величин становили: 0,063±0,008.

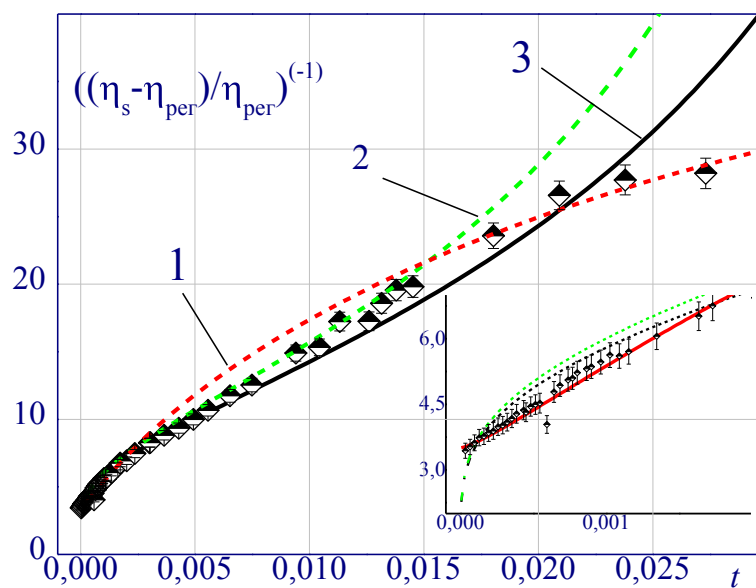
Перевіримо тепер відповідність рівнянь (3.10) і (1.23) існуючим експериментальним даним $\eta_s, x_{кр}, T$ і визначимо температурну область їхнього застосування. Необхідно відмітити, що ця область повинна відповідати також і області мультиплікативності в'язкості (3.12), яку введено в [203,409]. Для цього спочатку із співставлення між собою співвідношень (1.23) та (1.24) знаходимо вигляд флуктуаційної частини в'язкості виходячи з динамічної теорії критичних явищ [39,41–43,53]:

$$\left(\frac{\eta_{\text{дн1}}}{\eta_{\text{рег}}}\right)^{-1} = \left[\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^{-\eta} t^{-\alpha_\eta} - 1\right]^{-1}. \quad (3.13)$$

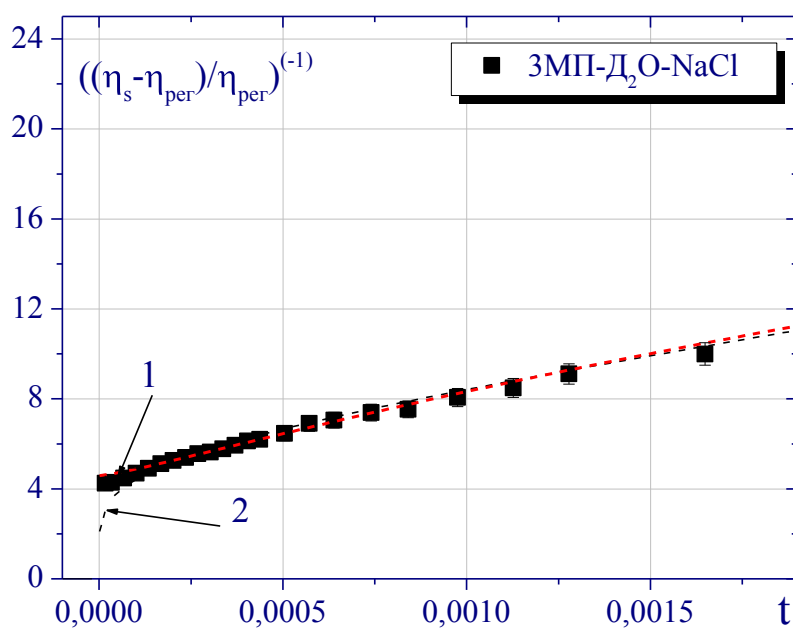
Порівняємо вигляд цієї залежності з експериментальними даними флуктуаційної частини в'язкості подвійних розчинів: Ця величина флуктуаційної частини динамічної в'язкості η_s $x_{кр}, T$ КТР, флуктуаційної області температур $t \leq 10^{-3}$, представлена на вставках до деяких рис. 3.10.



a



б



в

Рис. 3.10 (а, б в). Залежність відношення $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1}$ від приведеної температури: ($t=10^{-5}-10^{-3}$): а) метанол-гептан; б) розчину 3МП-Д₂О; в) розчину 3МП-Д₂О+NaCl [422]

На цьому рисунку точками представлені експериментальні дані, а кривими результати теоретичного аналізу:

- 1- В'язкість розчинів розраховані за формулою (3.10);
- 2- В'язкість розчинів розраховані за формулою (1.23);
- 3- В'язкість розчинів розраховані за формулою з урахуванням кросоверної функції динамічної в'язкості (3.15).

Тобто, саме цю область температур можна охарактеризувати як область мультиплікативності в'язкості [203,409].

Параметри співвідношень (3.10), (1.23) подано в табл. 3.2. Як видно теоретичні криві $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1}(t)$ описують наші експериментальні [75,107,108,111] та літературні дані [185,213,349,353] лише у вузькій області температур $10^{-5} < t < 10^{-4}$, де величина $qR_c \gg 1$.

Як видно з рис. 3.9, 3.10 в області $t < 10^{-5}$, коли відношення $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1} \rightarrow 0$ експериментальні дані $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1}$ відхиляються від теоретичної кривої (1.23) та прагнуть до постійної границі $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1}(t \rightarrow 0) \rightarrow \text{const}$.

При віддаленні від критичної точки розшарування в області параметру $t > 10^{-4} \div 10^{-3}$ спостерігається систематичне віддалення теоретичної кривої (1.23) від результатів експерименту.

Як показує аналіз даних наведених на цих рисунках, при наближенні до критичної температури ($t \rightarrow 0$) експериментальні дані обернених величин $\eta_{\text{фл}}^{-1}$ прагнуть до постійного значення $\eta_{\text{фл}}^{-1}(t=0) = \eta_{\text{флс}}^{-1} = \frac{q_2 r_0}{\Delta \eta_0}$ (див. рис. 3.10 (а, б, в)).

Далі у логарифмічному масштабі була проаналізована температурна залежність різниці величин $(\eta_{\text{фл}}^{-1} - \eta_{\text{флс}}^{-1}) = \Delta\eta_{\text{фл}}^{-1} \sim t^n$. Встановлено, що для всіх досліджуваних розчинів з критичною температурою розшарування величина показника $n = 0,62 \pm 0,03$ в цій залежності збігається з величиною критичного показника радіуса кореляції $\nu = 0.63$ [39,41–43,53]. Значення величин показника n , амплітуд $\Delta\eta_0$ та (q_2r_0) в (3.10) для усіх досліджуваних молекулярних розчинів, наведено в табл.3.2.

У подальшому проаналізовані дані вздовж ізоконцентрати (рис.3.9) були використані для визначення величини критичного показника в'язкості x_η ($\eta_s(t) \sim t^{x_\eta \cdot \nu}$). Для цього, виходячи з температурної залежності відношення

$$\frac{\eta_s(t)}{\eta_{\text{пер}}(t)} \approx t^{x_\eta \cdot \nu} \quad (1.23)$$

спершу була визначена величина $x_\eta \nu = 0.04 \pm 0,005$.

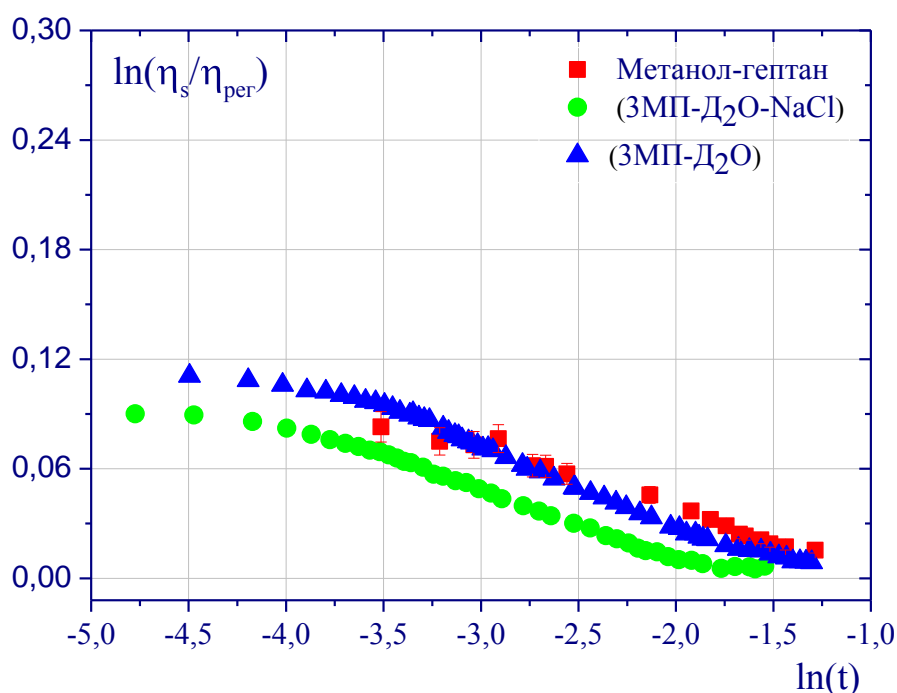


Рис. 3.11. Температурна залежність відношення $\frac{\eta_s(t)}{\eta_{\text{пер}}(t)} \approx t^{x_\eta \cdot \nu}$ у подвійному логарифмічному масштабі

Після визначення величини $x_\eta v = 0.04$, враховуючи значення отриманого раніше показника $n \cong v = 0.62 \pm 0.03$ ($\Delta \eta_{\phi n}^{-1} \sim t^n$), знайдена величина критичного показника в'язкості $x_\eta = 0.065 \pm 0.01$ (табл. 3.2). Цей результат узгоджується з даними інших експериментальних досліджень в'язкості поблизу особливих точок різної природи [184,187,190,193,194,196,204,210,416,423–425].

Величина цього показника була розрахована в області температур $10^{-4} < t < 10^{-2}$, всередині якого параметр $(q_1 R_c)$ рівняння (1.23) більше 1 ($q_1 R_c > 1$) [75]. Ретельний аналіз даних наведених на рис. 3.9 в області температур $t < 10^{-4}$ та $t > 10^{-2}$ показує систематичне відхилення експериментальних точок від теоретичної залежності (1.23). Це зумовлено тим, що при $t > 10^{-2}$ параметр $(q_1 R_c) < 1$ та тоді формула (1.23) у відповідності до [203,409] вже не працює. У визначеному діапазоні температур, згідно [3,172] для узгодження рівняння (1.23) з експериментальними даними $\eta_s(x_{кр}, T)$ динамічної в'язкості розчинів з критичним значенням концентрації необхідно враховувати кросоверну функцію $\Phi(x)$ параметра $x = (q_1 R_c)^{-1}$ у рівнянні (1.23). В області $t < 10^{-4}$ відхилення експериментальних даних $\eta_s(x_{кр}, T)$ від теоретичної кривої (1.23) пов'язане зі скінченим значенням динамічної в'язкості розчинів поблизу КТ ($t \rightarrow 0$), що було передбачено ще у теоретичних розрахунках М.Фіксмана [162].

Авторами робіт [3,172] формула для кросоверної функції має вигляд:

$$\Phi(x) = \left(1 + Cx\right)^{-\nu} = \left(1 + C_1 t^\nu\right)^{-\nu}. \quad (3.14)$$

У відповідності до [426] постійний параметр $C_1 = 0,6 \approx \nu$. Тоді враховуючи вигляд кросоверної функції (3.14) формулу (1.23) необхідно представити у вигляді:

$$\eta_s = \eta_{pez}(q_1 r_0)^{Z_\eta} \left(\frac{t}{t_0}\right)^{Z_\eta} \cdot \Phi(x) = \eta_{pez}(q_1 r_0)^{Z_\eta} \left(\frac{t}{t_0}\right)^{Z_\eta} \cdot \left(1 + 0,6 \cdot t^\nu\right)^{-\nu}. \quad (3.15)$$

Наведене рівняння (1.23) може адекватно описувати експериментальні дані $\eta_s, x_{кр}, T$ у широкій області температур $t = 10^{-4} \div 10^{-2}$ для усіх молекулярних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати. Як видно, завдяки використанню кросоверної функції $\Phi(x)$ (3.14) вдається узгодити теоретичні розрахунки з експериментальними даними (рис. 3.10 (а, б, в)).

На підставі (3.15) та (3.14) знайдено новий вигляд співвідношення (3.13) [71,72,108,111]:

$$\left(\frac{\eta_{фл}}{\eta_p} \right)^{-1} = [q_1 r_0 \int_0^{\infty} t^{-\nu Z_\eta} \Phi(x) - 1]^{-1} = [q_1 r_0 \int_0^{\infty} t^{-\nu Z_\eta} (1 + Ct^\nu) - 1]^{-1}. \quad (3.16)$$

Проаналізуємо тепер вигляд залежностей і запропонованого рівняння динамічної в'язкості вздовж критичної ізоконцентрати (3.16) в області температур близьких до критичної ($t < 10^{-4}$). Ця залежність наведена на рис. 3.10. Як бачимо, за температур $t = 10^{-4} \div 10^{-3}$ обидва співвідношення і (3.10) та (3.15) адекватно описують експериментальні дані $\eta_s, x_{кр}, T$. Однак при $t \rightarrow 0$ експериментальні значення величини в'язкості цих розчинів прагнуть до постійного значення $\eta_{фл}^{-1}(t=0) = \eta_{флс}^{-1} = \frac{q_2 r_0}{\Delta \eta_0}$, що підтверджують теоретичні розрахунки М. Фіксмана [162] та вигляд співвідношення (3.10).

У співвідношеннях (3.10) та (3.15), отриманих на підставі якісно відмінних теоретичних підходів для узгодження з експериментальними даними [75,107,108,111] використано різні значення безрозмірних параметрів $x = (qr_0)$ (табл.3.2): $x_1 \approx 0,1$ в (1.23) та $x_2 \approx 0,01$ в (3.10) ($x_1 \gg x_2$). При амплітудах радіуса кореляції $R_{01} \approx (3 \div 5) \overset{0}{A}$ обернені величини хвильових векторів відповідно дорівнюють: $q_1^{-1} = (30 \div 50) \overset{0}{A}$ в (1.23) та $q_2^{-1} = (300 \div 500) \overset{0}{A}$ в (3.10). Ці величини q^{-1} відповідають радіусам кореляції якісно різних станів

системи: в (1.23) $q_1^{-1} = R_{c1} = (30 \div 50) \overset{\circ}{\text{A}}$ на кордоні флуктуаційної області ($t \geq 10^{-2}$); в (3.10) $q_2^{-1} = R_{c2} = (300 \div 500) \overset{\circ}{\text{A}}$ на кордоні гідродинамічної області ($t \leq 10^{-3}$).

На підставі проведених розрахунків і порівняння співвідношень (1.23), (3.9) - (3.16) з експериментальними даними поведінки в'язкості різного класу молекулярних розчинів $\eta_s, x_{кр}, T$ поблизу критичної температури розшарування можна зробити наступні висновки:

1. Рівняння в'язкості (1.23), яке отримано в наближенні мультиплікативного характеру в'язкості за умови коли $\left(\frac{\eta_{фл}}{\eta_{рег}} \right) \gg 1$ може бути використано лише в близькому околі критичної точки $t \approx 10^{-5}$.
2. При віддаленні від критичної температури в область температур $t = 10^{-4} \div 10^{-2}$ для співставлення теорії (1.23) з результатами експерименту необхідно використовувати кросоверну функцію $\Phi(x)$ (3.14).
3. Використання вигляду флуктуаційної частини в'язкості з урахуванням просторової дисперсії (3.12) дає можливість адекватно описати експериментальні дані $\eta_s, x_{кр}, T$ в усьому діапазоні температур $t = 10^{-2} \div 10^{-5}$ уздовж критичної ізоконцентрати, а ще – враховує скінченність динамічної в'язкості при $t=0$.

3.6. Асимптотики флуктуаційної частини в'язкості бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати

На наступному етапі дослідження одержані власні експериментальні [75,107,108,111] та численні літературні дані [185,213,349,353] флуктуаційної частини динамічної в'язкості $\eta_{фл}, x_{кр}, T$ були використані для перевірки виду

асимптотик запропонованого вище рівняння (3.12) у різних граничних випадках уздовж критичної ізоконцентрати.

У критичній області ($t \rightarrow 0$, $q_2 R_c \rightarrow \infty$) на основі рівняння (3.10) знаходимо, що

$$\eta_{\phi_l}^{-1} = \frac{q_2 R_{10}}{\Delta \eta_0} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{t^\nu}{q_2 R_{10}} \right)^2 \right] = a_0 + a_1 t^{2\nu}, \quad (3.17)$$

$$a_0 = \frac{q_2 R_{10}}{\Delta \eta_0}, \quad a_1 = \frac{1}{2(q_2 R_{10}) \Delta \eta_0}.$$

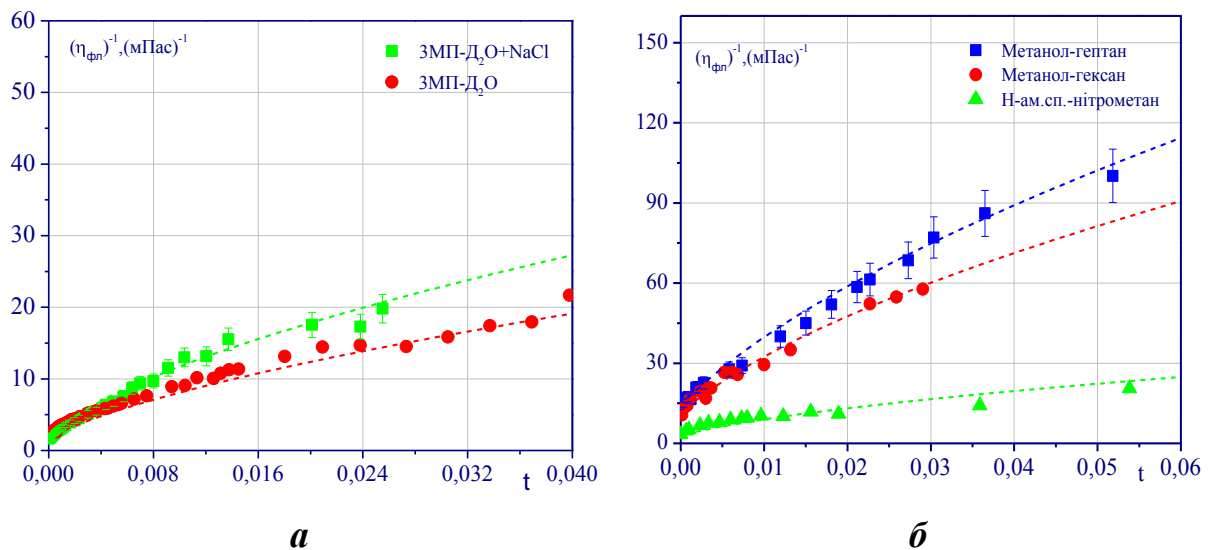


Рис. 3.12. Температурна залежність флуктуаційної частини в'язкості η_{ϕ_l} , $x_{кр}$, T : *а* – літературні дані [185,353], *б* - отримані експериментальні дані. Суцільні лінії описують вид рівняння (3.17), параметри якого a_i та b_i представлені в табл. 3.3

Як видно з (3.10) за критичних температур ($t=0$) в'язкість набуває скінченного значення. При віддаленні від КТ обернене значення $\eta_{\phi_l}^{-1}$ змінюється за квадратичним співвідношенням $\eta_{\phi_l}^{-1} = const + a_1 (t^\nu)^2$.

У протилежному граничному випадку, у гідродинамічній області ($q_2 R_c \ll 1$) з (3.12) маємо, що

$$\begin{aligned} \eta_{\text{фл}}^{-1} &= \eta_0 t^{-\nu} + \frac{(q_2 R_{10})^2}{2} \eta_0 t^{\nu} = \\ &= \eta_0 t^{-\nu} + \frac{\eta_{\text{фл}}^{-2}}{2} \Delta \eta_0 t^{-\nu} = b_0 t^{\nu} + b_1 t^{-\nu}, \\ b_0 &= \frac{1}{\Delta \eta_0}, \quad b_1 = \frac{(q_2 R_{10})^2}{2 \Delta \eta_0} = \frac{b_0 (q_2 R_{10})^2}{2}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Виходячи з (3.17) і (3.18) знаходимо добуток $q_2 R_{01}$, що визначається співвідношенням:

$$q_2 R_{01} = \frac{a_0}{b_0}. \quad (3.19)$$

Згодом, на основі (3.19) рівняння (3.12) може бути представлено також у вигляді:

$$\eta_{\text{фл}}(x_{\text{кр}}, T) = \left[\frac{\eta_0^{-1} t^{-\nu}}{1 + \left(\frac{a_0}{b_0} t^{-\nu} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.20)$$

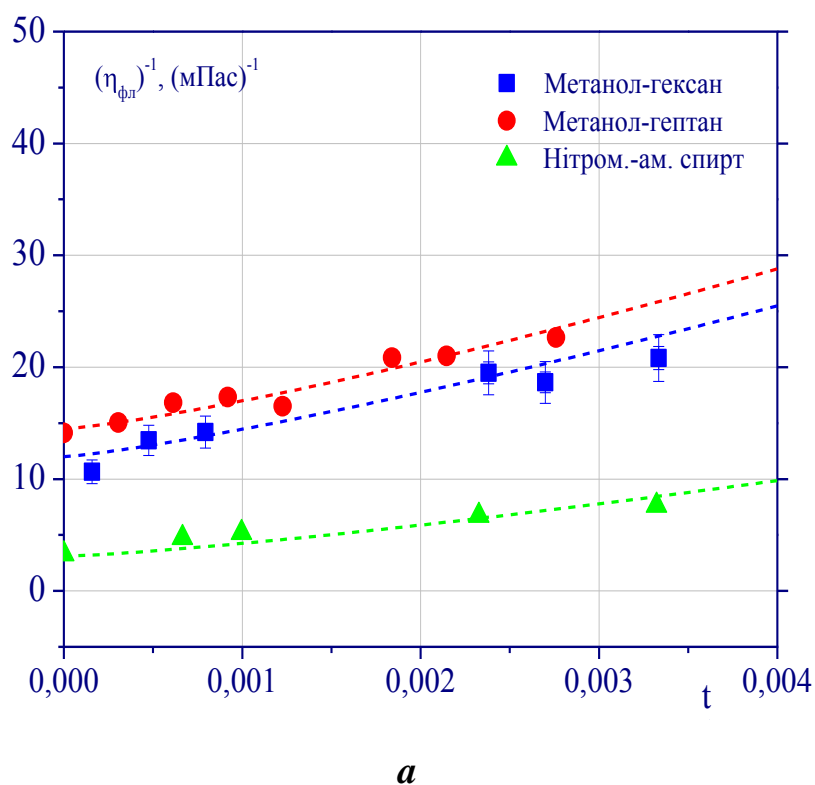
Запропоновані рівняння флуктуаційної частини $\eta_{\text{фл}}(x_{\text{кр}}, T)$ динамічної в'язкості уздовж критичної ізоконцентрати (3.12), (3.20), вид його асимптотик (3.18), (3.19) були перевірені за даними температурної залежності в'язкості досліджуваних рідинних систем [75,107,108,111] і літературних даних [185,353] поблизу КТР для двох граничних випадків: $(q_2 R_c)^2 \gg 1$ (рис. 3.13), $(q_2 R_c)^2 \ll 1$ (рис. 3.14).

Суцільними лініями на цих рисунках показані асимптотики (3.18) і (3.19), параметри яких a_0 , a_1 , b_1 , b_0 , ν та добуток q_2R_{10} (3.12), наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Параметри, що визначають рівняння асимптотик флуктуаційної частини динамічної в'язкості $\eta_{\text{фл}} x_{\text{кр}}, T$ (3.12) уздовж критичної ізоконцентрації молекулярних розчинів

Назва системи	a_0 мПа·с	b_0 мПа·с	a_1 мПа·с	b_1 мПа·с
Метанол-гексан	12	500	12000	0,050
Метанол-гептан	15	650	15000	0,200
Нітрометан-н-аміловий спирт	3	144	7936	0,015
ЗМП-Д ₂ О	2	150	5000	0,050
ЗМП-Д ₂ О+NaCl	2	190	6000	0,008



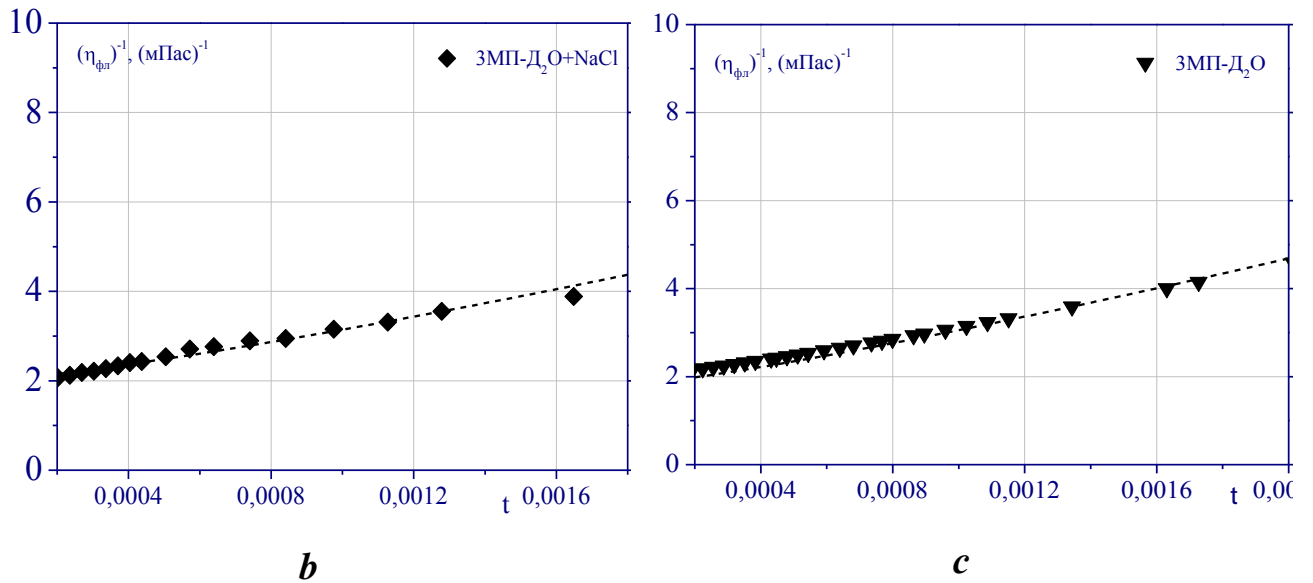
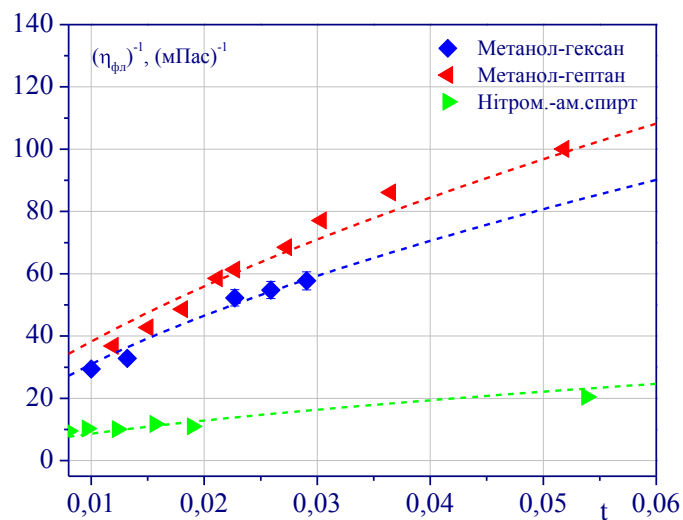


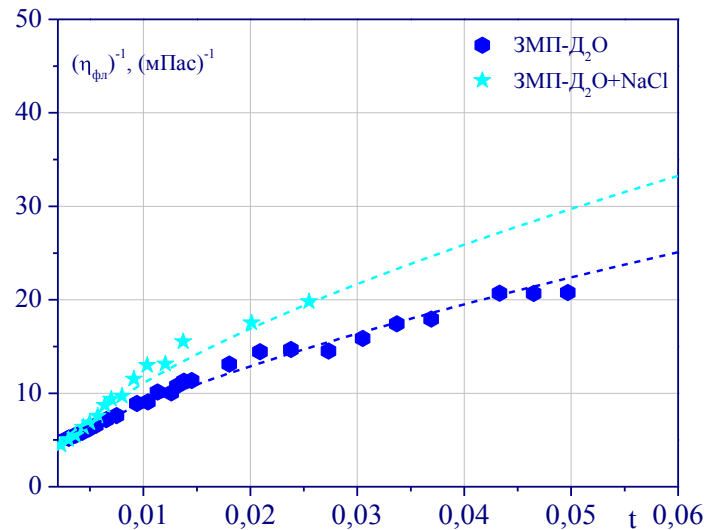
Рис. 3.13. Поведінка в'язкості $\eta_{\text{фл}}^{-1}(x_{\text{кр}}, T)^{-1}$ досліджуваних систем у близькому околі критичної температури ($(q_2 R_c)^2 \gg 1$): $\eta_{\text{фл}}^{-1} = a_0 + a_1 t^{2\nu}$, a – отримані експериментальні дані; b, c – літературні дані [185,353]

Використовуючи ці параметри за допомогою формули (3.19) було розраховано такий важливий параметр флуктуаційної частини в'язкості як

$$q_2 R_{01} = \frac{a_0}{b_0}. \quad (\text{табл. 3.2}). \quad \text{Як видно, його величина в межах похибок експерименту збігається з величиною, визначеною експериментально (рис. 3.12, табл. 3.2).}$$



a



б

Рис. 3. 14. Поведінка в'язкості $\eta_{fl}(x_{кр}, T)^{-1}$ досліджуваних систем у гідродинамічній області температур ($q_2 R_c \ll 1$): $\eta(t)_{fl}^{-1} = b_0 t^\nu + b_1 t^{-\nu}$, a – отримані експериментальні дані; b – літературні дані [185,353]

Як бачимо, представлені у загальному вигляді експериментальні дані $\eta_{fl}(x_{кр}, T)^{-1}$ (рис. 3.1), а також поведінка $\eta_{fl}(x_{кр}, T)^{-1}$ на асимптотиках $q_2 R_c \gg 1$, $q_2 R_c \ll 1$ (рис. 3.13, 3.14) добре узгоджуються з виглядом рівнянь (3.10), (3.12), а також асимптотик (3.19), (3.20) при значеннях їхніх параметрів представлених у табл. 3.2, 3.3.

Проведений подібний аналіз інших літературних даних [183,201,264,405,412,424,427–429] також підтверджує зроблені вище висновки.

Експериментальні дані температурної залежності флуктуаційної частини динамічної в'язкості уздовж термодинамічних напрямків критичної ізоконцентрати та межі поділу фаз підтверджують прямий зв'язок цієї кінетичної характеристики розчину з радіусом кореляції системи.

3.7. Визначення часу встановлення рівноваги у бінарних розчинах поблизу критичної температури розшарування

Дуже важливим показником при дослідженні властивостей бінарних розчинів з критичними параметрами є час встановлення рівноваги θ_p [430–433]. Тож у цьому розділі приділимо увагу визначенню θ_p . Для визначення часу, необхідного для встановлення рівноважного стану бінарних розчинів, що знаходяться у критичному стані, провели дослідження коефіцієнта дифузії, який пов'язаний з в'язкістю відомим співвідношенням (1.7) [38,39,139,172–176]. Розглянемо отримані результати на прикладі бінарного розчину метанол-гексан [106].

Для цього використовувалися результати попередніх досліджень, проведених методом кореляційної спектроскопії [367]. У зазначеній роботі була досліджена температурна залежність радіуса кореляції $R_c(T)$ та коефіцієнта дифузії $D(T) = q^2 \Gamma \sim R_c^{-1}$ розчина метанол–гексан поблизу критичної температури розшарування. Зазначмо, що при цьому був використаний аналізатор субмікронних частинок Малверна 4700 С. Вимірювальна циліндрична кювета діаметром $d=7$ мм з досліджуваним розчином розміщувалася в рідинний термостат аналізатора Малверна 4700с та термостатувалися з точністю $0,05^\circ\text{C}$. Вимірювання $\Gamma(T)$ та розрахунки $D(T)$ проводилися під кутом 90° розсіяного світла. Як джерело оптичного випромінювання використаний одномодовий гелій-неоновий лазер ($\lambda=632,8$ нм) потужністю 35 мВт.

Методика проведення експерименту детально описана в [58]. Розчин нагрівався до закритичної температури $T=T_{кр}+(2\div 5)^\circ\text{C}$. У цій області температур ($T>T_{кр}$) внаслідок гравітаційного ефекту в розчинах поблизу критичної точки [58] даний розчин стає просторово неоднорідним. Для

усунення цієї неоднорідності, досліджуваний розчин переміщувався струшуванням ампули з речовиною.

Після чого система ставала макроскопічно однорідною. Кожен режим при цьому керується за допомогою терморегулятора при певних температурах ΔT до тих пір, поки система не ставала рівноважною. В процесі термостатування через кожні 5-10 хвилин проводилися вимірювання півширини лінії розсіяного світла $\Gamma(T)$ і, відповідно, коефіцієнта дифузії $D(\theta)$. За час встановлення рівноваги t_p приймався такий проміжок часу, після якого величина коефіцієнта дифузії $D(\theta)$ не змінювалася. Отримані дані залежності коефіцієнта дифузії від часу $D(\theta)$ для температур: $\Delta T_1=0,7$ К, $T_2=1,2$ К, $\Delta T_3=2,8$ К показані на рис. 3.15.

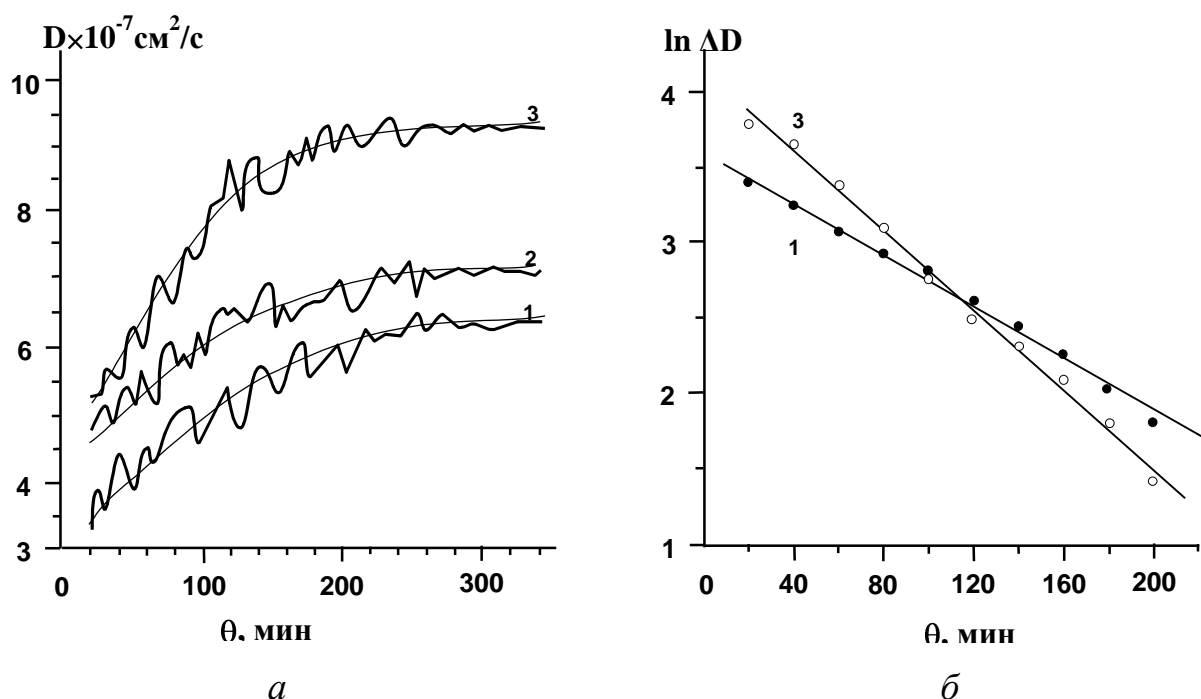


Рис. 3.15. Залежність коефіцієнта дифузії від часу за різних температур: 1 – $\Delta T_1=0,7$ К, 2 – $T_2=1,2$ К, 3 – $\Delta T_3=2,8$ К [106]

Аналіз даних наведених на рис. 3.15 показує, що при наближенні системи до рівноважного стану за цих температур коефіцієнт дифузії збільшувався, досягаючи рівноважного значення через 4-6 годин. Цей результат свідчить про те, що збільшення коефіцієнта дифузії $D(\theta)=k_B T/(\dots)$

$\ln D(\theta) = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ (рис. 3.15) [58] пов'язане зі зменшенням розміру R_c

структурної одиниці досліджуваної дисперсної флуктуаційної системи.

Варто зазначити, що у процесі наближення системи до рівноважного стану при $\Delta T = \text{const}$ коефіцієнт дифузії $D(\theta)$ змінюється відносно деякої плавної кривої (рис. 3.15). Аналіз залежності показав експоненціальний характер наведеної залежності.

$$\Delta D(\theta) = (D(\theta) - D_p) \sim \exp(-\theta/\tau_0). \quad (3.21)$$

Тут D_p – рівноважне значення коефіцієнта дифузії; τ_0 – час релаксації коефіцієнта дифузії до його рівноважного значення D_p .

На рис. 3.15 залежність $D(\theta)$ для двох температур представлена у логарифмічному масштабі (3.15 (б)). З цих даних знаходимо часи релаксації коефіцієнта дифузії до рівноважного значення $D=D_p$ за двох температур: $\Delta T=2,8 \text{ K}$ – $\tau_0=4,6 \cdot 10^3 \text{ c}$; $\Delta T=0,7 \text{ K}$ – $\tau_0=6,9 \cdot 10^3 \text{ c}$. При цьому розміри структурних одиниць r цих нерівноважних флуктуаційних систем змінюються (рис. 3.15) від $r \approx 200 \text{ \AA}$ до рівноважного значення, який рівний радіуса кореляції системи $r=R_c$ ($\Delta T=2,8 \text{ K}$) $\approx 120 \text{ \AA}$ та від $r \approx 500 \text{ \AA}$ до рівноважного значення $r=R_c$ ($\Delta T=0,7 \text{ K}$) $\approx 250 \text{ \AA}$. При наближенні до критичної температури розшарування час релаксації τ_0 , у відповідності до теоретичних прогнозів [430–433] збільшується.

На наступному етапі розчин поступово охолоджувався до температури $\Delta T > 1$, наближеній до критичних ($\Delta T < 1$) та кожний режим термостатування при цьому на протязі більше ніж 10 годин.

Результати цих досліджень показані на рис. 3.15. Видно, що при наближенні до критичної температури розшарування уздовж термодинамічних напрямків критичної ізохори ($T > T_{\text{кр}}$) або уздовж межі поділу фаз ($T < T_{\text{кр}}$) величина коефіцієнта дифузії $D(\Delta T)$ зменшується до деякого постійного значення $D_{\text{кр}}$. Цей результат підтверджує формулою

Феррелла [35,174], отриманої в рамках теорії зв'язаних мод Кавасакі [179] з урахуванням просторової дисперсії ($qR_c \neq 0$).

$$D = \frac{k_B T_{кр}}{16\eta_{фл}} \left(q^2 + R_c^{-2} \right)^{-1/2}. \quad (3.22)$$

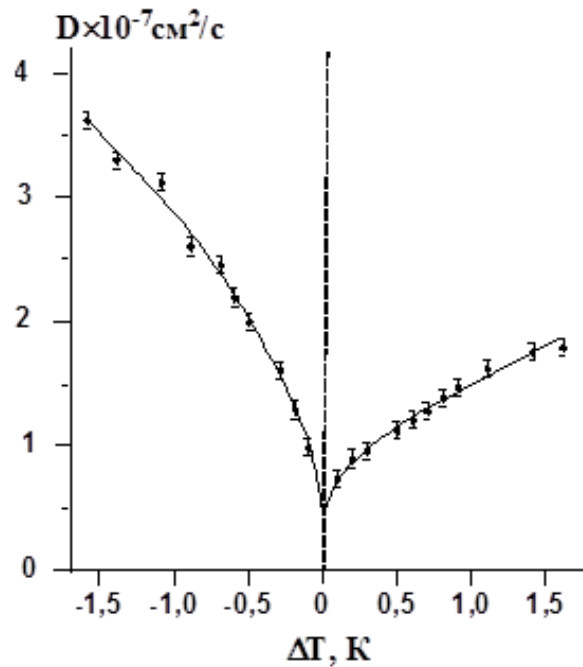


Рис. 3.16. Температурна залежність флуктуаційної частини коефіцієнта дифузії бінарного розчину метанол-гексан для $t < 0$, $t > 0$ [106]

При $T \rightarrow T_{кр}$ ($R_c^{-1} \Rightarrow 0$) $D \rightarrow D_c = \frac{k_B T_c}{16\eta_{эф}}$ $q = const$. Тут $\eta_{эф} = 0,16$ мПа·с.

Ця величина близька до значення флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{фл} = 0,12$ мПа·с, отриманої в наших роботах [75,107,108,111] при аналізі експериментальних даних, отриманих віскозиметричними методами.

Виходячи з (3.22), було досліджено температурну залежність радіуса кореляції флуктуацій концентрацій для усіх досліджуваних бінарних розчинів, а також визначено амплітудне значення радіуса кореляції уздовж критичної ізоконцентрати R_{01} :

$$R_c = \frac{\kappa T_{кр}}{16\eta_{фл}} D^2 - D_{кр}^2 \text{ }^{-1/2} = R_{01} \left| \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}} \right|^{-\nu} = R_{01} |t|^{-\nu}. \quad (3.23)$$

Температурна залежність флуктуаційної частини коефіцієнта дифузії досліджувалась з використанням формули [58]:

$$D^2 - D_{кр}^2 \text{ }^{1/2} = \frac{\kappa T_{кр}}{16\eta_{фл} R_{01}} t^\nu = D_0 \cdot |t|^\nu. \quad (3.24)$$

Так, для розчину метанол-гексан отримуємо, уздовж критичної ізоконцентрати ($T > T_{кр}$) та вздовж межі поділу фаз ($T < T_{кр}$): $D_{01}(T > T_{кр}) = (2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{02}(T < T_{кр}) = (5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $R_{01}(T > T_{кр}) = (0,68 \pm 0,06) \text{ нм}$; $R_{02}(T < T_{кр}) = (0,35 \pm 0,03) \text{ нм}$, відповідно.

Отже, проведені дослідження дозволили визначити час встановлення рівноваги молекулярних бінарних розчинів поблизу КТР [106] у діапазоні 4-5 годин, що корелює з даними отриманими іншими авторами у роботах [430–433], та повністю спростовує раннє припущення авторів роботи [395].

3.8. Визначення критичного показника температурної залежності динамічної в'язкості χ_η

Численні дослідження присвячено визначенню критичних показників різних універсальних залежностей, отриманих у ФТФП [206–209, 271, 387, 388, 394, 434–437]. Класично для визначення критичного показника в'язкості χ_η використовують формулу динамічної в'язкості, а також експериментальні дані температурної залежності в'язкості рідин $\eta_s(T)$ поблизу КТ. Для цього розраховуються параметри рівняння

$$(1.23): x_\eta = \frac{\ln \frac{\eta_s(T)}{\eta_{pez}(T)}}{\ln t} \text{ і амплітуда } (q_1 R_{01}) = \left(\frac{\eta_s(T)}{\eta_{pez}(T)} \right)^{\frac{1}{z}} t^\nu. \text{ Внаслідок того, що}$$

параметр $\nu x_\eta \approx 0.04 \ll 1$, а показник степені $\frac{1}{z} = (15 \div 20) \gg 1$, розрахунки цих параметрів за даними в'язкості $\eta_s(T)$ і $\eta_{per}(T)$ пов'язані з великими похибками [71,72].

Тому у роботі запропоновано та апробовано на усіх досліджуваних бінарних розчинах інший спосіб визначення критичного показника в'язкості x_η . Для цього на першому етапі доцільно використати особливості поведінки температурної залежності в'язкості розчинів з нижньою критичною температурою розшарування. Для таких розчинів температурна залежність $\eta_s(T)$ носить немонотонний характер. Спочатку, далеко від критичної температури, коли флуктуації концентрації в системі невеликі, при підвищенні температури в'язкість розчину зменшується, досягаючи мінімального значення при деякій температурі T_M . Вже потім поблизу КТ, внаслідок зростання флуктуацій в системі, в'язкість починає різко зростати, досягаючи максимального значення при критичній температурі розчину.

Така ж сама немонотонна залежність в'язкості виявлена для багатьох розчинів з критичною температурою розшарування. Виходячи з такої температурної залежності в'язкості рідини у точці мінімального значення

в'язкості $\eta_s(T_M)$ похідна $\left(\frac{d\eta}{dT} \right)_{T=T_M} = 0$. Застосовуючи цю умову до

формули (1.23) знаходимо приведену температуру $\left(t_M = \frac{T_M - T_K}{T_K} \right)$

мінімуму в'язкості:

$$t_M = x_\eta \nu \frac{T_M}{B}, \quad (3.25)$$

а отже і критичний показник в'язкості рідини поблизу КТ.

$$x_{\eta} = \frac{B}{\nu} \frac{t_M}{T_M}. \quad (3.26)$$

Використовуючи значення параметрів B , T_M , t_M , ν , знаходимо величини критичних показників в'язкості діелектричного розчину триметилперидин-важка вода (ЗМП-Д₂O) $x_{\eta 1} = 0.06 \pm 0.005$ і зарядженого ЗМП-Д₂O+NaCl $x_{\eta 2} = 0.07 \pm 0.005$. Як бачимо величина показника x_{η} збільшується при додаванні заряджених йонів NaCl ($x_{\eta 2} > x_{\eta 1}$), але в межах похибок експерименту узгоджується з теоретичними розрахунками $x_{\eta} = (0.05 \div 0.065)$ [208,209,222,388].

Розглянемо визначення критичного показника в'язкості x_{η} з іншого боку. Для цього в рівнянні (1.23) замість доданка $\eta_{\text{фл}}$ необхідно записати його вираз, пов'язаний з радіусом кореляції рідини (3.3). Тоді, умова мінімуму в'язкості $\frac{d\eta}{dT} = 0$ призводить до співвідношення:

$$\eta_{\text{MP}} \frac{B}{T_M} \approx \nu \Delta\eta_0 t^{-\nu-1} (1 - 2qr_0 t^{-\nu}). \quad (3.27)$$

Розв'язання (3.27) методом ітерацій дозволяє визначити температуру мінімуму в'язкості у вигляді:

$$t_M = \left(\nu \frac{\Delta\eta_0}{\eta_{\text{MP}}} \frac{T_M}{B} \right)^{\frac{1}{1+\nu}} \left[1 - \frac{2}{\nu+1} qr_0 \left(\frac{\eta_{\text{MP}}}{\Delta\eta_0} \frac{B}{T_M} \frac{1}{\nu} \right)^{\frac{\nu}{1+\nu}} \right].$$

Підставляючи це значення температури t_m в формулу (3.26) знаходимо величину критичного показника в'язкості:

$$x_\eta = \left(\frac{B}{\nu T_M} \right)^{\frac{\nu}{1+\nu}} \left(\frac{\Delta\eta_0}{\eta_{MP}} \right)^{\frac{1}{1+\nu}} \left[1 - \frac{2}{\nu+1} r_0 q \left(\frac{\eta_{MP}}{\Delta\eta_\nu} \frac{B}{T_M} \frac{1}{\nu} \right)^{\frac{\nu}{1+\nu}} \right] =$$

$$= x_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\nu+1} r_0 q \frac{\eta_{MP}}{\Delta\eta_0} x_0 \right\}, \quad (3.28)$$

де $x_0 = \left[\left(\frac{B}{\nu T_M} \right)^\nu \frac{\Delta\eta_0}{\eta_{MP}} \right]^{\frac{1}{1+\nu}}$. З цієї формули випливає, що критичний показник

в'язкості залежить від добутку амплітуди радіуса кореляції R_0 та хвильового вектора q_i . При збільшенні $q_i R_0$ величина x_η – зменшується. Експериментально доведено, що величина добутку $q_i R_0$ змінюється при додаванні заряджених йонів NaCl в бінарний діелектричний розчин ЗМП-Д₂О поблизу нижньої критичної температури розшарування [185,353].

За допомогою формули (3.28) розраховано критичні показники в'язкості у бінарному розчині (ЗМП-Д₂О) з нижньою критичною температурою розшарування і при додаванні до нього заряджених йонів NaCl. Підставляючи в (3.28) параметри цього рівняння, розраховані в [58] знаходимо, що в нейтральному розчині ЗМП – Д₂О $x_{\eta 1}=(0.06\pm 0.005)$, а в зарядженому $x_{\eta 2}=(0.07\pm 0.005)$. Зазначмо, що цей результат узгоджується з розрахунками за формулою (3.26). Тобто, додавання заряджених йонів, що викликає зменшення добутку $q_i R_0$ призводить до збільшення критичного показника x_η , а отже, виходячи з (1.23) до збільшення в'язкості розчину.

Дійсно, виходячи з (1.23) та (3.21) розрахували відношення в'язкості зарядженого розчину ЗМП-Д₂О+NaCl $\rightarrow \left[\frac{\eta_s(T)}{\eta_{\text{Pез}}(T)} \right]_2$ до нейтрального ЗМП-Д₂О $\rightarrow \left[\frac{\eta_s(T)}{\eta_{\text{Pез}}(T)} \right]_1$:

$$\frac{\left[\frac{\eta_s(T)}{\eta_{\text{EEГ}}(T)} \right]_2}{\left[\frac{\eta_s(T)}{\eta_{\text{PEГ}}(T)} \right]_1} = \frac{\mathbf{R}_{02} q_2 \overline{x}_{\eta_2}}{\mathbf{R}_{01} q_1 \overline{x}_{\eta_1}} t^{-\left(\mathbf{C}_2 x_{\eta_2} - \mathbf{V}_1 x_{\eta_1} \right)} \quad (3.29)$$

Підставляючи сюди параметри цього рівняння, отримані у роботах [107,111], одержимо результат, що у флуктуаційній області температур $t \approx 10^{-3} \div 10^{-5}$ відношення (3.29) у межах похибок експерименту більше одиниці. Цей результат засвідчує, що додавання заряджених йонів збільшує величину динамічної в'язкості розчину поблизу КТР і підтверджує висновки зроблені раніше у роботах [185,353].

Перейдемо тепер до однокомпонентних рідин та розчинів з верхньою критичною температурою розшарування. Для таких систем при підході до критичної температури одночасно збільшується і регулярна частина в'язкості $\eta_p(T)$ в (1.23) і сингулярна $\eta_{\text{фл}}(T)$ (3.3). Тобто загальна в'язкість $\eta_s(T)$ збільшується монотонно. Внаслідок цього для залежності $\eta_s(T)$ похідна $\frac{d\eta(T)}{dt} \neq 0$. Але умова $\frac{d\eta}{dt} = 0$ для розчинів з нижньою критичною

температурою розшарування означає рівність по модулю похідних $\left| \frac{d\eta_p(T)}{dt} \right| = \left| \frac{d\eta_{\text{ф}}(T)}{dt} \right|$. Тобто використовуючи цю умову для розчинів з

верхньою критичною температурою розшарування, а також наближення, що $T_M \approx T_K$ ($t_M = 5 \cdot 10^{-3}$) і $\eta_{pM} = \eta_{pK}$ замість (3.28) запишемо:

$$x_{\eta} = x_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\nu + 1} r_0 q \frac{\eta_{\text{кр}}}{\Delta \eta_0} z_0 \right\}. \quad (3.30)$$

Але тут вже

$$x_0 = \left[\left(\frac{B}{\nu T_{\text{к}}} \right)^{\nu} \frac{\Delta \eta_0}{\eta_{\text{кр}}} \right]^{\frac{1}{1+\nu}}. \quad (3.31)$$

У рамках вказаного наближення цей вираз вже можна застосовувати для розрахунків критичного показника в'язкості і для рідин з верхньою критичною температурою розшарування.

Так, використовуючи рівняння (3.30), (3.28) було розраховано критичного показника в'язкості для усіх досліджуваних молекулярних, молекулярно-йонних та йонно-електронних бінарних розчинів $x_{\eta} = (0.06 \pm 0.005)$ [95,182]. Як бачимо, це значення критичного показника в'язкості x_{η} в межах похибок експерименту, збігається з результатами розрахунків [208,209].

Таким чином, запропоновані формули (3.26) (3.28) (3.30) можуть успішно використовуватись для розрахунків критичних показників в'язкості для рідинних систем як з нижньою, так і з верхньою критичною температурою розшарування.

Висновки до розділу 3

На основі представлених вище експериментальних досліджень поведінки динамічної в'язкості вздовж різних термодинамічних напрямків різних за своєю природою молекулярних бінарних розчинів, а також двох теоретичних підходів, можна зробити висновки:

1. Представлені експериментальні дані концентраційної та температурної залежностей флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{\text{фл}}(x, T)$ бінарних розчинів, що належать до одного класу універсальності – 3-вимірної моделі Ізінга,

підтверджують вигляд рівняння в'язкості (3.10), що враховує просторову дисперсію системи у всій області температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-2}$ та концентрацій $x = 0 \div 1$ [70-72].

2. При підході до критичної температури розшарування ($t \rightarrow 0, x = x_{кр}$) в'язкість розчину прямує до скінченного значення $\eta_{\phi_{lc}} \ t \rightarrow 0, x \rightarrow x_{кр} = const$. Отриманий результат підтверджує вираз рівнянь критичної в'язкості (3.3), в якому врахована просторова дисперсія системи ($q_2 R_c \neq 0$) [75].

3. Рівняння в'язкості (3.10), отримане ґрунтуючись на теорії динамічних критичних явищ та рівняння в'язкості (3.11) з урахуванням просторової дисперсії системи ($q_2 R_c \neq 0$) узгоджуються між собою та результатами експерименту, лише у вузькому інтервалі концентрацій поблизу термодинамічного напрямку критичної ізоконцентрати в інтервалі температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$ [70-72, 75, 85].

4. Як вже зазначалося, за концентрації $\Delta x \rightarrow 0 \ x \rightarrow x_{кр}$ величина η_{fc}^{-1} набуває скінченного значення. При цьому величина $\Delta \eta^{-1} = \eta_f^{-1} - \eta_{f_{кр}}^{-1}$ описується, згідно (3.11) та ФТФП степеневою залежністю: $\Delta \eta^{-1} = \eta_{\phi_{ll}}^{-1} - \eta_{\phi_{lc}}^{-1} \sim R_c^{-1} \sim (\Delta x)^{\xi\delta} \sim (\Delta x)^2$ ($\xi=0,405$; $\delta=4,63$). Уздовж критичної ізоконцентрати та межі поділу фаз відповідно: $\Delta \eta^{-1} \ t = \eta_{\phi_{ll}}^{-1} - \eta_{\phi_{lc}}^{-1} \sim t^{\eta_1}$ та $\eta_{\phi_{ll}}^{-1} \ \Delta x \rightarrow 0, t \rightarrow 0 = \eta_{\phi_{lc}}^{-1}$ [70-72].

5. Проведені дослідження дозволили визначити час встановлення рівноваги, який для молекулярних бінарних розчинів з критичною температурою розшарування становить 4-5 годин [106], що корелює з даними отриманими іншими авторами.

6. Запропоновано два методи визначення критичного показника температурної залежності динамічної в'язкості для молекулярних, молекулярно-йонних та йонно-електронних бінарних розчинів. У межах похибок розрахована величина становить: $x_{\eta} = (0.06 \pm 0.008)$ [70-72, 98, 182].

РОЗДІЛ 4. ДИНАМІЧНА В'ЯЗКІСТЬ ЙОННО-ЕЛЕКТРОННИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗШАРУВАННЯ

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячено можливості застосування пропонованого підходу до опису аномальної поведінки динамічної в'язкості йонно-електронних розчинів [62], експериментальні дані яких отримано авторами робіт [64,350–352,438,439]. Грунтуючись на динамічній теорії критичних явищ проаналізовано аномалії динамічної в'язкості йонно-електронних бінарних розчинах з критичною температурною розшарування уздовж різних термодинамічних напрямків: критичної ізоконцентрати, критичної ізотерми та межі поділу фаз.

З огляду на труднощі високотемпературних експериментів та відсутність загальноприйнятого методу вимірювання термодинамічні властивості тільки кількох йонно-електронних розчинів є достатньо вивченими експериментально в області критичної точки розшарування [439–442]. Особливо мало таких досліджень присвячено потрійним йонно-електронним розчинам. Водночас металеві системи, що проявляють обмежену взаємну розчинність компонентів у рідкому стані, так звані «монотектичні сплави», мають особливе технічне значення, як на взірець, електричні перемикачі харчування (Ni-Ag) або самозмазуючі підшипники (Al-Pb), що зумовлює безперечний інтерес численних дослідників протягом останніх років [443]. За високих температур однорідні, але не гомогенні йонно-електронні розчини при зниженні температури перетворюються на суміш двох сплавів різної густини. Широких можливостей практичного застосування набувають ці швидкі процеси тому, що відбуваються без утворення дрібнодисперсних сумішей [444–446]. Розробка методів розрахунку теплофізичних властивостей багато у чому стримується

відсутністю надійної інформації про структуру йонно-електронних розчинів в околі критичної температури розшарування. Через що причини процесу розшарування у таких розчинах нині лишаються дискусійними [438]. Багато об'єктивних факторів впливають на результати експериментальних вимірювань різних динамічних властивостей йонно-електронних розчинів, що безперечно веде до спотворення результатів вимірювань. Так, розбіжність між значеннями коефіцієнтів динамічної в'язкості, отриманих різними авторами, для одного і того ж металевого сплаву при однакових температурах може сягати більше 40% відсотків.

4.1. Тривимірні поверхні динамічної в'язкості $\eta_s(T,x)$ йонно-електронних розчинів

На першому етапі, базуючись на методі отриманому на підставі теорії динамічних критичних явищ, скейлінговому підході (3.2)-(3.12), побудовано тривимірні поверхні температурної та концентраційної залежності динамічної в'язкості $\eta_s(T,x)$ для усіх досліджуваних йонно-електронних розчинів (табл. 2.1). Для цього були використані експериментальні дані в'язкості бінарних розчинів у широкій області температур $t > 0$, $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$) та концентрацій $x > x_{кр}$, $x < x_{кр}$, включно з їхніми критичними значеннями $T_{кр}$, $x_{кр}$ [64,350–352,438,439].

На кшталт, на рис. 4.1 наведено експериментальні дані температурних залежностей динамічної в'язкості для деяких бінарних йонно-електронних розчинів [64,350–352,438,439].

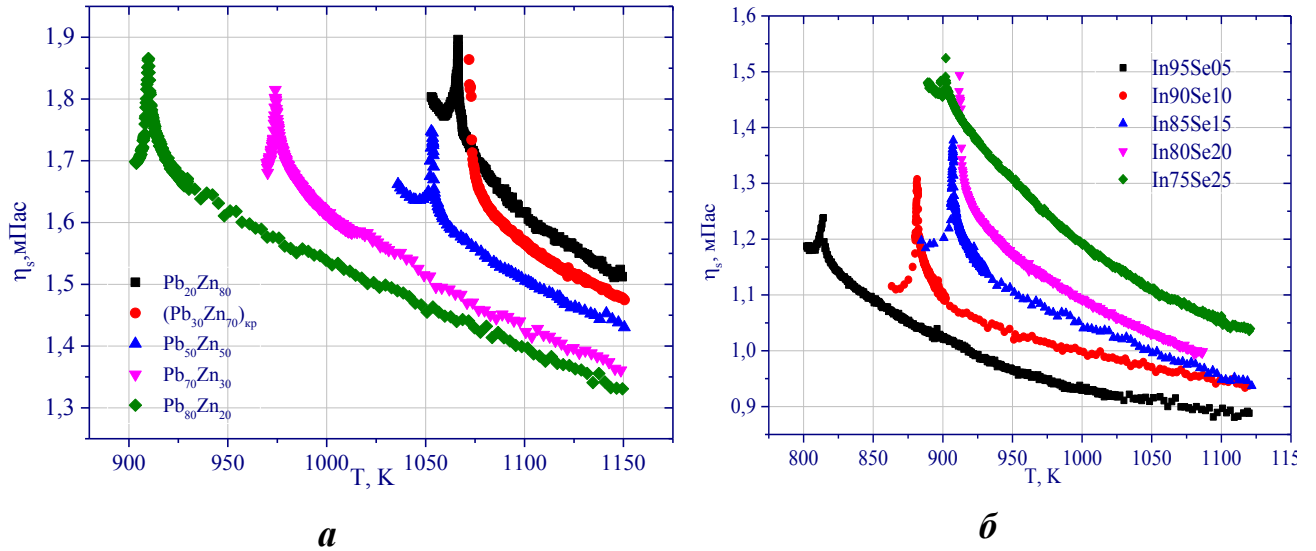


Рис. 4.1. Температурні залежності динамічної в'язкості $\eta_s(x, T)$ поблизу критичної температури розшарування для різних концентрацій йонно-електронних бінарних розчинів Pb-Zn – *a*, In-Se – *б* [64]

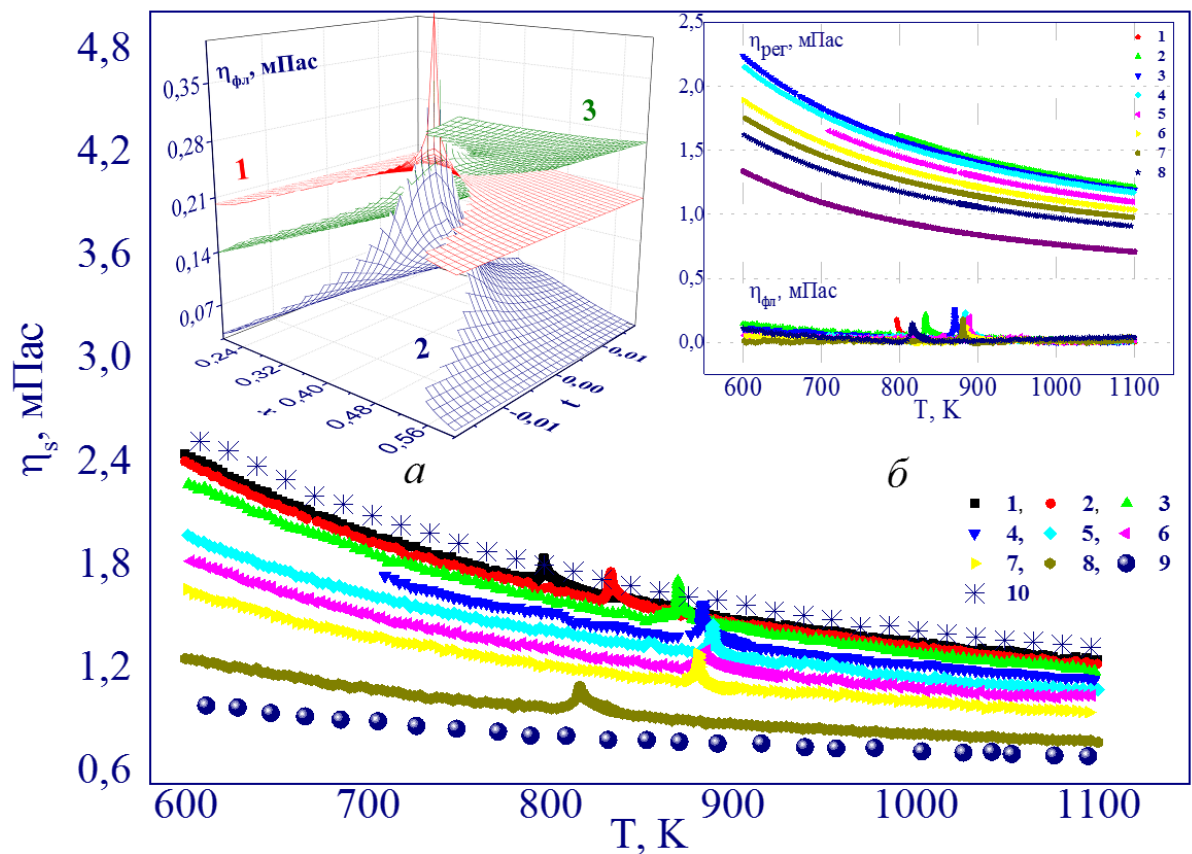


Рис. 4.2. Температурні залежності динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ розчину Ga-Pb [64] уздовж різних напрямків: 1 – Ga₁₅Pb₈₅, 2 – Ga₂₀Pb₈₀, 3 – Ga₃₀Pb₇₀, 4 – Ga₄₀Pb₆₀, 5 – $x = x_{кр}(Ga_{51}Pb_{49})$ критичної ізоконцентрації, 6 – Ga₆₀Pb₄₀, 7 – Ga₇₀Pb₃₀, 8 – Ga₉₀Pb₁₀, 9 – Ga 10 – Pb (*a* - поверхні $\eta_{dl}(T, x)$, *б* - $\eta_{per}(T)$ та $\eta_{dl}(T)$ [92])

Наведені дані демонструють притаманні для критичної області аномалії температурної залежності динамічної в'язкості, які не можна описати за допомогою рівняння типу Андраде (3.2). Аналіз експериментальних даних для усіх досліджуваних йонно-електронних бінарних розчинів показав, що як і для бінарного розчину ізомасляна кислота-вода [213, 371], поведінка в'язкості є різною у різних термодинамічних напрямках. Це зумовлено тим, що флуктуаційна частина динамічної в'язкості визначається радіусом кореляції, поведінка якого є різною уздовж критичної ізоконцентрати, межі поділу фаз та критичної ізотерми [58, 63].

На рис. 4.3 подано результати апроксимації експериментальних даних [64] динамічної в'язкості йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb за допомогою формули (3.9) у широкій області температур $t > 0$, $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$) та концентрацій $x > x_{кр}$, $x < x_{кр}$, що містить їхні критичні значення $T_{кр}$, $x_{кр}$.

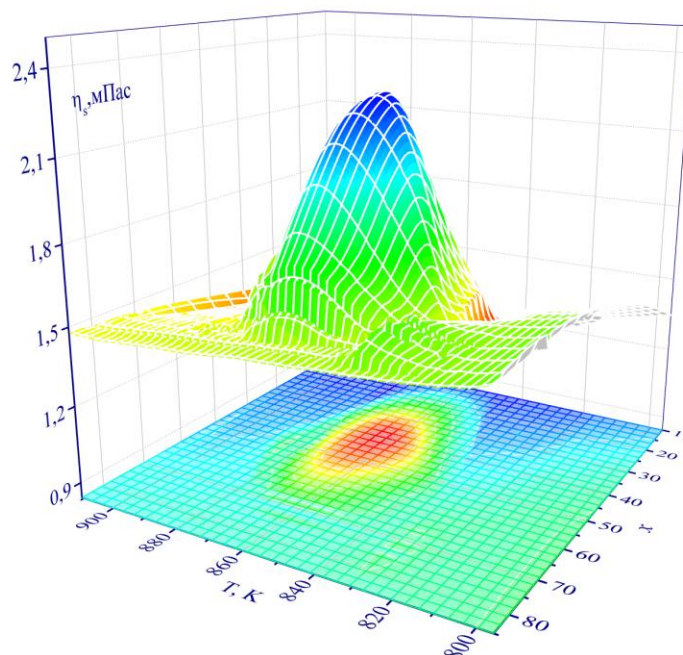
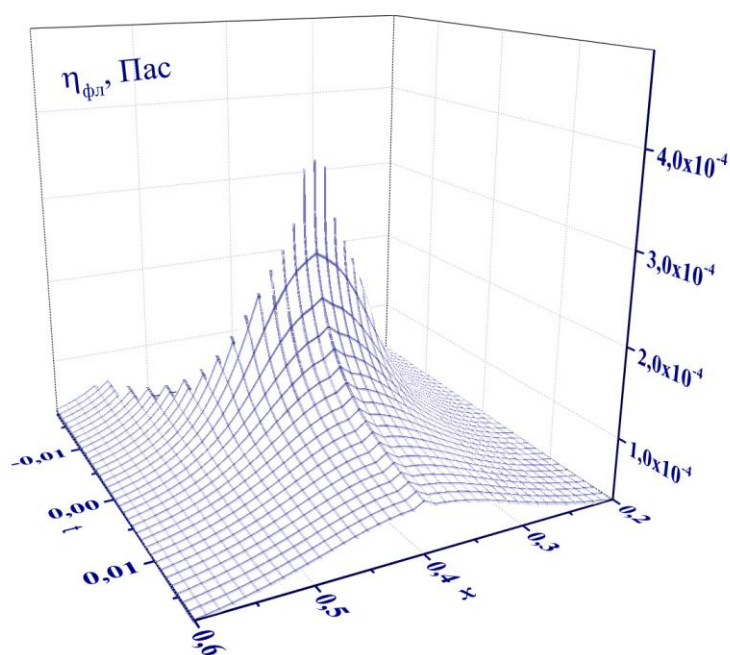


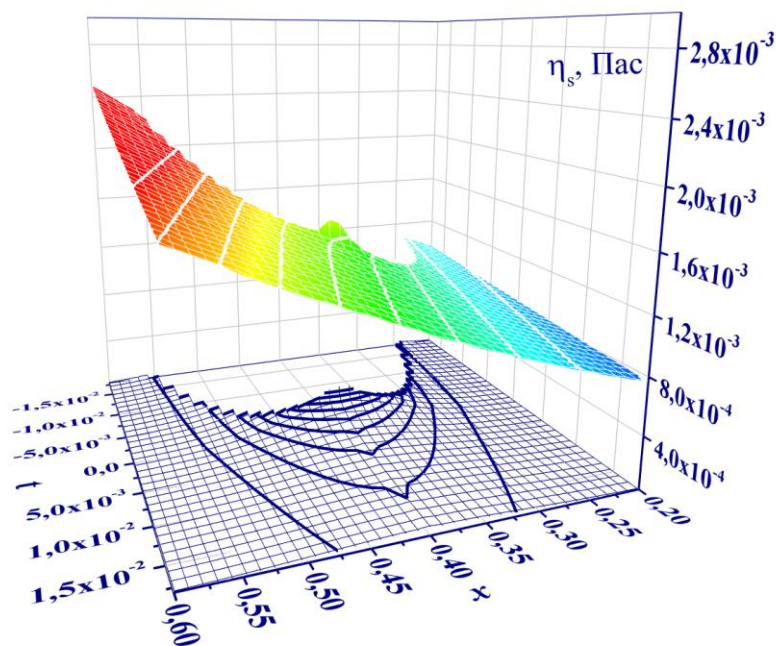
Рис. 4.3. Тривимірна поверхня повної динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$, що відповідає рівнянню (3.9) та експериментальним даним (рис. 4.2) йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb [92]

Для порівняння результатів апроксимації експериментально отриманих даних динамічної в'язкості традиційною формулою, яка була отримана у

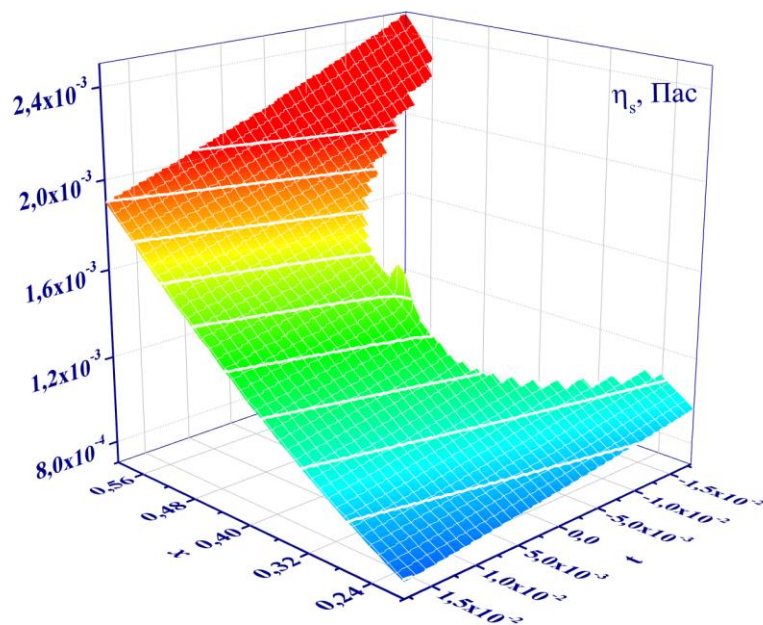
рамках динамічної теорії критичних явищ, та формулою з урахуванням просторової дисперсії (3.3) було побудовано фазові діаграми. Для прикладу, на рис. 4.4-4.6 зображено діаграми для гомогенного розчину Ga-Pb у діапазоні температур $t > 0$ та концентрацій $x > x_{кр}$ включно з близьким околom критичної точки розшарування $T_{кр}$, $x_{кр}$.



a

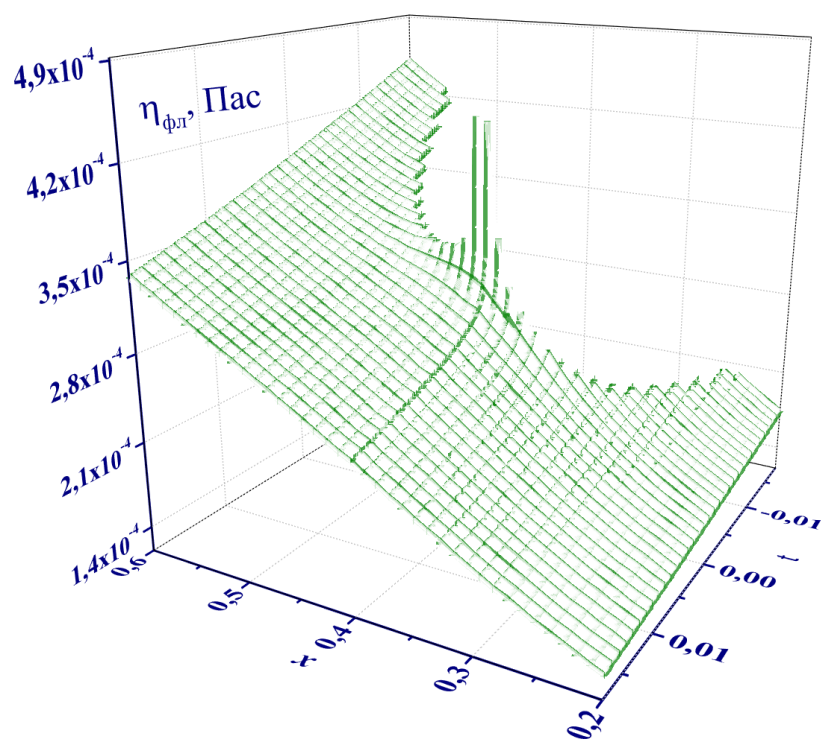


б

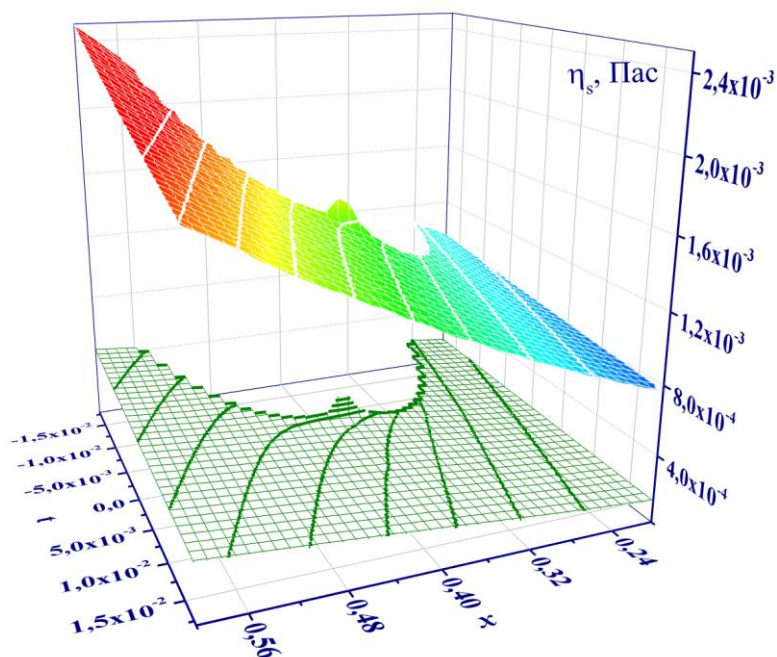


в

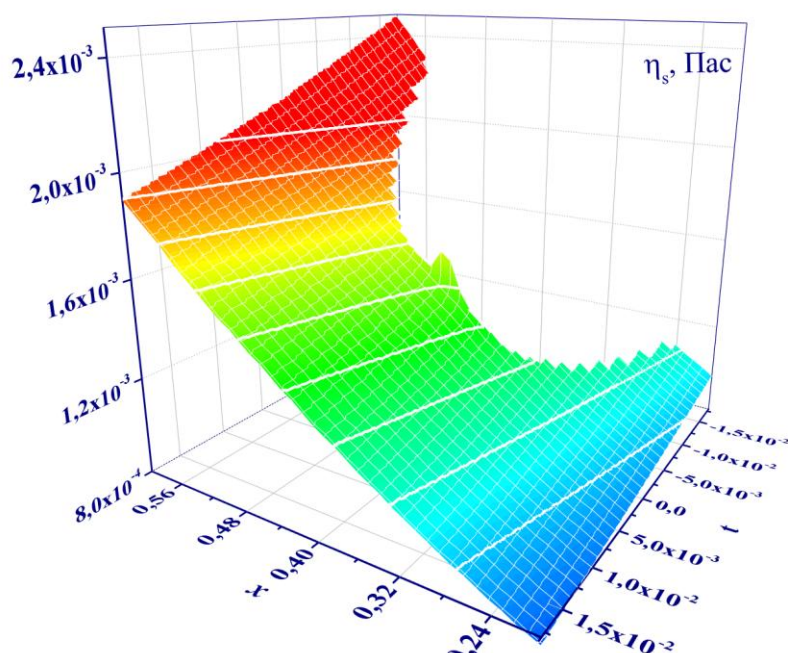
Рис. 4.4. Тривимірні поверхні флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{фл}(T,x)$ – а (3.3), повна та флуктуаційна частини на одному рисунку – б, повна динамічна в'язкість $\eta_s(T,x)$ – в, що відповідає рівнянню (3.10) та експериментальним даним (рис. 4.2) йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb для області температур $t > 0$



а

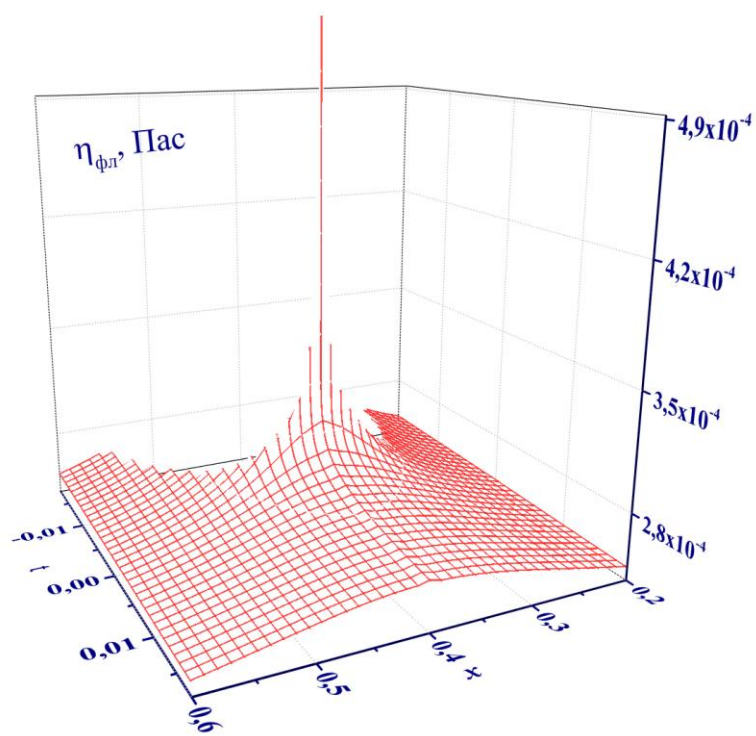
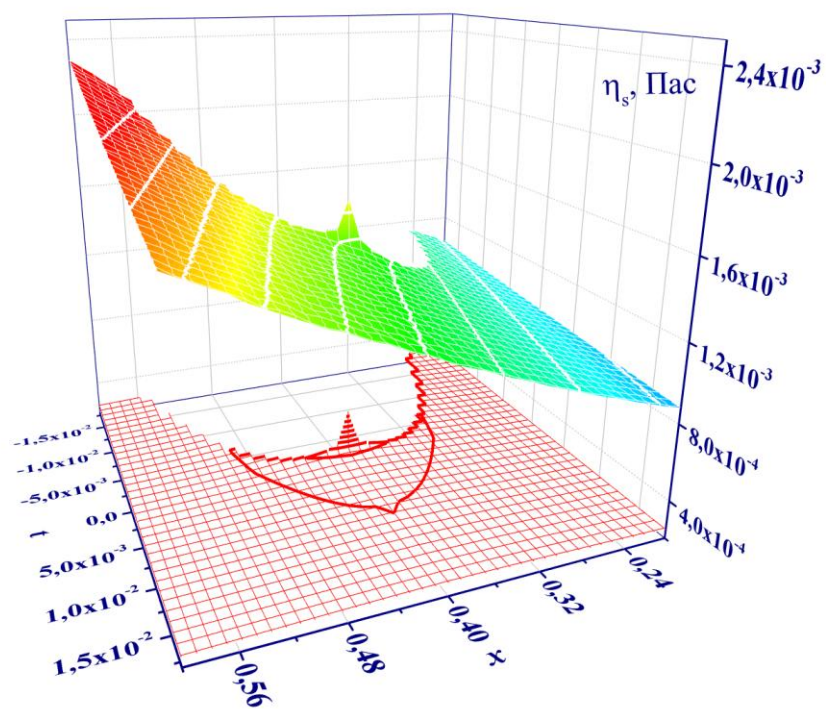


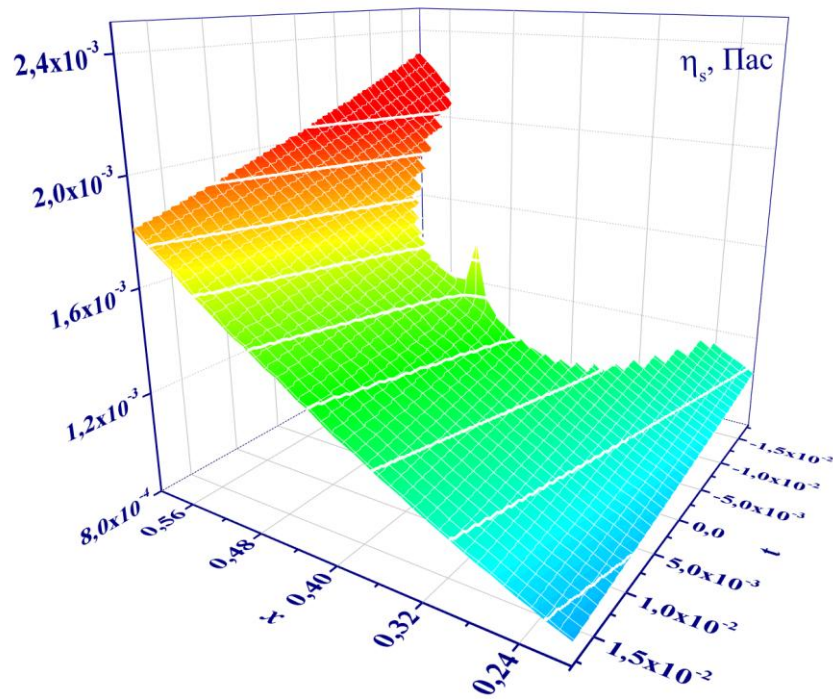
а



б

Рис. 4.5. Тривимірні поверхні асиметричної флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{\text{фл}}(T, x)$ – а (3.11), повна та флуктуаційна частини на одному рисунку – б, повна динамічна в'язкість $\eta_s(T, x)$ – в, що відповідає рівнянню (1.23) та експериментальним даним (рис. 4.2) йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb

***a******б***



в

Рис. 4.6. Симетризовані тривимірні поверхні флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{\text{фл}}(T, x) - а$ (3.11), повна та флуктуаційна частини на одному рисунку – б, повна динамічна в'язкість $\eta_s(T, x) - в$, що відповідає рівнянню (1.23) та експериментальним даним (рис. 4.2) йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb

Детальний аналіз даних, наведених на рис. 4.4-4.6, показує, що вздовж різних термодинамічних напрямків: критичної ізоконцентрати та ізотерми, межі поділу фаз, включно з близьким околom критичної точки розшарування, регулярна частина динамічної в'язкості є більшою за її флуктуаційну частину (3.1). Встановлено, що у реальних умовах проведення експерименту в області

$$(t \geq 10^{-5}) \frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_{\text{рег}}} \approx 0,15 \div 0,2.$$

Враховуючи, що така тенденція зберігається для усіх досліджуваних йонно-електронних розчинів (таб. 2.1), можна стверджувати, що в області параметрів доступних для експериментального спостереження не виконується припущення ФТФП $\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_{\text{рег}}} \gg 1$. Тому важливою частиною дослідження розчинів з критичними параметрами є ґрунтовний аналіз

молекулярних механізмів, що обумовлюють залежності регулярної частини динамічної в'язкості.

4.2. Релаксаційні механізми регулярної частини динамічної в'язкості

Отримання масиву експериментальних даних у широкій області температур $t > 0$ та $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$), і концентрацій $x > x_{кр}$, $x < x_{кр}$, включно з їхніми критичними значеннями, дозволило вперше проаналізувати (рис. 4.1) як регулярну, так і флуктуаційну складові в'язкості усіх досліджуваних концентрацій вздовж різних термодинамічних напрямків: межі поділу фаз ($\eta_s(x > x_{кр}, t < 0)$, $\eta_s(x < x_{кр}, t < 0)$), ізоконцентрат та ізотерм.

При цьому використовували процедуру, яка детально було описано у попередніх підрозділах для молекулярних бінарних розчинів вздовж критичної ізоконцентрати.

Тобто, на першому етапі, ми знайшли значення параметрів регулярної частини в'язкості $A(x, T)$, $B(x, T)$ (3.2), при цьому використовували експериментальні дані для діапазону температур $\Delta T = T - T_{max} \geq 10\text{K}$, далеких від температури максимуму розглядуваної фізичної величини.

Уздовж межі поділу фаз температурна залежність динамічної в'язкості та її регулярна частина має вигляд наведений на рис. 4.7.

Кривими на рис. 4.7 зображено розраховані за формулами (3.3) та (3.2) значення, відповідно для експериментальних значень динамічної в'язкості (η_s) та її регулярної ($\eta_{рег}$) частини. Проведений аналіз даних свідчить, що характер поведінки в'язкості уздовж межі поділу фаз у першу чергу зумовлений величиною її регулярної частини.

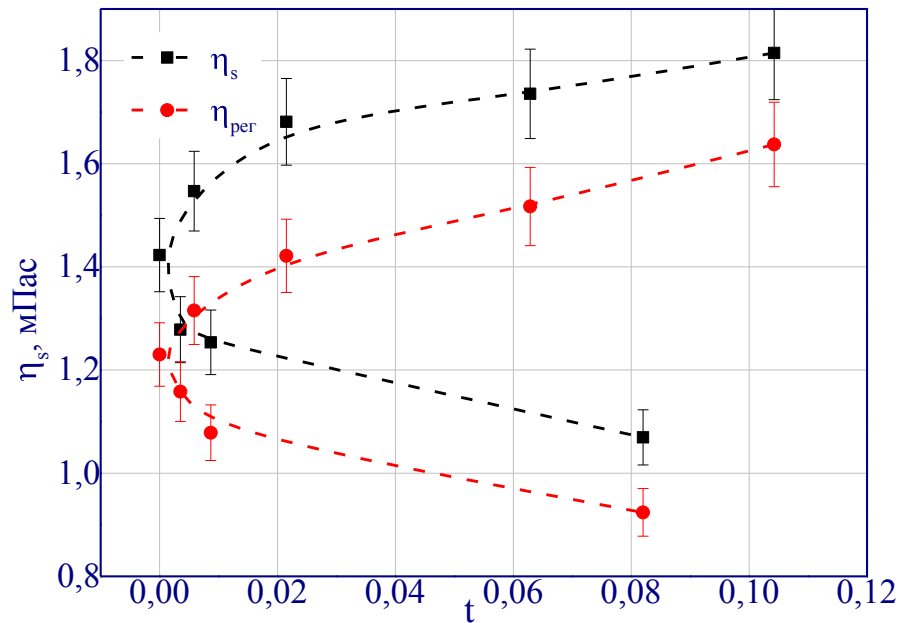


Рис. 4.7. Температурна залежність динамічної в'язкості та її регулярна частина (3.2) уздовж термодинамічного напрямку межі поділу фаз для йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb [92]

Підтвердженням чого є вигляд температурних залежностей відносних значень вільної енергії в'язкої течії та мольного об'єму (3.5), які наведено на рис. 4.8 та у табл. 4.1.

Таблиця. 4.1

Розраховані параметри регулярної та флуктуаційної частини в'язкості бінарного йонно-електронного розчину Ga-Pb з різними концентраціями

Система	$A = \frac{hN_A}{V}$, мПа·с	B , К	T_{max} , К	$\Delta\eta_0$, мПа·с	$n=\nu$	(q_2r_0)
$Ga_{15}Pb_{85}$	0,57	840(830)	796,04	0.37×10^{-2}	0.63 ± 0.03	
$Ga_{20}Pb_{80}$	0,56	830	832,822	0.37×10^{-2}	0.63 ± 0.03	0,017
$Ga_{30}Pb_{70}$	0,57	810	869,566	0.37×10^{-2}	0.63 ± 0.03	0,014
$Ga_{40}Pb_{60}$	0,52	820	883,48	0.30×10^{-2}	0.63 ± 0.03	

$Ga_{50}Pb_{50}$	0,5	800	888,678	0.2×10^{-2}	0.62 ± 0.03	0.01
$Ga_{60}Pb_{40}$	0,48	780	885,54	0.12×10^{-2}	0.63 ± 0.03	0,01
$Ga_{70}Pb_{30}$	0,45	770	880,958	0.11×10^{-2}	0.63 ± 0.03	0,005
$Ga_{90}Pb_{10}$	0,37	740	815,797	0.10×10^{-2}	0.63 ± 0.03	
Ga	0,32	720	-	0.07×10^{-2}	0.60 ± 0.03	

У таблиці 4.1 наведено розраховані значення як регулярної так і флуктуаційної частини динамічної в'язкості для йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb з критичними параметрами $x_{кр}=48\%$ Ga, $T_{кр}=(888,678 \div 909,000)$ К [69,73,82].

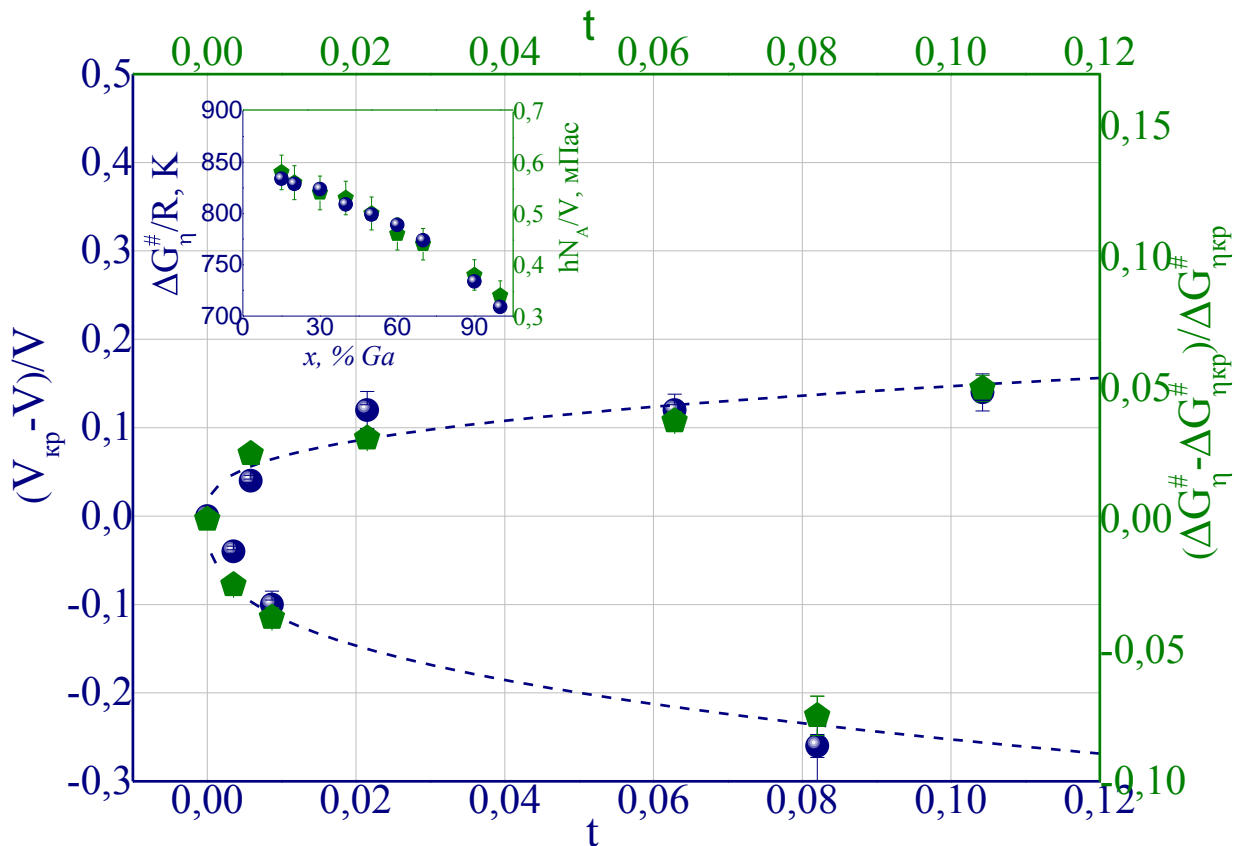


Рис. 4.8. Температурна ($t < 0$, $t > 0$) та концентраційна (вставка) залежності відносних значень енергії активації в'язкої течії та мольного об'єму регулярної частини динамічної в'язкості (3.2) для розчину Ga-Pb [92]

Як показали проведені розрахунки параметрів регулярної частини

в'язкості є різною для різних досліджуваних бінарних розчинів уздовж межі поділу фаз. Так, на рис. 4.8, наведено залежність параметрів $A(x)$ $B(x)$ уздовж термодинамічного напрямку межі поділу фаз для металевого сплаву Ga-Pb. Як бачимо, для цього бінарного йонно-електронного розчину, як і для усіх досліджуваних металевих сплавів, величини обох параметрів лінійно зменшуються зі збільшенням концентрації (вставка).

Інша картина спостерігається для бінарного розчину ізомаляна кислота-вода, для якого аналогічне зменшення зафіксовано тільки для $A(x)$. параметр $B(x)$ навпаки лінійно зменшується при збільшенні концентрації розчину x [213].

Для аналізу наведених на рис. 4.7, 4.8 температурних залежностей пропонуємо скористатися рівнянням кривої співіснування:

$$\frac{\eta - \eta_{кр}}{\eta_{кр}} = \pm \eta_0 t^\beta - \eta_1 t^{1-\alpha}, \quad (4.1)$$

$$\frac{B - B_{кр}}{B_{кр}} = \pm B_0 t^\beta + B_1 t^{1-\alpha}, \quad (4.2)$$

$$\frac{A - A_{кр}}{A_{кр}} = \pm A_0 t^\beta - A_1 t^{1-\alpha}. \quad (4.3)$$

Далі, використовуючи формулу Андраде [407] для температурної залежності динамічної в'язкості отримуємо:

$$\begin{aligned} \eta &= A \exp\left(\frac{B}{T}\right) = (A_{кр} \mp \Delta A) \exp\left(\frac{B_{кр} \pm \Delta B}{T_{кр} - \Delta T}\right) = A_{кр} \left(1 \pm \frac{\Delta A}{A_{кр}}\right) \exp\left(\frac{B_{кр} \left(1 \pm \frac{\Delta B}{B_{кр}}\right)}{T_{кр} \left(1 \pm \frac{\Delta T}{T_{кр}}\right)}\right) = \\ &= A_{кр} \left(1 \mp \frac{\Delta A}{A_{кр}}\right) \exp\left[\frac{B_{кр}}{T_{кр}} \left(1 \pm \frac{\Delta B}{B_{кр}}\right) \left(1 \pm \frac{\Delta T}{T_{кр}}\right)\right] \\ &\approx A_{кр} \left(1 \mp \frac{\Delta A}{A_{кр}}\right) \exp\left[\frac{B_{кр}}{T_{кр}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_{кр}} \pm \frac{\Delta B}{B_{кр}}\right)\right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= A_{\text{кр}} \left(1 \mp \frac{\Delta A}{A_{\text{кр}}} \right) \exp \left(\frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} + \frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}^2} \Delta T \pm \frac{\Delta B}{T_{\text{кр}}} \right) \\
&\approx \eta_{\text{к}} \left(1 \pm \frac{\Delta A}{A_{\text{кр}}} \right) \left(1 + \frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}^2} \Delta T \right) \left(1 \pm \frac{\Delta B}{T_{\text{кр}}} \right) \approx \\
&\approx \eta_{\text{кр}} \left(1 \pm \frac{\Delta B}{T_{\text{кр}}} + \frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}^2} \Delta T \mp \frac{\Delta A}{A_{\text{кр}}} \right),
\end{aligned}$$

$$\Delta \eta = \frac{\eta - \eta_{\text{кр}}}{\eta_{\text{кр}}} = \pm \frac{\Delta B}{T_{\text{кр}}} + \frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}^2} \Delta T \mp \frac{\Delta A}{A_{\text{кр}}}. \quad (4.4)$$

$$\frac{\eta - \eta_{\text{кр}}}{\eta_{\text{кр}}} = \pm \eta_0 t^\beta - \eta_1 t \approx \pm \eta_0 t^\beta - \eta_1 t^{\beta+0,5}. \quad (4.5)$$

Тут $\eta_0 = \frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} B_0 - A_0$ – симетричний та $\eta_1 \approx \frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} B_{01} + \frac{B_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} + A_1$ – асиметричний доданки.

Такий підхід дозволив для кожного випадку $t < 0$ та $t > 0$ знайти величину асимптотичних амплітудних значень та критичного показника кривої співіснування для усіх йонно-електронних бінарних розчинів. Як показує аналіз даних, наведених на рис. 4.7, рис. 4.8, саме при використанні розрахованого значення $\beta = 0,338 \pm 0,002$ [84,447] отримуємо задовільне узгодження з експериментом.

Величину неасимптотичної амплітуди B_1 розраховували тільки для водних розчинів 2-пропилового спирту з додаванням йонів КСІ, про що йтиметься згодом. Рівняння (4.1)-(4.5) також було використано для аналізу температурної залежності амплітуди $A(T, x)$.

Розраховані значення для йонно-електронних досліджуваних бінарних розчинів, експериментальні дані яких отримано у працях [64,350–352,438,439], наведено у табл. 4.2.

Таблиця. 4.2

Амплітуди симетризованих доданків рівнянь (4.1)-(4.5), що характеризують температурну залежність параметрів регулярної частини динамічної в'язкості йонно-електронних бінарних розчинів уздовж межі поділу фаз

Назва розчину	$B_0(T, x)$, К		$A_0(T, x)$, мПа·с		$\eta_{so}(T, x)$		$\eta_{po}(T, x)$		β
	t<0	t>0	t<0	t>0	t<0	t>0	t<0	t>0	
<i>Ga-Pb</i>	0.17	0.10	0.55	0.32	0.55	0.32	0.65	0.65	0,338±0,002
<i>Bi-Ga</i>	0.15	0.12	0.50	0.30	0.50	0.30	0.62	0.62	0,338±0,002
<i>Pb-Zn</i>	0.16	0.09	0.53	0.38	0.53	0.38	0.67	0.67	0,338±0,002
<i>In-Se</i>	0,17	0,13	0,52	0,40	0,52	0,40	0,64	0,64	0,338±0,002

Проведені розрахунки для величини зсувної та регулярної в'язкості (таблиця 4.2) демонструють повну симетрію температурної поведінки для t<0 та t>0 в межах похибки проведених розрахунків.

Деякі автори [202,423] використовують показник кривої співіснування як підгоночний параметр. На наш погляд використання β як підгоночний параметр при описі поведінки кривої співіснування є невиправданим з точки зору відповіді на питання про належність систем до одного класу універсальності тримірної моделі Ізінга. Рівняння (4.1)-(4.5) з критичним показником β 3-вимірної моделі Ізінга не зможе адекватно описувати експериментальні дані, якщо для даного розчину відсутня флуктуаційна область [371, 124].

У зв'язку з наведеними аргументами, криві співіснування параметрів $A(T, x)$ та $B(T, x)$ бінарних розчинів аналізували на підставі наступних положень:

1. Для усіх кривих співіснування повинні використовуватися однакові критичні показники β флуктуаційної теорії фазових переходів тримірної

моделі Ізінга [39,41,42,150]. У цій роботі використані значення β , отримані в [84,447] феноменологічним методом (розділ 2). Ми вважаємо, що тільки при однакових критичних показниках порівняння між собою критичних амплітуд розширеного рівняння стану є фізично виправданим. Зазначена обставина набагато важливіша, ніж вибір моделі рівняння стану, оскільки вказане порівняння повинно виконуватися в рамках однієї моделі.

2. Порівняння кривих співіснування також має виконуватися тільки в межах флуктуаційної області, для того, щоб відмовитися від використання кросоверних доданків у розширеному рівнянні стану [374].

Кривими на рис. 4.7, 4.8 зображено розраховані за формулою (5.17) значення. Амплітудні значення динамічної $\eta_{s0}(T, x)$ та регулярної частини $\eta_{p0}(T, x)$ в'язкості наведено в таблиці 4.2. Для цього, як і для параметрів регулярної частини в'язкості $A(T, x)$ та $B(T, x)$, ми використовували значення критичного показника кривої співіснування $\beta=0,338\pm 0,002$ [84,447]. Як показує аналіз залежностей, наведених на рис. 4.7, 4.8, саме при використанні зазначеного значення β , отримуємо задовільне узгодження усіх проаналізованих параметрів, включно з експериментальними даними зсувної в'язкості, з формулами (4.1)-(4.5).

4.3. Аналіз аномалій флуктуаційної частини динамічної в'язкості

Використовуючи значення регулярної частини в'язкості $A(x, T)$, $B(x, T)$ знайдено температурні та концентраційні залежності флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{\text{фл}2} = \eta_{2S} - \eta_{\text{рег}}$ та $\eta_{\text{фл}1} = \eta_{1S} - \eta_{\text{рег}}$. Температурні залежності флуктуаційної частини в'язкості для йонно-електронного розчину Ga-Pb для концентрацій розчину $x \geq x_{\text{кр}}$ наведені на рис. 4.9.

На цьому рисунку: 1 – симетризована поверхня, отримана на підставі динамічної теорії критичних явищ (1.23) та (3.4); 2 – поверхня, яку отримано з використанням скейлінгового підходу (3.1), де вираз для флуктуаційної

частини в'язкості враховує просторову дисперсію (3.3); 3 – поверхня, отримана на підставі динамічної теорії критичних явищ з асиметричними доданками (1.23).

Важливо пам'ятати, що наведені на рис. 4.9 поверхні флуктуаційної частини в'язкості фактично визначаються поведінку радіуса кореляції у різних напрямках: критичної ізоконцентрати, критичної ізотерми та межі поділу фаз. Отже, фактично пропоновані поверхні дозволяють визначити та дослідити особливості поведінки радіуса кореляції у різних термодинамічних напрямках для розчинів з критичною температурою розшарування.

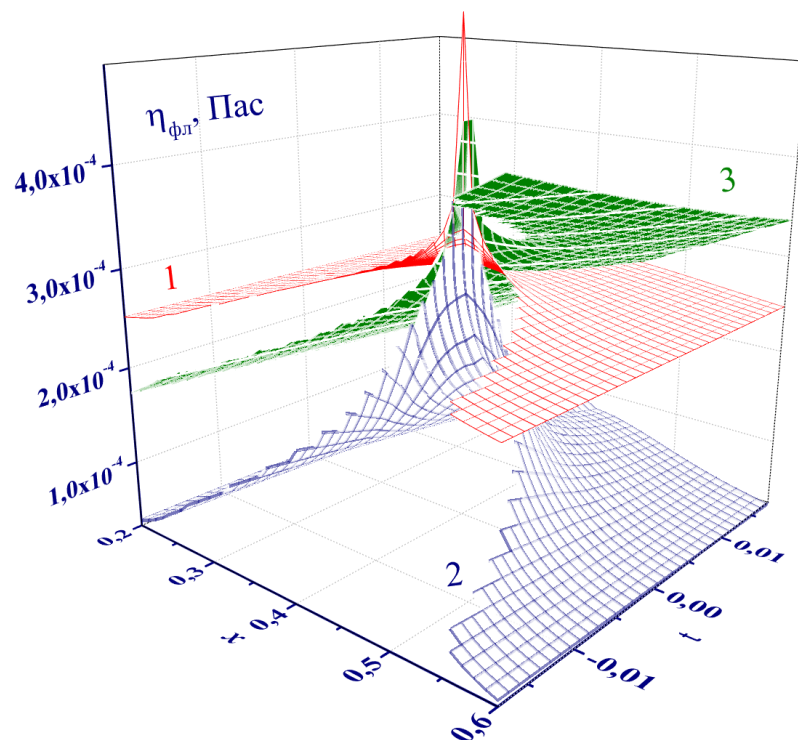
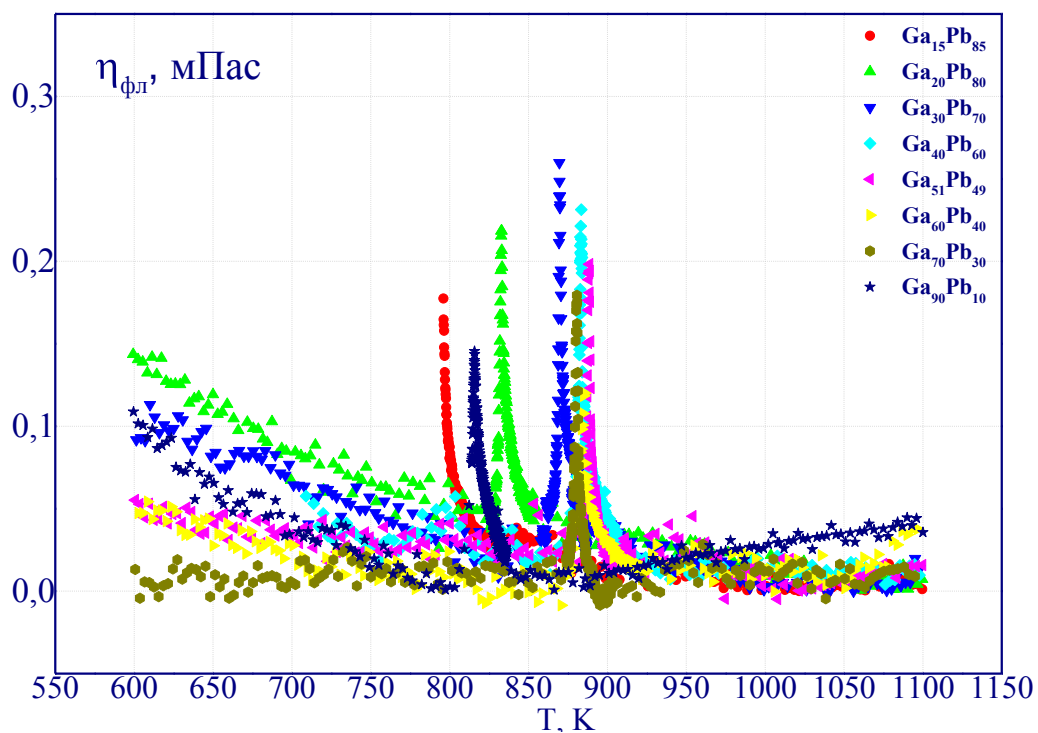


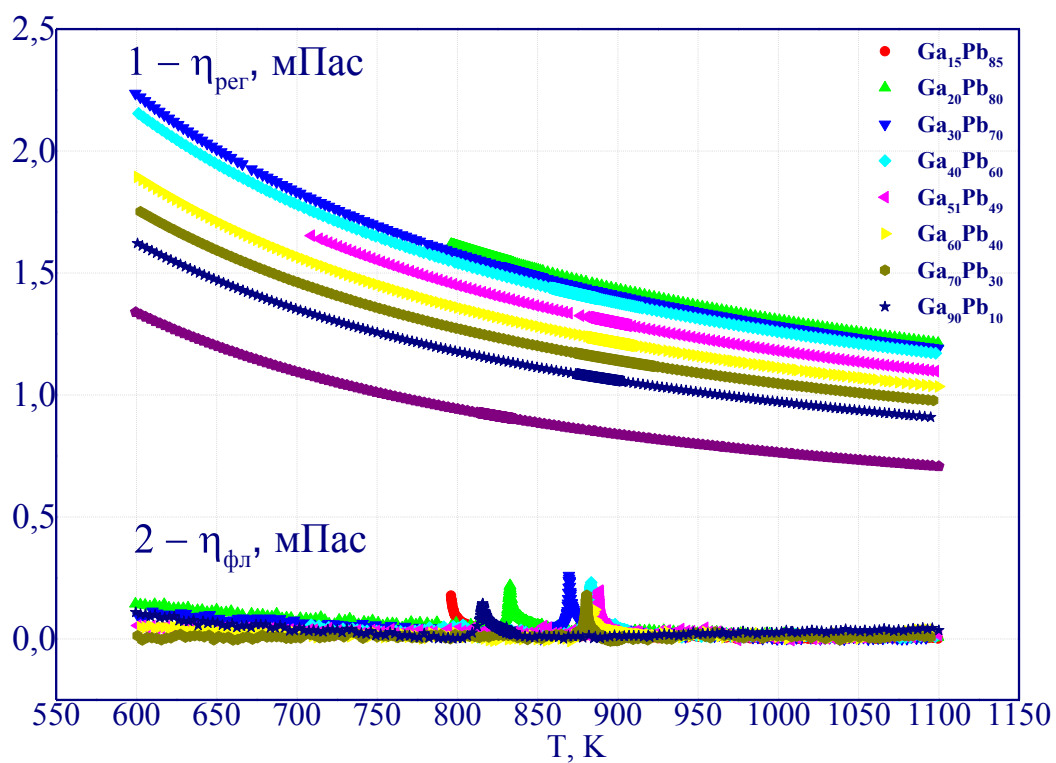
Рис. 4.9. Поверхні флуктуаційної частини динамічної в'язкості отримані з використання традиційного підходу (1.23) та скейлінгового підходу з врахуванням просторової дисперсії (3.3) для йонно-електронного розчину Ga-Pb

Порівняльний аналіз побудованих поверхонь (рис.4.9), з експериментальними даними $\eta_{fl2} = \eta_{2S} - \eta_{рег}$, зображеними на рис. 4.10, показав, що тільки формула з урахуванням просторової дисперсії (3.3) (рис. 4.9-2)

забезпечує задовільну кореляцію даних та теорії. Така картина спостерігається для усіх досліджуваних йонно-електронних розчинів (табл. 2.1).



a



б

Рис. 4.10. Температурні залежності флуктуаційної складової в'язкості

$\eta_{\text{фл}2} = \eta_{2S} - \eta_{\text{pez}}$ йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb для різних концентрацій x ; $T_{\text{max}}(x)$ – температура на кривій співіснування для фіксованої концентрації x

Варто зазначити, що за абсолютною величиною флуктуаційна частина в'язкості (4.10 (б)) очевидно менша за регулярну складову, але саме вона визначає вигляд температурних залежностей величини повної динамічної в'язкості йонно-електронних розчинів [92].

Перевіримо тепер відповідність рівнянь (3.3) і (3.12) існуючим експериментальним даним і визначимо температурну область їхнього застосування. Для цього проаналізуємо дані наведені на рис. 4.11 та рис. 4.12.

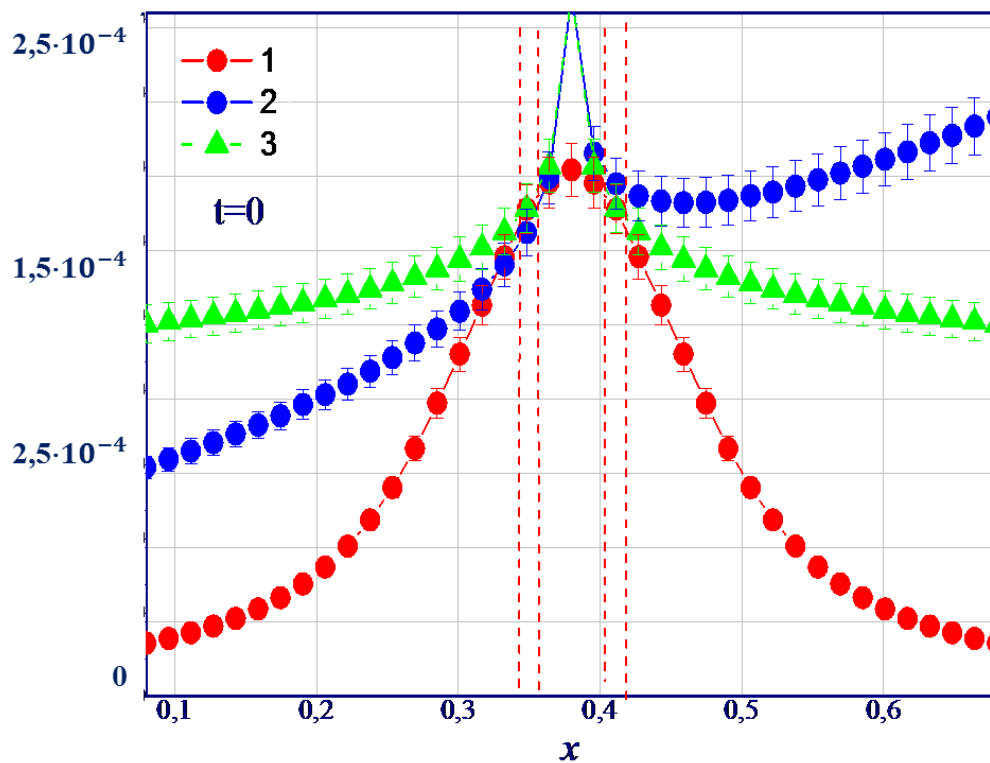


Рис. 4.11. Концентраційні залежності флуктуаційних частин в'язкості уздовж критичної ізотерми $\eta_{\text{фл}2} = \eta_{2S} - \eta_{\text{pez}}$ (1) (3.3) та $\eta_{\text{фл}1} = \eta_{1S} - \eta_{\text{pez}}$ (2, 3) (1.23) йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb

Аналіз даних, наведених на рис. 4.11, свідчить про те, що тільки у діапазоні відносних значень концентрацій $10^{-5} < \Delta x < 10^{-3}$ обидва скейлінгові

підходи узгоджуються між собою та адекватно описують залежності флуктуаційної частини динамічної в'язкості вздовж критичної ізотерми.

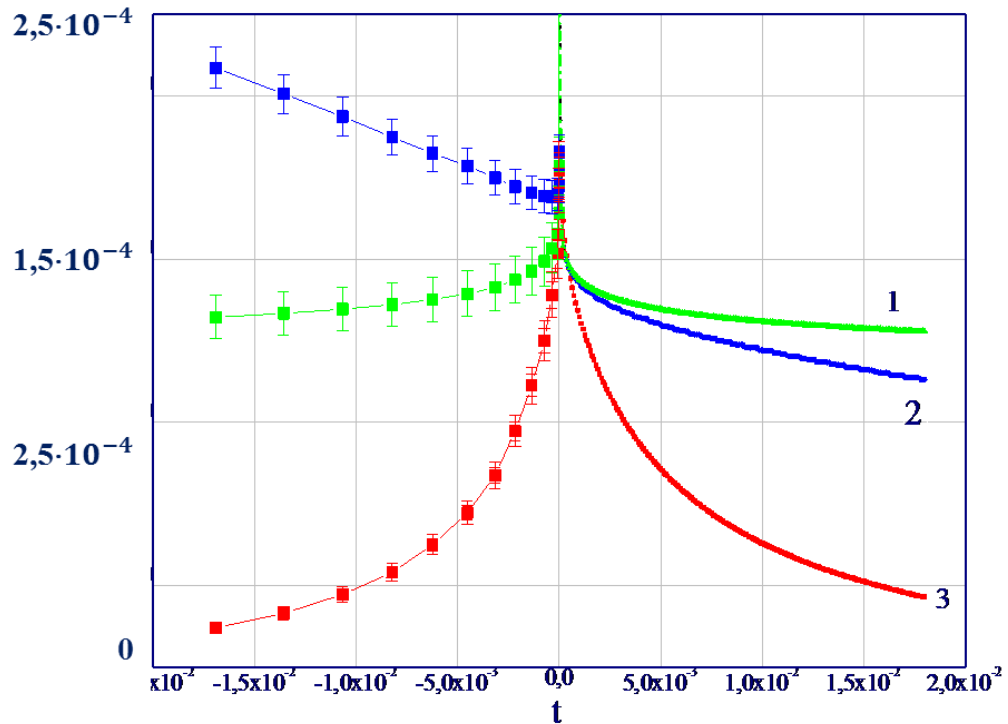


Рис. 4.12. Температурні залежності флуктуаційних частин динамічної в'язкості вздовж критичної ізоконцентрати ($t > 0$, $t < 0$) $\eta_{fl2} = \eta_{2S} - \eta_{pez}$ (1) (3.3) та $\eta_{fl1} = \eta_{1S} - \eta_{pez}$ (2, 3) (1.23) йонно-електронного бінарного розчину Ga-Pb

Результати здійсненого дослідження масиву експериментальних даних у широкій області температур $t > 0$ та $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$), і концентрацій $x > x_{кр}$, $x < x_{кр}$, включно з критичними значеннями, дозволили вперше конкретизувати область температур (рис. 4.12): $10^{-5} < t < 10^{-3}$ та концентрацій (рис. 4.11): $10^{-5} < \Delta x < 10^{-3}$ у якій обидва підходи аналізу поведінки динамічної в'язкості дають однакові результати і, найголовніше – задовільно описують існуючі експериментальні дані.

Для усіх досліджуваних йонно-електронних розчинів було проведено порівняння залежностей флуктуаційної частини в'язкості від концентрації на межі поділу фаз та на критичній ізотермі. Як впливає з отриманих

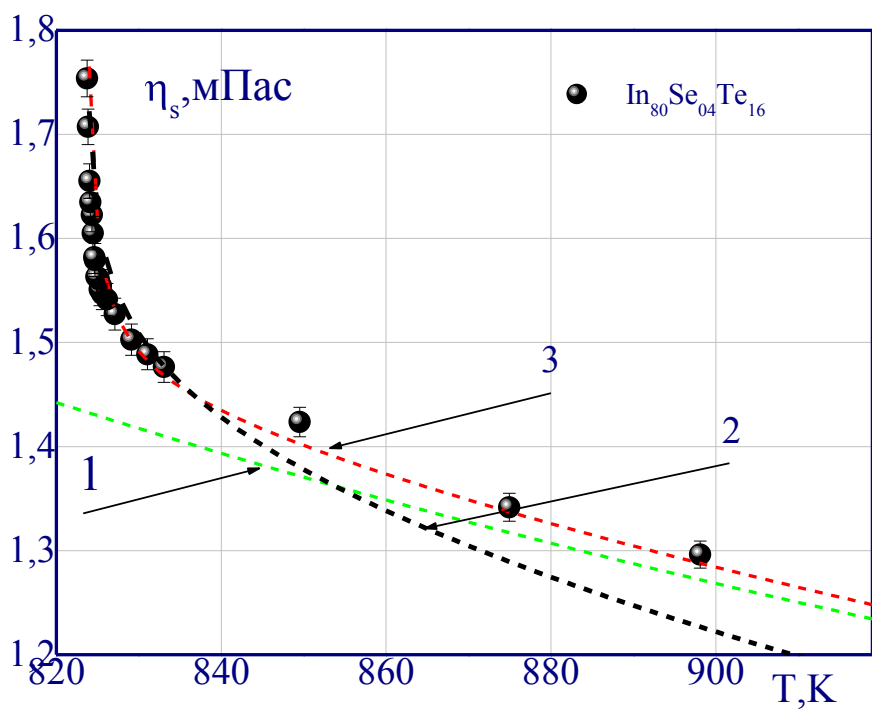
результатів, концентраційна залежність флуктуаційної частини в'язкості на межі поділу фаз і на критичній ізотермі описується степеневими законами з однаковими критичними показниками, але з різними амплітудами [92]. Амплітуда концентраційної залежності флуктуаційної частини динамічної в'язкості для межі поділу фаз менша за відповідну амплітуду на критичній ізотермі, що узгоджується з висновками теорії динамічного скейлінгу [92].

4.4. Особливості поведінки динамічної в'язкості йонно-електронних бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати

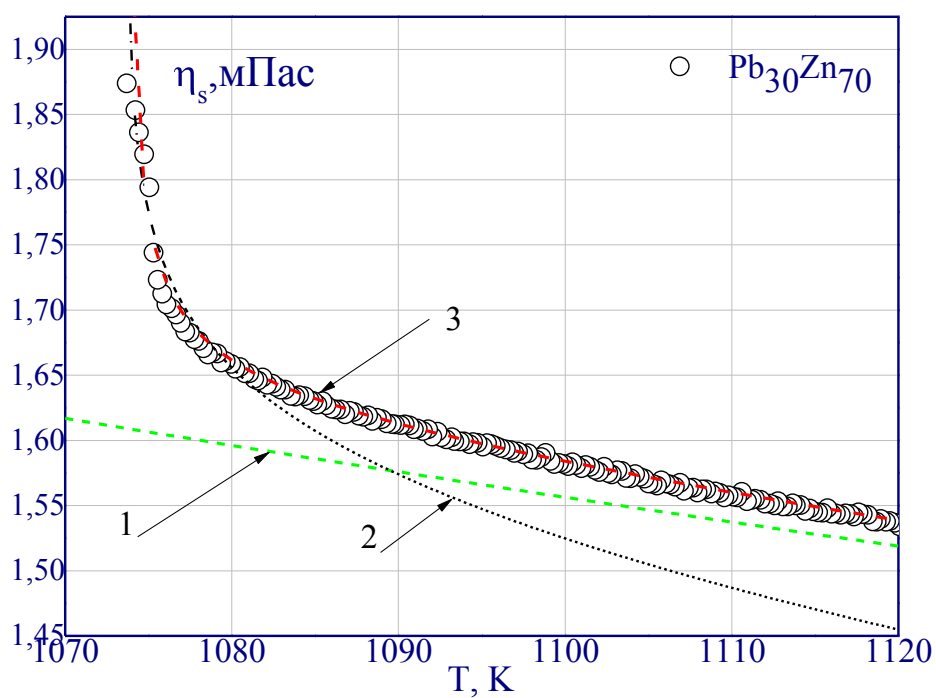
У даному розділі два якісно різних рівняння, які ґрунтуються на динамічній теорії критичних явищ (1.23) та (3.10) одночасно були використані при аналізі експериментальних даних температурної залежності динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ усіх досліджуваних йонно-електронних бінарних розчинів (табл. 2.1). Для цього були використані експериментальні дані в'язкості бінарних розчинів у широкій області температур $t > 0$, $t < 0$ ($|t| < 10^{-1}$) уздовж критичної ізоконцентрати [64,350–352,438,439].

Для прикладу, на рис. 4.13 наведено експериментальні дані температурних залежностей в'язкості вздовж ізоконцентрат для деяких бінарного йонно-електронних розчинів, літературних експериментальних даних [64,350–352,438,439].

На рис. 4.13 (а, б) лініями зображено: 1 – Температурна залежність регулярної частини динамічної в'язкості (3.2); 2 – В'язкість розчинів розраховані за формулою (1.23); 3 – В'язкість розчинів розраховані за формулою (3.9). Згідно динамічної теорії критичних явищ у цій формулі флуктуаційна частина динамічної в'язкості пов'язується з радіусом кореляції системи вздовж критичної ізоконцентрати співвідношенням $R_{c1} = r_1 t^{-\nu}$ (3.4) [39,41–43,53] і представляється у вигляді (3.11).



a



б

Рис. 4.13. Температурні залежності динамічної в'язкості η_s $x_{кр}, T$ йонно-електронних розчинів уздовж ізоконцентрації $x=x_{кр}$: а) $\text{In}_{80}\text{Se}_{04}\text{Te}_{16}$; б) $\text{Pb}_{30}\text{Zn}_{70}$ [69, 73]

На жаль, у літературних джерелах [39,41–43,53] конкретно не визначена температурна область застосування цього співвідношення. Як видно з (3.11) при підході до критичної температури ($t \rightarrow 0$) відношення $\frac{\eta_s}{\eta_{рег}}$ необмежено зростає. Однак аналіз великої кількості експериментальних даних $\eta_s(x_{кр}, T)$ свідчить про скінченність величини в'язкості в критичному стані вздовж критичної ізоконцентрати при $T = T_{кр}$. Відносно скінченності в'язкості в критичному стані свідчать і розрахунки М.Фіксмана [162] які, шкода, але не знайшли необхідної уваги з боку сучасних авторів динамічної теорії критичних явищ.

Запропоноване рівняння флуктуаційної частини в'язкості вздовж ізоконцентрати (3.12) як і достатньо складне інтегральне рівняння М.Фіксмана [162], враховує просторову дисперсію системи, що забезпечує скінченність в'язкості у критичній точці. Окрім того, у граничному випадку $(q_2 R_c)^2 \ll 1$ (3.12) збігається з результатами М.Фіксмана $\eta_{фл}(t) \sim R_c \sim t^{-\nu}$.

При чому, слід зауважити, що застосування в розрахунках лише однієї формули (3.10) не дає можливості визначити величину критичного показника в'язкості z_η , який входить у цю формулу у вигляді добутку ($\eta_{фл} \sim t^{-z_\eta \nu}$). Для його розрахунку необхідно окремо визначити величину критичного показника радіуса кореляції системи ν ($R_c \sim t^{-\nu}$).

При аналізі експериментальних даних йонно-електронних розчинів з критичною концентрацією для визначення величини флуктуаційної частини в'язкості $\eta_{фл}(x_{кр}, T)$ (3.12) спочатку у закритичній області температур ($t > 10^{-2}$), де $\eta_{рег} \gg \eta_{фл}$, були розраховані параметри А і В регулярної частини в'язкості $\eta_{рег}$ за процедурою детально описаною у 3.2 (одержані дані показані в табл. 3.2).

Таблиця 4.3

Параметри рівняння (3.10), що характеризують в'язкість досліджуваних йонно-електронних розчинів уздовж критичної ізоконцентрації поблизу критичної температури розшарування

Розчин	A , мПа·с	B , К	$\Delta\eta_0$ мПа·с	$n=\nu$	x_η	(q_1r_0)	(q_2r_0)
$Ga_{51}Pb_{49}$	0,38	1200	$0,38 \cdot 10^{-2}$	0,63	0,063	0,09	0,007
$In_{80}Se_{04}Te_{16}$	0,34	1185	$0,35 \cdot 10^{-2}$	0,63	0,063	0,07	0,008
$Bi_{30}Ga_{70}$	0,47	650	0,012	0,62	0,063	0,25	0,012
$Pb_{30}Zn_{70}$	0,40	1505	$0,19 \cdot 10^{-2}$	0,63	0,063	0,05	0,001

При чому, похибка розрахунків не перевищувала 7 %. Перевіримо тепер відповідність рівнянь (3.10) і (3.11) існуючим експериментальним даним $\eta_s, x_{кр}, T$ і визначимо температурну область їхнього застосування. Необхідно відмітити, що ця область повинна відповідати також і області мультиплікативності в'язкості (1.23). Для цього спочатку зіставленням співвідношень (3.1) та (3.10) знаходимо вигляд флуктуаційної частини динамічної в'язкості:

Порівняємо вигляд цієї залежності з експериментальними даними флуктуаційної частини в'язкості потрійного йонно-електронного розчину, рис. 4.14.

На цьому рисунку точки відповідають експериментальним даним, а криві – результати теоретичного аналізу: 1 – в'язкість розчинів розрахована за формулою (3.10); 2 – в'язкість розчинів розрахована за формулою (1.23).

Параметри співвідношень (3.10), (1.23) подано у табл. 4.3. Як видно теоретичні криві $\left(\frac{\eta_{фл}}{\eta_p}\right)^{-1}(t)$ описують експериментальні дані, отримані

авторами робіт [350–352,439], лише у вузькій області температур $10^{-5} < t < 10^{-4}$, де величина $q_i R_c \gg 1$ [69,73,82].

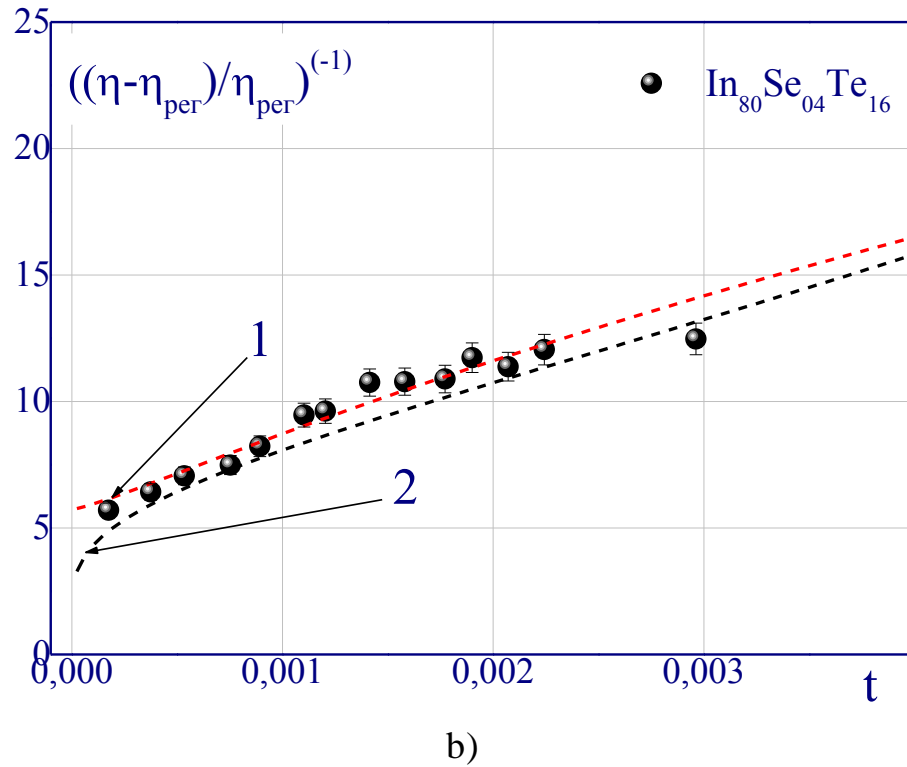


Рис. 4.14. Залежність відношення $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_{\text{рез}}}\right)^{-1}$ від приведеної температури: $(t=10^{-5}-10^{-3})$ для йонно-електронного розчину $\text{In}_{80}\text{Se}_{04}\text{Te}_{16}$

Наведені на рис. 4.14 дані дають підставит стверджувати, що в області $t < 10^{-5}$, коли відношення $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1} \rightarrow 0$ експериментальні дані $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1}$ відхиляються від теоретичної кривої (1.23) та прагнуть до постійної значення $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_p}\right)^{-1} (t \rightarrow 0) \rightarrow \text{const}$.

При віддаленні від критичної точки розшарування, в області параметрів $t > 10^{-4} \div 10^{-3}$, спостерігається систематичне віддалення теоретичної кривої (1.23) від результатів експерименту.

Як показує аналіз даних наведених на цих рисунках, при наближенні до критичної температури ($t \rightarrow 0$) експериментальні дані обернених величин $\eta_{\text{фл}}^{-1}$ прагнуть до постійного значення $\eta_{\text{фл}}^{-1}(t=0) = \eta_{\text{флс}}^{-1} = \frac{q_2 r_0}{\Delta \eta_0}$ (див. рис. 4.14).

Далі у логарифмічному масштабі проаналізовано температурна залежність різниці величин $(\eta_{\text{фл}}^{-1} - \eta_{\text{флс}}^{-1}) = \Delta \eta_{\text{фл}}^{-1} \sim t^n$. Встановлено, що для всіх досліджуваних розчинів з критичною температурою розшарування величина показника $n = 0,62 \pm 0,03$ в цій залежності збігається з величиною критичного показника радіуса кореляції $\nu = 0.63$ [39,41–43,53]. Значення величин показника n , амплітуд $\Delta \eta_0$ та $(q_2 r_0)$ в (3.10) для усіх досліджуваних йонно-електронних розчинів, наведено у табл. 4.3.

У подальшому проаналізовані дані вздовж ізоконцентрати (рис. 4.13) були використані для визначення величини критичного показника в'язкості x_η ($\eta_s(t) \sim t^{x_\eta \nu}$). Для цього, виходячи з температурної залежності відношення $\frac{\eta_s(t)}{\eta_{\text{пез}}(t)} \approx t^{x_\eta \nu}$ (1.23) у подвійному логарифмічному масштабі (рис. 4.15), спершу була визначена величина $x_\eta \nu = 0.04 \pm 0,005$.

Після визначення величини $x_\eta \nu = 0.04$, враховуючи значення отриманого раніше показника $n \cong \nu = 0.62 \pm 0,03$ ($\Delta \eta_{\text{фл}}^{-1} \sim t^n$), знайдена величина критичного показника в'язкості $x_\eta = 0.063 \pm 0.01$ (табл. 4.3). Цей результат узгоджується з даними інших експериментальних досліджень в'язкості поблизу особливих точок різної природи [184,187,190,193,194,196,204,210,416,423–425] та даними отриманими для молекулярних бінарних розчинів $x_\eta = 0.065 \pm 0.01$ [71,75,82].

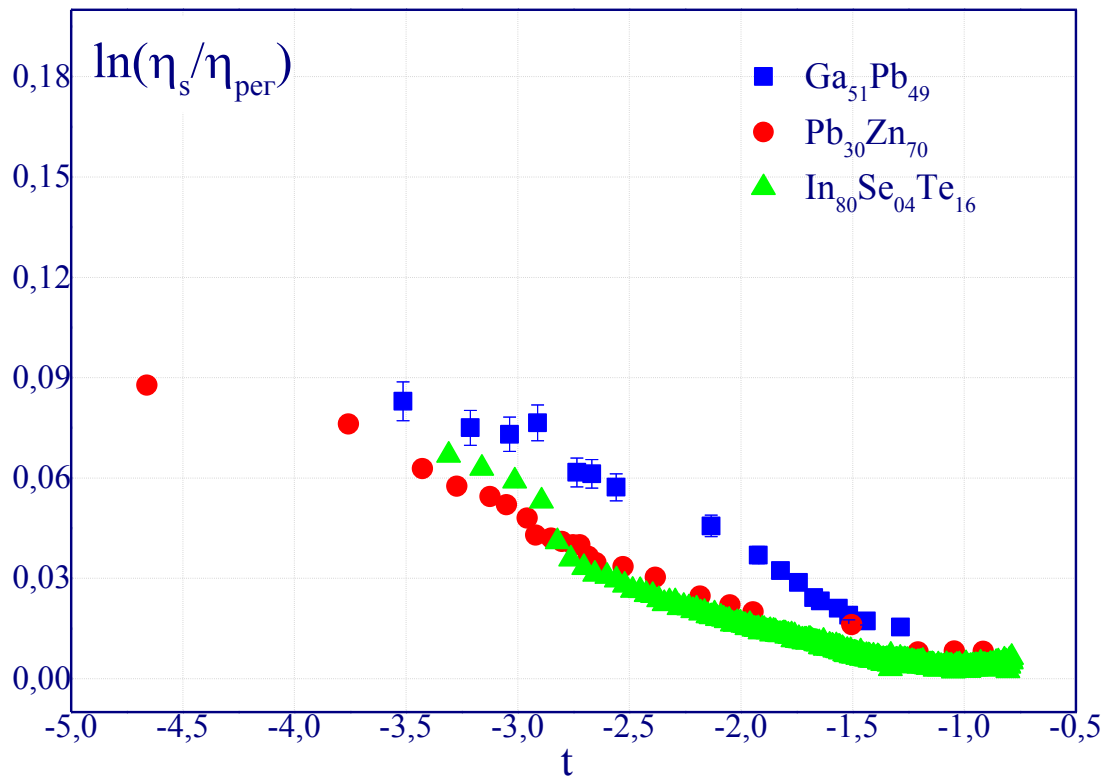


Рис. 4.15. Температурна залежність відношення $\frac{\eta(t)}{\eta_r(t)} \approx t^{z_{\eta,v}}$ у подвійному логарифмічному масштабі

Величина цього показника була розрахована в області температур $10^{-4} < t < 10^{-2}$, всередині якого параметр $(q_1 R_c)$ рівняння (1.23) більше 1 ($q_1 R_c > 1$) [75]. Ретельний аналіз даних наведених на рис. 4.15 в області температур $t < 10^{-4}$ та $t > 10^{-2}$ показує систематичне відхилення експериментальних точок від теоретичної залежності (1.23). Це зумовлено тим, що при $t > 10^{-2}$ параметр $(q_1 R_c) < 1$ та тоді формула (1.23) у відповідності до [203,409] вже не працює. У визначеному діапазоні температур, згідно [3,172] для узгодження рівняння (1.23) з експериментальними даними $\eta_s(x_{кр}, T)$ динамічної в'язкості розчинів з критичним значенням концентрації необхідно враховувати кросоверну функцію $\Phi(x)$ параметра $x = (q_1 R_c)^{-1}$ у рівнянні (1.23). В області $t < 10^{-4}$ відхилення експериментальних даних $\eta_s(x_{кр}, T)$ від теоретичної кривої (1.23) пов'язане з тим, що значенням динамічної в'язкості бінарних розчинів

поблизу КТ ($t \rightarrow 0$) є скінченним, що було передбачено ще у теоретичних розрахунках М. Фіксмана [162].

Проаналізуємо тепер вигляд залежностей із запропонованого рівняння динамічної в'язкості вздовж критичної ізоконцентрати (3.16) в області температур близьких до критичної ($t < 10^{-4}$). Ця залежність наведена на рис. 4.15. Як бачимо, за температур $t = 10^{-4} \div 10^{-3}$ обидва співвідношення і (3.10) та (3.15) адекватно описують експериментальні дані $\eta_s, x_{кр}, T$. Однак при $t \rightarrow 0$ експериментальні значення величини в'язкості цих розчинів прагнуть до постійного значення $\eta_{фл}^{-1}(t=0) = \eta_{флс}^{-1} = \frac{q_2 r_0}{\Delta \eta_0}$, що підтверджують теоретичні розрахунки М. Фіксмана [162] та вигляд співвідношення (3.10).

У співвідношеннях (3.10) та (3.15), отриманих на підставі якісно відмінних теоретичних підходів для узгодження з експериментальними даними [75, 107, 108, 111] використано різні значення безрозмірних параметрів $x = (qr_0)$ (табл. 3.2): $x_1 \approx 0,1$ в (1.23) та $x_2 \approx 0,01$ в (3.10) ($x_1 \gg x_2$). При амплітудах радіуса кореляції $R_{01} \approx (3 \div 5) \overset{0}{\text{Å}}$ обернені величини хвильових векторів відповідно дорівнюють: $q_1^{-1} = (40 \div 60) \overset{0}{\text{Å}}$ в (1.23) та $q_2^{-1} = (450 \div 550) \overset{0}{\text{Å}}$ в (3.10). Ці величини q^{-1} відповідають радіусам кореляції якісно різних станів системи: в (1.23) $q_1^{-1} = R_{c1} = (30 \div 50) \overset{0}{\text{Å}}$ на межі флуктуаційної області ($t \geq 10^{-2}$); в (3.10) $q_2^{-1} = R_{c2} = (300 \div 500) \overset{0}{\text{Å}}$ на межі гідродинамічної області ($t \leq 10^{-3}$). Отримані амплітуди радіуса кореляції незначно перевищують за відповідні величини для молекулярних бінарних розчинів (розділ 3).

На підставі проведених розрахунків і порівняння співвідношень (1.23), (3.9) - (3.16) з експериментальними даними поведінки в'язкості йонно-електронних розчинів $\eta_s, x_{кр}, T$ поблизу критичної температури розшарування можна зробити наступні висновки: рівняння в'язкості (1.23), яке отримано в наближенні мультиплікативного характеру в'язкості за умови

коли $\left(\frac{\eta_{\text{фл}}}{\eta_{\text{рег}}}\right) \gg 1$ може бути використано лише в близькому okolí критичної точки $t \approx 10^{-5}$.

Висновки до розділу 4

1. Аналіз експериментальних даних динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ показав, що при критичних значеннях концентрації $x = x_{\text{кр}}$ і температури $T = T_{\text{кр}}$, в'язкість приймає скінченне значення $\eta_{\text{флкр}} = \text{const}$. Цей результат підтверджується аналізом багатьох інших експериментальних даних поведінки в'язкості різних розчинів поблизу критичної температури розшарування, та узгоджується з висновками кінцево-розмірної теорією масштабних перетворень [69,73,82].

2. Проведений ґрунтовний порівняльний аналіз залежностей динамічної в'язкості молекулярних та йонно-електронних розчинів в okolí їхніх критичних точок розшарування вздовж критичної ізотерми та ізоконцентрати, межі поділу фаз показав, що флуктуаційна частина динамічної в'язкості (степенева, а не експоненціальна) може бути використана як одна з характеристик узагальнених критичних явищ.

3. Проведені дослідження залежностей динамічної в'язкості дозволяють зробити висновок, що запропоноване рівняння флуктуаційної частини в'язкості (3.3), яке узгоджується з рівнянням М. Фіксмана [162], що враховує просторову дисперсію системи та пов'язане з радіусом кореляції флуктуацій концентрацій адекватно описує існуючі експериментальні дані йонно-електронних розчинів уздовж різних термодинамічних напрямків [69,73,82].

4. Одночасне застосування рівнянь в'язкості (1.23) сучасної динамічної теорії критичних явищ і рівняння (3.10), яке якісно узгоджується з теоретичними розрахунками М. Фіксмана [162] дає можливість, за даними $\eta_s(T, x)$ розрахувати цілий ряд параметрів, що характеризують флуктуаційну частину в'язкості різноманітних рідинних систем поблизу КТР: амплітуди і

критичні показники радіуса кореляції та в'язкості; визначити кінцеве значення в'язкості в критичній точці [69,73,82].

5. Наявність експериментальних даних для температурних залежностей регулярних та флуктуаційних частин в'язкості за різних концентрацій, які закінчуються на кривій співіснування, дозволило у роботі вперше, для йонно-електронних розчинів, запропонувати метод визначення радіуса кореляції на окремих гілках кривої співіснування за даними динамічної в'язкості [92].

6. Було проведено порівняння залежностей флуктуаційної частини в'язкості від концентрації на межі поділу фаз та на критичній ізотермі. Як впливає з отриманих результатів, концентраційна залежність флуктуаційної частини в'язкості на межі поділу фаз і критичній ізотермі описується степеневими законами з однаковими критичними показниками, але з різними амплітудами. Отримано, що амплітуда концентраційної залежності оберненого значення динамічної в'язкості на межі поділу фаз менша за амплітуду на критичній ізотермі [92].

7.

РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ПІДТВЕРДЖЕННЯ ТЕОРІЇ РЕЛАКСУЮЧОЇ ТЕМЛЮЄМНОСТІ ДЛЯ АНАЛІЗУ КОЕФІЦІЄНТА ПОГЛИНАННЯ ЗВУКУ

Метою даного розділу є дослідження аномальної поведінки ефективного коефіцієнта поглинання звуку у діапазоні частот $5 \div 2800$ МГц на прикладі молекулярних бінарних розчинів н-пентанол $C_5H_{11}OH$ - нітрометан CH_3NO , нітробензол ($C_6H_5NO_2$)-гексан ($CH_3(CH_2)_4CH_3$), метанол (CH_3OH)-гексан (CH_3OH), метанол ($CH_3(CH_2)_5CH_3$)-гептан (C_6H_{14}) поблизу верхньої критичної точки розшарування. Дослідження проводили для різних концентрацій в інтервалі температур $0,1K \leq T - T_{KP} \leq K$ уздовж їхніх ізоконцентрат.

5.1. Теоретичні основи акустичної спектроскопії у рідких системах

Для розуміння аномалій надлишкового поглинання звуку, яке виникає у розчинах з критичними параметрами спершу розглянемо теоретичні основи опису процесу адіабатичного поширення акустичної поздовжньої хвилі у рідині. Для цього спочатку запишемо рівняння Нав'є-Стокса та рівняння нерозривності [448] для руху рідини:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = -\frac{\vec{\nabla} p}{\rho} + \nu_V \nabla^2 \vec{v} + \left(\frac{\nu_V}{3} + \frac{\eta_V}{\rho} \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}). \quad (5.2)$$

Враховуючи, що мова йде про критичні явища у рідинах, на детерміноване рівнянням Нав'є-Стокса накладаються істотні обмеження.

Тобто, для критичних точок маємо врахувати у рівнянні Нав'є-Стокса для варіації густини та швидкості нескінченно довгі значення радіуса кореляції. Отже, при проходженні звуковою хвилі, лінеризовані рівняння Нав'є-Стокса для густини та швидкості мають вигляд [219–221]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho + \rho \vec{\nabla} \cdot \delta \vec{v} = 0, \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \vec{v} = -\frac{\vec{\nabla} \delta P}{\rho} + \nu_V \nabla^2 \delta \vec{v} + \left(\frac{\nu_V}{3} + \frac{\xi}{\rho}\right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \delta \vec{v}). \quad (5.4)$$

Враховуючи, що для ізоентропійного процесу взаємодії звукової хвилі з рідиною $\delta P = \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_S \delta \rho = \frac{\beta_S}{\rho} \delta \rho$ продиференціювавши (5.2) за часом, отримуємо:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \rho = \frac{K_S}{\rho} \nabla^2 \delta \rho - \left(\frac{4\eta}{3} + \xi\right) \nabla^2 (\vec{\nabla} \cdot \delta \vec{v}). \quad (5.5)$$

Тобто, без дисипативних членів хвильове рівняння акустичної звукової хвилі:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \rho = \frac{\beta_S}{\rho} \nabla^2 \delta \rho, \quad (5.6)$$

де $\delta \rho = A \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$, флуктуації швидкості $\delta \vec{v} = \vec{B} \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$, тоді виходячи з (5.3) маємо $i\omega A - i\vec{k} \cdot \vec{B} \rho = 0$, що з урахуванням (5.6) дає:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_s^2 - \frac{i\omega}{\rho} \left(\frac{4\eta}{3} + \xi\right)} \simeq \frac{\omega^2}{c_s^2} \left[1 + \frac{i\omega}{\rho c_s^2} \left(\frac{4\eta}{3} + \xi\right) + \dots \right], \quad (5.7)$$

так $k = k_1 + ik_2$, $k_1^2 \simeq \frac{\omega^2}{c_s^2}$, $k_1 k_2 = +\frac{1}{2} k_1^2 \simeq \frac{\omega}{\rho c_s^2} \left(\frac{4\eta_S}{3} + \eta_V\right)$.

Після аналізу рівняння (5.7) отримуємо вираз для регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку, що припадає на одиницю довжини звукової хвилі:

$$\alpha_\lambda = \alpha\lambda = \frac{\pi\omega}{\rho c_s^2} \left(\frac{4}{3}\eta_s + \eta_v \right), \quad (5.8)$$

а для амплітудного коефіцієнта поглинання звуку отримуємо:

$$\alpha = \alpha_\lambda / \lambda = \frac{\omega^2}{2\rho c_s^2} \left(\frac{4}{3}\eta + \xi \right).$$

Розглянемо основні типи релаксації пов'язані з об'ємною в'язкістю, тобто механізми передачі енергії звукової хвилі при непружних зіткненнях молекул з поступальних (зовнішніх) ступенів свободи у внутрішні, та у зворотному напрямку. До таких відносяться різноманітні і досить складні релаксаційні процеси: термічна релаксація, поворотно-ізомерна релаксація, хімічна, коливальна релаксація. Структурна ж релаксація може виникати під дією деформацій стиснення та зсуву, що спостерігається при поширенні акустичної хвилі через пружне середовище. Природньо, це призводить до зміни ближнього порядку у розташуванні молекул, що і викликає деяку перебудову структури рідини.

Одночасно можуть відбуватися відразу кілька релаксаційних процесів. Релаксаційна теорія об'ємної в'язкості, заснована лише на законах гідродинаміки і законах нерівноважної термодинаміки, була побудована вперше Л.І. Мандельштамом і М.А. Леонтовичем [219–221], у якій прийнято, що у рівняння стану рідини, окрім тиску p , густини ρ та температури T , входить ще деякий параметр ξ , який певним чином визначає внутрішню структуру рідини. Це може бути, наприклад концентрація збуджених

молекул, концентрація однієї з реагуючих компонент при хімічній рівновазі, ступінь ближнього порядку і т. п.

На наступному етапі використаємо рівняння Нав'є-Стокса для середовища з флуктуаціями ентропії $\delta P = \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_S \delta \rho + \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_\rho \delta S$:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\Lambda}{\rho T} \nabla^2 T, \quad (5.9)$$

де Λ - коефіцієнта теплопровідності. Для флуктуацій рівняння (5.9) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta \rho &= \frac{\Lambda}{\rho T} \nabla^2 \delta T = \frac{\Lambda}{\rho T} \nabla^2 \left(\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_\rho \delta \rho + \left. \frac{\partial T}{\partial \rho} \right|_S \delta S \right) = \\ &= \frac{\Lambda}{\rho c_V} \nabla^2 \delta S + \frac{\Lambda}{\rho T} \left. \frac{\partial T}{\partial \rho} \right|_S \nabla^2 \delta \rho, \end{aligned}$$

або

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\Lambda}{\rho c_V} \nabla^2 \right) \delta S = \frac{\Lambda}{\rho T} \left. \frac{\partial T}{\partial \rho} \right|_S \nabla^2 \delta \rho \quad (5.12)$$

Використовуючи вираз для флуктуацій ентропії маємо:

$$\begin{aligned} &\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) \nabla^2 \right] (\vec{\nabla} \cdot \delta \vec{v}) \\ &= -\frac{c_s^2}{\rho} \nabla^2 \delta \rho - \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_\rho \nabla^2 \delta S, \quad (5.10) \end{aligned}$$

та

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\Lambda}{\rho C_V} \nabla^2 \right) \left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) \nabla^2 \right] (\vec{\nabla} \cdot \delta \vec{v}) \\
&= -\frac{c_s^2}{\rho} \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\Lambda}{\rho C_V} \nabla^2 \right) \nabla^2 \delta \rho - \frac{\partial P}{\partial S} \Big|_{\rho} \frac{\Lambda}{\rho^2 T} \frac{\partial T}{\partial \rho} \Big|_s \nabla^4 \delta \rho \\
& \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\Lambda}{\rho C_V} \nabla^2 \right) \left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) \nabla^2 \right] \left(-\frac{\partial}{\partial t} \right) \delta \rho \\
& -c_s^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\Lambda}{\rho C_V} \nabla^2 \right) \nabla^2 \delta \rho - \frac{\Lambda}{\rho T} \frac{\partial P}{\partial S} \Big|_{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} \Big|_s \nabla^4 \delta \rho . \quad (5.11)
\end{aligned}$$

Звичайне рішення $\delta \rho = A \cdot e^{-i(\omega t - kr)}$ призводить до дисперсійної рівності [219–221]:

$$\begin{aligned}
& \left(-i\omega + \frac{\Lambda k^2}{\rho C_V} \right) \left(-i\omega + \left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) \frac{k^2}{\rho} \right) (+i\omega) \\
&= c_s^2 \left(-i\omega + \frac{\Lambda k^2}{\rho C_V} \right) k^2 - \frac{\Lambda}{\rho T} \frac{\partial P}{\partial S} \Big|_{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} \Big|_s k^4 . \quad (5.12)
\end{aligned}$$

Використовуючи відомі вирази для термодинамічних потенціалів:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P}{\partial S} \Big|_{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} \Big|_s &= \frac{\partial P}{\partial \rho} \Big|_s \frac{\partial \rho}{\partial S} \Big|_{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} \Big|_s = c_s^2 \frac{\partial \rho}{\partial S} \Big|_P \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{\rho} \frac{\partial S}{\partial \rho} \Big|_T = \\
& \frac{T c_s^2}{C_V} \frac{\partial \rho}{\partial S} \Big|_P \frac{\partial S}{\partial \rho} \Big|_T , \quad (5.13)
\end{aligned}$$

та

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_\rho + \left. \frac{\partial S}{\partial \rho} \right|_T \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_P, \quad (5.14)$$

де

$$\begin{aligned} & \frac{\Lambda}{\rho c_V} c_s^2 k^4 \left(1 - \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_P \left. \frac{\partial S}{\partial \rho} \right|_T \right) / \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_\rho \\ &= \frac{\Lambda c_s^2 k^4}{\rho c_V} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_\rho / \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_\rho = \frac{\Lambda c_s^2 k^4}{\rho c_V}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

За процедурою наведеною вище отримуємо вираз:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= c_s^2 k^2 - i\omega \frac{k^2}{\rho} \left(\frac{4}{3} \eta + \xi + \frac{\Lambda}{c_V} \right) - \frac{c_s^2 \Lambda}{\rho c_\rho} \frac{k^4}{i\omega} + \frac{\Lambda \left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) k^4}{\rho^2 c_V} \cong \\ & c_s^2 k^2 - i\omega \frac{k^2}{\rho} \left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) - \frac{i\omega k^2 \Lambda}{\rho} \left(\frac{1}{c_V} - \frac{1}{c_\rho} \right) \\ & \cdot \end{aligned} \quad (5.16)$$

Враховуючи, що $\omega = c_s k$ регулярна частина коефіцієнта поглинання, що припадає на квадрат частоти пов'язана зі змінами молекулярної структури розчину, конформаційними процесами такими, як утворенням асоціатів, димерів чи комплексів, визначається як:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c_s^3} \left[\frac{4}{3} \eta_s + \eta_V + \chi \left(\frac{1}{c_V} - \frac{1}{c_p} \right) \right]. \quad (5.17)$$

Це рівняння Стокса-Кірхгофа [218] для коефіцієнта поглинання звуку, що виникає при поширенні звукової хвилі через середовище. Для більшості розчинів третім доданком, пов'язаним із теплопровідністю (χ), можна знехтувати. Тоді фізичні механізми регулярної частини коефіцієнта

поглинання звуку зумовлені релаксацією зсувної (η_s) та об'ємної (η_v) в'язкості (5.7).

Перепишемо рівняння (5.16) використовуючи співвідношення (5.17):

$$\begin{aligned} \omega^2 + \frac{i\omega k^2}{\rho} \left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) = \\ = c_s^2 k^2 \left(1 + \frac{(\Lambda k^2 / \rho C_V)}{-i\omega + (\Lambda k^2 / \rho C_V)} \left(\frac{1}{\gamma c} - 1 \right) \right). \end{aligned} \quad (5.18)$$

Враховуючи отриманий вираз для швидкості поширення звуку, отриманий в рамках динамічної теорії критичних явищ [174,227]:

$$\bar{c}_s^2 = c_s^2 \left(1 + \frac{(1/\gamma) - 1}{1 - i\omega\tau} \right),$$

отримуємо вираз для аналізу частотних залежностей амплітудного коефіцієнта поглинання звуку:

$$\alpha = \frac{\omega}{2c_s^3} \sum_n \frac{\omega \tau_n |A_n|}{1 + \omega^2 \tau_n^2}, \quad (5.19)$$

де $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота звуку, τ_n – часи релаксації низько- та високочастотній областей релаксації; A_n – амплітуди поглинання звуку у відповідних областях релаксації, γ - коефіцієнт Пуасона.

Враховуючи, що довжина звукової хвилі із частотою $f \approx 10^9$ Гц стає співрозмірною із радіусом кореляції, що неминує призводить не лише до поглинання, але й до розсіяння звукової хвилі. Тоді, окрім рівняння (1.25), що описує процес поглинання звуку [219–221], повинне виконуватись

подібне йому рівняння, де коефіцієнтом пропорційності буде вже не коефіцієнт поглинання α , а переріз розсіяння звукової хвилі σ . Це приведе до того, що в рівняння (1.25) з'явиться новий показник експоненти $(\alpha + \sigma)x$. На сьогодні не існує методики відокремлення ефекту розсіяння від ефекту поглинання у подібних акустичних дослідженнях. Тому, аналізуючи результати послаблення звуку при проходженні його крізь рідинне середовище, будемо зважати на ефективний коефіцієнт поглинання $\alpha_{E\Phi}$, який враховувати як саме поглинання, так і розсіяння звуку при проходженні рідинної системи, що і було зроблено у роботах [88–90] та детально розглянуто у дисертаційній роботі при аналізі результатів акустичного експерименту для різних молекулярних бінарних розчинів поблизу їхніх особливих точок.

5.2. Теорія релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи для аналізу частотних, температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта поглинання звуку розчинів в околі їхніх особливих точок

Ідея обробки отриманих експериментальних даних для коефіцієнта поглинання звуку у розглядуваних бінарних розчинах в околі критичної точки розшарування полягала у наступному. Згідно з теорією динамічних критичних явищ [174,179,224–226,262,449] коефіцієнт поглинання звуку є сумою регулярної та флуктуаційної складових:

$$\alpha_{E\Phi} f^{-2}(T, x) = \alpha_{PE\Gamma} f^{-2}(T, x) + \alpha_{\Phi L} f^{-2}(T, x), \quad (5.20)$$

де $(\alpha_{E\Phi} f^{-2})$ – експериментальні дані поглинання звуку вздовж ізоконцентрат, які є функцією частоти та температури; $\alpha_{PE\Gamma} f^{-2}$ – регулярна частина коефіцієнта поглинання, що пов'язана з структурними особливостями досліджуваних

розчинів без врахування флуктуацій; $\alpha_{\text{фл}} f^{-2}$ – флуктуаційна частина коефіцієнта поглинання, яка пов'язана з процесами, що відбуваються у розчині при наближенні до критичної температури розшарування $T_{\text{кр}}$.

Обидві складові є функціями як температури, так і концентрації досліджуваного розчину. При цьому регулярна частина ефективного коефіцієнта поглинання відповідає реальному коефіцієнтові поглинання звуку у розчині без врахування флуктуацій та зумовлена структурними особливостями досліджуваних розчинів. Флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання пов'язана з процесами, що відбуваються у розчині при наближенні його до критичної температури розшарування і визначається зростаючими флуктуаціями концентрації розчину.

Регулярна частина поглинання пов'язана зі змінами молекулярної структури розчину, конформаційними процесами такими, як утворенням асоціатів, димерів чи комплексів, та визначається як [219–221,262]:

$$(\alpha_{\text{РЕГ}} f^{-2}) (T, x) = \frac{2\pi^2}{\rho c_s^3} \left[\frac{4}{3} \eta_s + \eta_v + \chi \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right]. \quad (5.21)$$

Для більшості розчинів третім доданком, пов'язаним із теплопровідністю (χ), можна знехтувати. Тоді фізичні механізми регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку зумовлені релаксацією зсувної (η_s) та об'ємної (η_v) в'язкостей.

При аналізі флуктуаційної складової застосовували теорію релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачаржи [155,166,167,174,225,227] у якій постулюється справедливність виразу:

$$\alpha_{\text{фл}} f^{-2} (T, x) = \alpha_{\text{кр}} f^{-2} (T_{\text{кр}}, x_{\text{кр}}) F \Omega, \quad (5.22)$$

де $(\alpha_{KP} f^{-2})$ – ефективний коефіцієнт поглинання звуку у критичній точці $T=T_{кр}$, $x=x_{кр}$, а $F \Omega$ – кросоверна функція коефіцієнта поглинання звуку;

Ω – масштабний параметр кросоверної функції, який дорівнює $\Omega = \frac{\omega}{\omega_D}$ чи

$\Omega = 2\pi f \tau_{\phi l}$, де $\tau_{\phi l}$ – час релаксації флуктуацій параметра порядку, тобто, для бінарних розчинів – концентрації, ω_D – характеристична частота релаксації флуктуацій концентрації.

Далі, для знаходження значення ефективного коефіцієнта поглинання у критичній точці розшарування, користуємося формулою:

$$\alpha_{KP} f^{-2} T_{KP}, x_{KP} = S_{\Phi B} \cdot f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{Z_\eta \nu}\right]}, \quad (5.23)$$

де α_t – критичний показник температурної залежності ізохорної теплоємності; ν – критичний показник температурної залежності радіуса кореляції, Z_η – динамічний критичний показник, $S_{\Phi B}$ – величина, що визначається індивідуальними властивостями досліджуваного розчину, яку можна розрахувати за формулою:

$$S_{\Phi B} = \frac{\pi^2 \alpha_t C_{pc}}{2Z\nu T_{кр}} \cdot \left(\frac{\Omega_{1/2}}{2\pi\tau_0} \right)^{\frac{\alpha_t}{Z_\eta \nu}} \cdot \frac{c_s g^2}{C_{pr}^2}, \quad (5.24)$$

де g – адіабатична константа зв'язку, яка для досліджуваних розчинів становить $g=0,106$, $\Omega_{1/2}$ – константа, яка визначається з аналізу вигляду кросоверної функції для досліджених бінарних розчинів, $c_{s,c}$ – швидкість звуку при $T=T_{кр}$, яка з теорії релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи для бінарних розчинів набуває скінченного значення; C_{pr} – регулярна частина

питомої теплоємності за сталого тиску, C_{pc} – питома теплоємність при $T=T_{кр}$ [74].

У подальшому, використовуючи (5.24) було розраховано числові значення $S_{ФБ}$ для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів, наведені у табл. 5.1. Для прикладу, розраховані значення $S_{ФБ}$ для нітробензолу - гексану $S_{ФБ} = (2,68 \pm 0,83) \cdot 10^{-5} c^{0,94} M^{-1}$ та н-пенанолу-ніпрометану є $S_{ФБ} = 2,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} c^{0,94} M^{-1}$ корелюють з результатами інших авторів [157,166,216].

Виходячи з динамічної теорії критичних явищ Феррела-Бхатачарджи слідує, що відношення $\frac{\alpha_{ФЛ} f^{-2}}{\alpha_{КР} f^{-2}}$ має бути функцією зведеної частоти Ω , і має масштабуватися з кросоверною функцією $F(\Omega)$. На рис. 5.1 наведено отриману прямолінійну залежність розрахованих значень коефіцієнта поглинання звуку

$\alpha_{КР} f^{-2} T_{КР}, x_{КР}$ від частоти $f \left[1 + \frac{\alpha_t}{Z_{\eta} \nu} \right]$ отримана при аналізі одного з досліджуваних бінарних розчинів, що підтверджує припущення теорії розвиненої авторами [155,166,167,174,225,227].

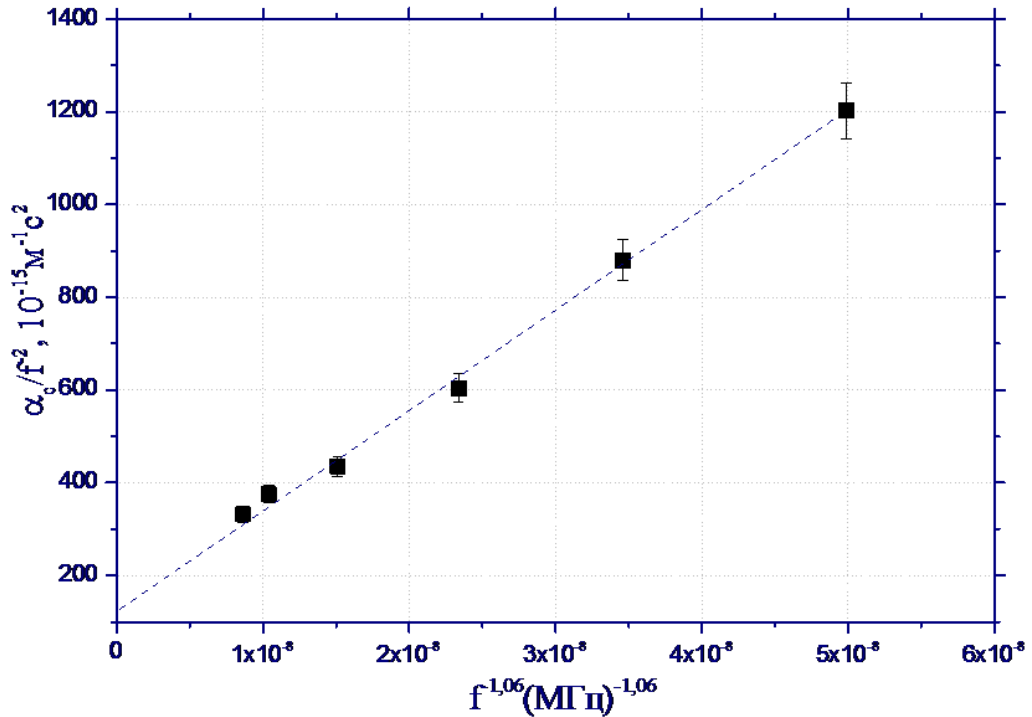


Рис. 5.1. Залежність $\alpha_{кр} f^{-2}$ від $f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{Z_{\eta} \nu}\right]}$ уздовж критичної ізоконцентрації $x=x_{кр}$ та критичної ізотерми $T=T_{кр}$ для розчину метанол-гексан

На рис. 5.1 точки відповідають розрахованим за формулами (5.28) та (5.29) значенням, при цьому, для показника степені співвідношення (5.27) використовували значення отримані феноменологічним методом та опубліковані в [84], який детально описано у другому розділі дисертаційної роботи.

Розраховане значення константи $S_{\text{ФБ}} = 2.13 \times 10^{-9} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{0.94}$, для досліджуваного молекулярного бінарного розчину метанол-гексан, корелює з літературним [212,225,262,355].

На першому етапі для використання феноменологічної теорії релаксуючої теплоємності при аналізі експериментальних даних аномального коефіцієнта поглинання звуку важливо виділити та проаналізувати поведінку регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку.

5.3. Тривимірні поверхні коефіцієнта поглинання звуку $\alpha/f^2(x, f, T)$

Проведені дослідження у широкому діапазоні частот, концентрацій та температур для низки молекулярних бінарних розчинів (див. таб. 2.1) дозволили побудувати поверхні ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\text{ЕФ}} \cdot f^{-2}$ як функцію частоти та температури (табл. 2.1). Зазначимо, що отримані результати узгоджуються із поодинокими даними інших авторів, які проводили подібні акустичні дослідження в іншому частотному діапазоні [154,155,158,159,217,355,450] навіть отримані на іншому, сучасному акустичному обладнанні [354].

Для прикладу, на рис. 5 2 та рис. 5 3 наведено експериментальні значення ефективного коефіцієнта поглинання звуку для розчину н-пентанол-нітрометан, з різними концентраціями.

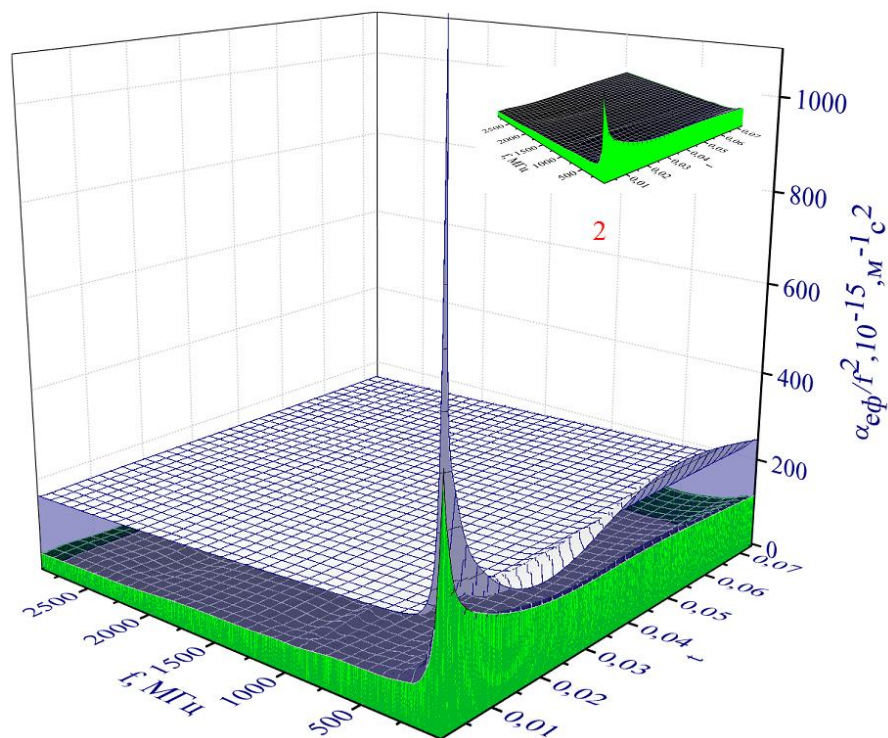


Рис. 5.2. Ефективний коефіцієнт поглинання звуку $\alpha_{\text{ЕФ}} \cdot f^{-2}$ у бінарному розчині н-пентанол-нітрометан з мольною концентрацією н-пентанолу $x_{\text{кр}} = 0,615$ [88]

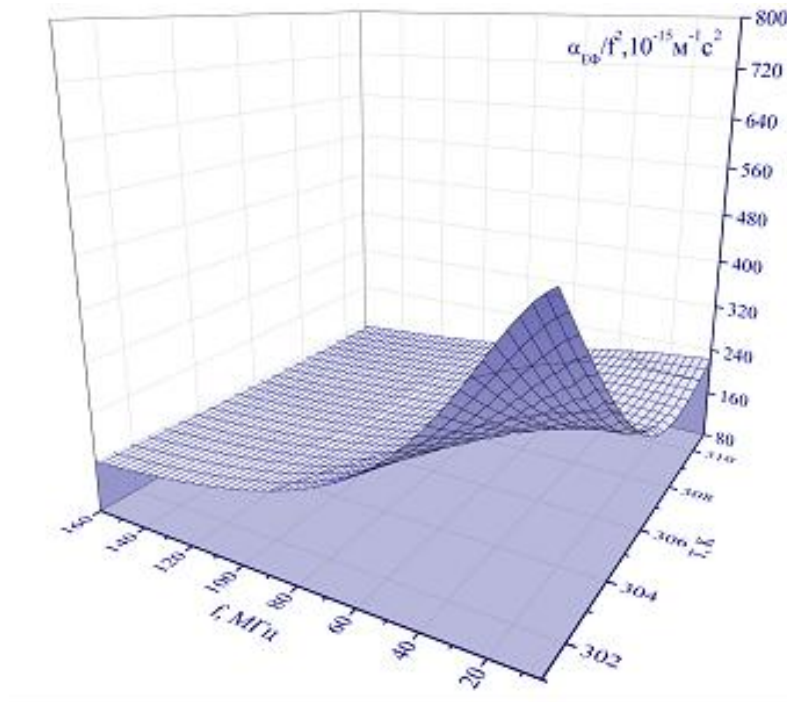


Рис. 5.3. Ефективний коефіцієнт поглинання звуку $\alpha_{\text{Еф}} \cdot f^{-2}$ в розчині н-пентанол-нітрометан з мольною концентрацією н-пентанолу $x=0,700$ [88]

Дані, наведені на рисунках, свідчать про аномальне послаблення звуку при підході розчину до критичної температури розшарування з боку гомогенного стану.

На вставці 2 (рис. 5.2) наведено залежність від частоти та температури регулярної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\text{РЕГ}} f^{-2} f, t$.

Як видно з рис. 5.2 та рис. 5.3, експериментальні дані утворюють поверхні у тривимірному просторі «ефективний коефіцієнт поглинання – температура - частота», причому за певних значень частоти та температури спостерігається особливість поведінки цих поверхонь, а саме – пік ефективного коефіцієнта поглинання звуку. Проведені експериментальні дослідження низки молекулярних бінарних розчинів, як і для н-пентанол-нітрометан, показали, що максимальне значення піку ефективного коефіцієнта поглинання спостерігається для розчину з критичною концентрацією. Порівняння рис. 5.2 та рис. 5.3 на прикладі розчину з не критичною концентрацією (рис.5.3) демонструє, що для інших концентрацій

розчину пік ефективного коефіцієнта поглинання зменшується, а сам пік розширюється. Дійсно, знайдені значення максимумів коефіцієнта поглинання звуку при температурі 300,9 К та частоті 10 МГц для розчину з концентрацією $x_1 = 0,615$ (див. рис. 5.2) становили: $\alpha_{E\Phi} \cdot f^{-2} = 500 \cdot 10^{-15}, M^{-1}c^2$, а для концентрації $x_2 = 0,300$ (див. рис. 5.3) – $\alpha_{E\Phi} \cdot f^{-2} = 460 \cdot 10^{-15}, M^{-1}c^2$. Зауважимо, що подальше збільшення частоти призводить до стрімкого зменшення піку ефективного коефіцієнта поглинання звуку. Аналіз отриманих поверхонь дозволив нам визначити критичну концентрацію розчину н-пентанол-ніпрометан $x_{KP} = 0,615 \pm 0,005$ та його критичну температуру розшарування $T_{KP} = 300,90 \pm 0,25 K$, які узгоджуються (див. табл. 2.1) з даними інших авторів [153,166,212,216,263,354]

Дані, отримані для іншого досліджуваного розчину з критичною температурою розшарування, представлено у таблиці 2.1.

5.4. Молекулярні механізми регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку

Співвідношення для коефіцієнта поглинання звуку, що описує нерівноважні процеси $\omega \tau_{ip} \ll 1$ при поширенні поздовжніх хвиль у в'язкопружному середовищі має вигляд [358]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c_s^3} \left(\frac{4}{3} G_\infty \tau_s + K_r \tau_v \right) = \frac{2\pi^2}{\rho c_s^3} \frac{4}{3} \eta_s + \eta_v \quad (5.25)$$

де G_∞ - граничний високочастотний модуль зсуву, $K_r = K_\infty - K_0 = \rho c_\infty^2 - \rho c_0^2$ - різниця між високочастотним та низькочастотним модулем пружності, c_s - швидкість звуку при $\omega = 2\pi f$.

Розглянемо систему, яка окрім зовнішніх змінних, описується внутрішніми степеневими скалярними змінними величини ξ , для якої в околі положення рівноваги швидкість цих процесів описується лінійним рівнянням Онзагера [138] :

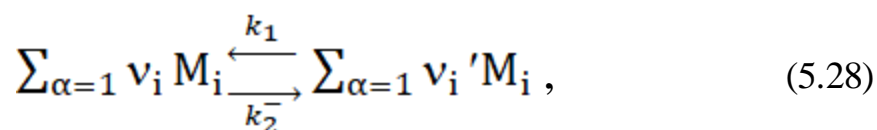
$$\dot{\xi}_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} A_\beta, \quad (5.26)$$

або $\dot{\xi} = L\vec{A}$, де L – симетризована позитивна матриця кінетичних коефіцієнтів, $A_\alpha = -\left(\frac{\partial P}{\partial \xi_\alpha}\right)_{x,y}$ – величина, що має розмірність термодинамічної сили, P – потенціал, для якого незалежними змінними є x та y . Тоді рівняння Гіббса можна записати у вигляді:

$$dP = \pm Xdx \pm Ydy - \sum_\alpha A_\alpha d\xi_\alpha, \quad (5.27)$$

де верхня межа стосується випадку, коли за змінні обираємо V та S , а нижній знак – спряжені змінні.

Двостороння квазіхімічна реакція, якою можна описати нерівноважний процес, що протікає в ізольованому розчині має вигляд:



де v_i, v_i' - стехіометричні коефіцієнти; k_1, k_2 – константи швидкостей прямої та зворотної реакції, які пов'язані з константою рівноваги $K=k_1/k_2$ та часом релаксації – $\tau_{pi} = k_1+k_2$.

Якщо у системі протікають нерівноважні процеси, що описуються рівнянням (5.33) тоді матриця кінетичних коефіцієнтів L діагональна з

елементами $L_{\alpha\alpha} = \frac{V}{RT} k_{\alpha} \prod_i C_i^{v_{i\alpha}} = \frac{V}{RT} k_{\alpha} ' \prod_i C_i^{v'_{i\alpha}}, (L_{\alpha\beta} = 0, \alpha \neq \beta),$ де α – природня реакція.

Після розкладу (5.33) у ряд, з лінійними членами підставляємо в (5.31):

$$\dot{\vec{\xi}} = -LP \vec{\xi} + L\vec{P}_x(x - x_0) + L\vec{P}_y(y - y_0), \quad (5.29)$$

де елементами векторів \vec{P}_x та \vec{P}_y є величина \vec{A}_{α} зі змінними x та y , P – симетрична, позитивно визначена матриця, елементи якої є другими похідними x та y термодинамічних потенціалів за степенями повноти природньої реакції (5.32).

Матриці L та P приводимо до діагонального вигляду через лінійне перетворення X від ступеня повноти природньої реакції $\vec{\xi}$ до степенів повноти нормальної реакції $\vec{\zeta}$: $\vec{\xi} = X\vec{\zeta}$. Елементи матриці X знаходимо вирішуючи задачу:

$$\frac{1}{\tau_{\alpha}} \vec{x}_{\alpha} = LP\vec{x}_{\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, r), \quad (5.30)$$

тут τ_{α} – час релаксації нормальної реакції α . Власні вектори утворюють стовбці матриці X та задовольняють умові нормування $\vec{x}_{\alpha}^T L^{-1} \vec{x}_{\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \quad X^T L^{-1} X = E_r.$ Кінетичні рівняння у нових змінних мають вигляд:

$$\dot{\vec{\zeta}} = \vec{a} = T^{-1} \vec{\zeta} + X^T P_x(x - x_0) + X^T P_y(y - y_0), \quad (5.31)$$

елементи діагональної матриці T^{-1} є $1/\tau_{\alpha}$. Якщо $Z=Z(x, y, \vec{\xi})$ – деяка функція розчину в нерівноважному стані, то для гармонічних змін зовнішніх змінних з циклічною частотою ω після виключення з лінійних розкладів цих функцій за допомогою рівняння (5.34) отримуємо динамічне рівняння стану:

$$Z - Z_0 = Z_x^*(x - x_0) + Z_y^*(y - y_0). \quad (5.32)$$

Після відповідних видозмін у $\dot{\xi} = L\bar{A}$ співвідношення $Z_x^* = Z_x^*(\omega) = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y^* = Z_x^\infty + \bar{Z}'[j\omega(LP)^{-1} + E]^{-1} P^{-1} \bar{P}_x$ набуває вигляду:

$$Z_x^* = Z_x^\infty + \sum_{\alpha=1}^r \frac{(\bar{X}_\alpha \bar{Z})(\bar{X}_\alpha P_x) \tau_{\alpha,xy}}{1+j\omega \tau_{\alpha,xy}}. \quad (5.33)$$

За нульового значення частоти формули (5.33) збігаються з (5.32), яке пов'язує рівноважні та миттєві значення термодинамічних змінних.

Відповідні суми в (5.33) визначають вклади нормальних реакцій в динамічні коефіцієнти стану $Z_x^*(\omega)$, а вираз –

$$b_{\alpha,zx} = \frac{\delta_\alpha Z_x}{Z_x^0} = \frac{(\bar{X}_\alpha \bar{Z})(\bar{X}_\alpha P_x) \tau_{\alpha,xy}}{Z_x^0}$$
 дістав назву релаксаційної сили.

Тоді, маємо [356,358]:

$$Z_x^* = Z_x^\infty + \sum_{\alpha=1}^{r_1} \frac{b_{\alpha,zx} Z_x^0}{1+i\omega \tau_{\alpha,xy}} = Z_x^0 - i\omega \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{b_{\alpha,zx}^0 \tau_{\alpha,xy} Z_x^0}{1+i\omega \tau_{\alpha,xy}}. \quad (5.34)$$

Термодинамічна релаксаційна теорія поширення звуку, розвинена у роботах Мендальштама, Леонтовича та Майснера, дає такі вирази для швидкості та регулярної частини коефіцієнту поглинання звуку :

$$\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 = 1 - \sum_{\alpha} \frac{b_{\alpha} \omega^2 \tau_{\alpha,PS}^2}{1+\omega^2 \tau_{\alpha,PS}^2},$$

вирази для частотної залежності швидкості та коефіцієнта поглинання звуку даються у роботах Френкеля [451] як:

$$C^2(\omega) = \frac{1}{p} \left(K_s^0 + \sum_{\alpha} \frac{K_{r,\alpha} \omega^2 \tau_{\alpha,vs}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\alpha,vs}^2} + \frac{4}{3} \sum_{\beta} \frac{G_{\infty,\beta} \omega^2 \tau_{\beta,s}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\beta,s}^2} \right) \quad (5.35)$$

$$\frac{\alpha_{per}}{f^2} = \frac{2\pi^2 C(\omega)}{C_0} \sum_{\alpha} \frac{b_{\alpha} \tau_{\alpha,PS}}{1 + \omega^2 \tau_{\alpha,PS}^2},$$

чи

$$\frac{\alpha_{per}}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c_0^2} \left[\frac{4}{3} \eta_s + \frac{\chi}{c_p^0} (\gamma - 1) \right] \approx \frac{8\pi^2}{3\rho c_0^3} \eta_s. [219,220] \quad (5.36)$$

Тут c_0 – граничне значення швидкості звуку ($\omega \rightarrow 0$), $c_0^2 = 1/\rho\beta_s^0$, $\tau_{\alpha,PS}$ – ізобарно-ізоентропійні часи релаксації, b_{α} – релаксаційні сили, які для акустичної релаксації задаються співвідношенням

$$b_{\alpha} = \frac{K_{r,\alpha} \beta_s^{\infty 2}}{\beta_s^0 \tau_{\alpha,vs}} \tau_{\alpha,PS} \approx \frac{K_{r,\alpha} \beta_s^{\infty 2}}{\beta_s^0},$$

де адіабатичний модуль об'ємної пружності $K_s^0 = 1/\beta_s^0$, $K_s^{\infty} = 1/\beta_s^{\infty}$, $\beta_s^0 - \beta_s^{\infty} = \frac{K_s^{\infty} - K_s^0}{K_s^0 K_s^{\infty}}$.

При чому, величина в'язкості, яка визначає регулярну частину дисипації енергії при об'ємних деформаціях:

$$\eta_v = \rho c_0^2 \sum_{\alpha} b_{\alpha} \tau_{\alpha}. \quad (5.37)$$

Теоретично ж, для опису регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку, може бути застосована модель, запропонована Хіллом, що згідно [452] враховує наявність в системі двох областей релаксації:

$$\alpha_{PER} f^{-2} = \left[\frac{A_1}{(1 + (\omega \tau_{p1})^{2s})^{\frac{m+n}{2s}}} + \frac{A_2}{(1 + (\omega \tau_{p2})^{2s})^{\frac{m+n}{2s}}} \right] + B, \quad (5.38)$$

де $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота звуку, τ_{p1} та τ_{p2} – часи релаксації низько- та високочастотній областях релаксації; $f_1 = 2\pi\tau_{p1}^{-1}$, $f_2 = 2\pi\tau_{p2}^{-1}$ – частоти релаксації; A_1, A_2 – амплітуди поглинання звуку у відповідних областях релаксації; $\lim_{f \rightarrow \infty} \alpha \cdot f^{-2} = B$ – високочастотна границя величини $\alpha_{E\phi} \cdot f^{-2}$. Показники m, n, s , введені Хіллом для врахування колективних процесів, що відбуваються на молекулярному рівні між молекулами розчину, і дорівнюють 0 або 1, $s \neq 0$ [452].

Аналіз отриманих експериментальних даних показує, що $m = n = s = 1$ для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів (див. рис. 5.4).

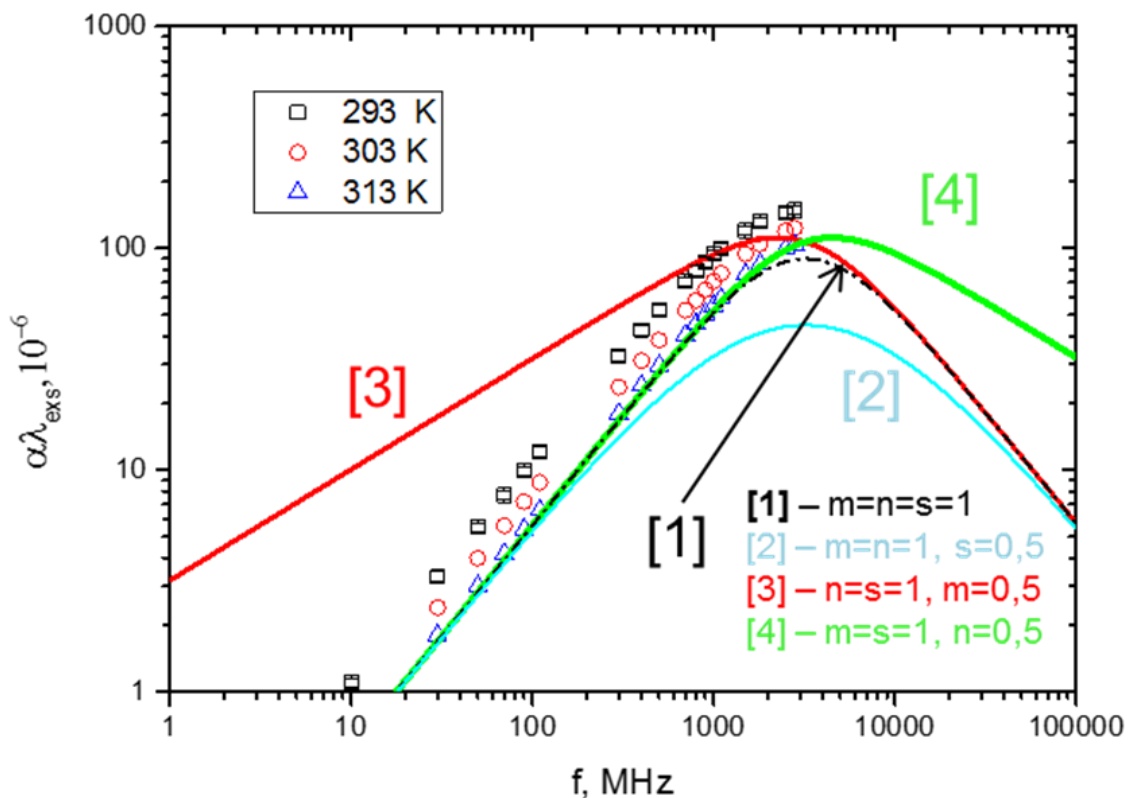


Рис. 5.4. Регулярна частина коефіцієнта поглинання звуку на довжину хвилі $\alpha\lambda = \alpha f^{-2} \cdot cf$ для розчину метанол-гептан за різних температур з використанням функції Хілла

Тут α_{pe} – ефективний коефіцієнт поглинання, а λ – довжина хвилі звуку в молекулярному бінарному розчині метанол-гептан при температурі $T=302,1$ К. Точки відповідають експерименту; а наведені криві – теоретичним розрахункам. Так, криві відповідають розрахованим значенням величина $\alpha_{PEГ}\lambda$ за формулою (5.43); з різними показниками Хілла.

Обробка отриманих експериментальних даних проводилась наступним чином. Розрахунки параметрів моделі (5.43) виконувались із використанням програми Mathcad [420] для тієї частини масиву експериментальних даних, яка згідно рис. 5.2 та рис. 5.3 не належить до аномальної або критичної поведінки коефіцієнта поглинання звуку. За нашими оцінками ця область визначається критерієм $t > 1,3 \cdot 10^{-2}$. В подальшому з експериментальних даних був визначений аналітичний вигляд температурних залежностей коефіцієнтів $A_1, A_2, B, \tau_1, \tau_2$, які потім екстраполювались на досліджену температурну область акустичних досліджень усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів. Згаданий підхід дозволив нам в результаті екстраполяції знайти регулярну складову ефективної частини коефіцієнта поглинання у флуктуаційній області.

5.5. Флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання звуку

Знаючи регулярну знайшли і флуктуаційну частину коефіцієнта поглинання звуку, яка для розчинів з критичною температурою розшарування пов'язана з флуктуаціями концентрації і яка є частиною загального, нормованого на квадрат частоти коефіцієнта поглинання звуку [157,158,160,215] визначали, як:

$$(\alpha_{\phi\lambda} f^{-2}) = (\alpha_{e\phi} f^{-2}) - (\alpha_{PEГ} f^{-2}), \quad (5.39)$$

де $(\alpha_{ef} f^{-2})$ - повний ефективний коефіцієнт поглинання звуку вздовж ізоконцентрат, який є функцією частоти та температури; $(\alpha_{pVT} f^{-2})$ - його регулярна частина, що пов'язана з структурними особливостями досліджуваних розчинів при незначних флуктуаціях; $(\alpha_{\phi L} f^{-2})$ - флуктуаційна частина поглинання, яка пов'язана з процесами, що відбуваються при наближенні до критичної температури розшарування.

При поширенні звукової хвилі через середовище з флуктуаціями звукова хвиля призводить до відсутності рівноваги між зовнішніми та внутрішніми степенями свободи. При цьому швидкість звуку виражається співвідношенням:

$$c_s^2 = c_{\text{рег}}^2 + c_1^2 k_B / C_p, \quad (5.40)$$

де $c_{\text{рег}}$ – регулярна частина швидкості звуку, C_p – питома теплоємність за сталого тиску, враховує близькість системи до критичної точки, яка у граничному наближенні за нульової частоти виражається співвідношенням:

$$C_p = C_0 t^{-\alpha_t} + \tilde{C}_{\text{рег}} = \Delta C + \tilde{C}_{\text{рег}}, \quad (5.41)$$

яка розходиться при наближенні до критичної температури. $C_{\text{рег}}$ – регулярна частина теплоємності; $\Delta C = C_0 t^{-\alpha_t}$ – флуктуаційна частина теплоємності, з критичним показником що становить $\alpha_t=0,11$ [84]. Враховуючи, слабку температурну розбіжність питомої теплоємності для не критичної області температур $t > 10^{-4}$ критичною частиною теплоємності зазвичай нехтують. Натомість, при проходженні звукової хвилі фіксованої частоти f , питома теплоємність буде комплексною функцією як частоти так і температури [74]:

$$C_p = \Delta C(\omega, t) + \tilde{C}_p = C_0 t^{-\alpha_0} f(-i\omega \xi^Z) + \tilde{C}_p =$$

$$C_0 R_0^{-\alpha_0/\nu} R^{-\alpha t/\nu} \{ (-i\omega R^Z) + \tilde{C}_p \}, \quad (5.42)$$

де R_c – радіус кореляції флуктуацій концентрацій, $Z_\eta = d + x_\eta$ - критичний динамічний показник.

Використовуючи вирази для температурної залежності радіуса кореляції (1.7), його зв'язку з часом життя флуктуацій концентрацій (1.6) отримуємо:

$$\begin{aligned} c_s^2 &= c_0^2 + c_1^2 \frac{k_B}{\Delta C(\omega, \xi) + \tilde{C}_p} = c_0^2 + c_1^2 \frac{k_B}{\operatorname{Re} \Delta C(\omega, \xi) + \lim \Delta C(\omega, \xi) \tilde{C}_p} \\ &= c_0^2 - i \frac{c_1^2 k_B \operatorname{Im} \Delta C(\omega, \xi)}{[\operatorname{Re} \Delta C(\omega, \xi) + \tilde{C}_p]^2 + [\operatorname{Im} \Delta C(\omega, \xi)]^2} \approx c_0^2 - i \frac{c_1^2 k_B \operatorname{Im} \Delta C(\omega, \xi)}{\tilde{C}_p^2}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Враховуючи, що:

$$k^2 = \omega^2 / c_s^2 \approx \omega^2 / c_0^2 \left[1 + i (c_1^2 / c_0^2) k_B \operatorname{Im} \Delta C(\omega, \xi) / \tilde{C}_p^2 \right], \quad (5.44)$$

та з нерівності $k_1 \gg k_2$ маємо:

$$k^2 = (k_1 + ik_2)^2 \approx k_1^2 + 2ik_1 k_2 = k_1^2 \left[1 + 2i \frac{k_2}{k_1} \right]. \quad (5.45)$$

Тоді з врахуванням $\alpha_\lambda^c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_1^2}{2c_0^2} k_B \frac{\operatorname{Im} \Delta C}{\tilde{C}_p^2}$ отримуємо функціональний

вираз для відношення $\frac{\alpha_{\phi L} f^{-2}}{\alpha_{KR} f^{-2}}$ у вигляді:

$$\frac{(\alpha_{\phi L} f^{-2})}{(\alpha_{KR} f^{-2})} = (\omega R_c^{Z_\eta})^\delta f, (\omega R_c^{Z_\eta}) = g(\omega R_c^{Z_\eta}). \quad (5.46)$$

Зазначимо, що флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання звуку ($\alpha_{ef} f^{-2}$) включає в себе як дійсно поглинання звуку, так і його розсіяння на флуктуаціях концентрації в області частот, для яких довжина звукової хвилі, за зміни умов експерименту, стає співрозмірною з радіусом кореляції флуктуацій, тобто для частот $f \geq 300$ МГц.

Як бачимо, з формули (5.39), для знаходження флуктуаційної частини поглинання необхідно виокремити його регулярну складову, яка є домінуючою для розчинів далеко від критичної точки, тобто в гідродинамічній області. Саме тому ми проводили експериментальні вимірювання розчинів з різними концентраціями при температурах, які перевищували $T_{кр}$ на (20-30) К. Значення регулярної частини, яку ми знайшли на значній відстані від критичної точки, далі ми екстраполювали в критичну область, а потім за формулою (5.39) знаходили $(\alpha_{фл} f^{-2})_{T, x}$.

Таким чином, отримані з експерименту значення флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку аналізувалися у теорії релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачарджи, [155,166,167,174,225,227] яка детально описана у пункті 5.2. Остаточо, співвідношення для розрахунку флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку, враховуючи вираз для константи (5.24), має вигляд:

$$\alpha_{фл} f^{-2} T, x = \frac{\pi^2 \alpha_t C_{pc}}{2ZvT_{кр}} \cdot \left(\frac{\Omega_{1/2}}{2\pi\tau_0} \right)^{\frac{\alpha_t}{Z_{\eta v}}} \cdot \frac{c_c g^2}{C_{pr}^2} \cdot f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{Z_{\eta v}}\right]} F(\Omega), \quad (5.47)$$

Вираз (5.47) містить кросоверну функцію $F(\Omega)$, як функцію $\Omega = \frac{\omega}{\omega_D}$ чи

$\Omega = 2\pi f \tau_{фл}$, де $\tau_{фл}$ – час релаксації флуктуацій концентрації. Величину

характеристичної частоти релаксації ω_D знаходили за формулою [155,166,167]:

$$\omega_D = \omega_0 t^{Z_{\eta}^v}, \quad (5.48)$$

де ω_0 – амплітуда характеристичної частоти флуктуації концентрації, яка була визначена для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів (табл. 5.1).

Згідно (5.48) в околі особливих точок, коли $t \rightarrow 0$, характеристична частота релаксації флуктуацій концентрації прямує до нуля.

Амплітуда характеристичної частоти флуктуації концентрації може бути обчислена за співвідношенням:

$$\omega_0 = \frac{kT_{кр}}{3\pi\eta_0 R_0^3} = 2D_0 R_0^{-2}, \quad (5.49)$$

де k – стала Больцмана; η_0 - амплітуда динамічної в'язкості, значення якої отримане з реологічного експерименту [69–72]; D_0 – амплітуда коефіцієнта дифузії; R_0 – амплітуда температурної залежності радіуса кореляції, яка розрахована виходячи з даних для флуктуаційної частини динамічної в'язкості [92].

Розраховані у такий спосіб значення амплітуд флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку для усіх досліджуваних молекулярних розчинів наведено у таблиці 5.1.

Отримані результати узгоджуються з апроксимацією інших авторів для різних молекулярних бінарних розчинів в околі їхніх критичних точок розшарування [155,157–159,166,216,217,355,450]. Для бінарного розчину нітробензол-н-гексан відповідні значення: $\eta_0 = (5,68 \pm 0,20)$ мПас;

$R_0 = (0,25 \pm 0,055)$ нм, $\omega_0 = (4,85 \pm 0,55)10^9 \text{с}^{-1}$ і узгоджується із даними отриманими авторами численних робіт [157,158,166,227,355].

Таблиця 5.1
Розраховані параметри флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку досліджуваних молекулярних бінарних розчинів уздовж критичної ізоконцентрати

<i>Величина</i>	<i>Вимірювання</i>	<i>Розрахунки</i>	<i>Літературні дані [172,173] [157, 158, 166]</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Метанол-гексан			
$S_{ФБ}(\text{м}^{-1}\text{с}^{0,94})$	–	$(7,7 \pm 0.07) 10^{-7}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$
g	–	0.20 ± 0.05	0.11
$\omega_0(\text{Гц})$	–	$4,52 \times 10^{10}$	$44 \cdot 10^9$
$D_0(\text{м}^2/\text{с})$	–	–	1.90×10^{-9}
$\frac{dT_{\text{к}}}{dP}(\text{К} \cdot \text{Па}^{-1})$	–	–	$(2.6 \pm 0.5) \times 10^{-8}$
$R_0, \text{нм}$	–	$0.30 \pm 0,05$	0,33
$\eta_0, \text{мПас}$	$0,20 \cdot 10^{-1}$	–	$0,29 \cdot 10^{-1}$
$\rho_{\text{к}}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$)	–	–	–
$C_{\text{Ркр}}(\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К})$	–	–	–
$C_{\text{Ррег}}(\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К})$	–	–	–

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Метанол-гептан			
$S_{\Phi B}(M^{-1}c^{0,94})$	–	$(2.77 \pm 0.07) 10^{-7}$	–
g	–	0.24 ± 0.05	0.22
ω_0 (Гц)	–	6.5×10^{10}	64,1 ГГц
$D_0(M^2/c)$	–	1.90903×10^{-9}	–
$\frac{dT_K}{dP}$ (К.Па ⁻¹)	–	–	$(4.2 \pm 0.5) \times 10^{-7}$
R_0	–	$0.23 \pm 0,05$	0,25
η_0 , мПас	$0,2 \cdot 10^{-1}$	–	$3,9 \cdot 10^{-2}$
$\rho_{кр}$ (кг/м ³)	–	–	–
$C_{Ркр}$ (Дж/кг.К)	–	140	–
$C_{Ррез}$ (Дж/кг.К)	–	–	2262
Н-пентанол-нітрометан			
$S_{\Phi B}(M^{-1}c^{0,94})$	–	$(2.01 \pm 0.07) 10^{-5}$	1.96×10^{-5}
g	–	0.11 ± 0.02	0.106
ω_0 (Гц)	–	$1,79 \pm 0,3 \cdot 10^{11}$	$187 \cdot 10^9$
$D_0(M^2/c)$	–	1.90903×10^{-9}	–
$\frac{dT_K}{dP}$ (К.Па ⁻¹)	–	–	$(2.6 \pm 0.5) \times 10^{-8}$
R_0 , нм	–	$0,14 \pm 0,5$	0,145
η_0 , мПас	$0,66 \cdot 10^{-3}$	–	$0,98 \cdot 10^{-3}$
$\rho_{кр}$ (кг/м ³)	814	–	813
$C_{Ркр}$ (Дж/кг.К)	–	214,00	214.31

$C_{\text{през}}(\text{Дж/кг.К})$	–	–	1750
1	2	3	4
Нітробензол-гексан			
$S_{\text{ФБ}}(\text{см}^{-1} \text{с}^{0.94})$	–	$(2.68 \pm 0.07) 10^{-5}$	5.2×10^{-5}
g	–	0.50 ± 0.05	0.45; 0,46; 0,53
$\omega_0(\text{Гц})$	–	$(4,85 \pm 0,55)10^9$	$20 \cdot 10^9, 5,5 \cdot 10^{10}$
$D_0(\text{м}^2/\text{с})$	–	–	–
$\frac{dT_{\text{к}}}{dP}(\text{К.Па}^{-1})$	–	–	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-8}$
$R_0, \text{нм}$	–	$(0,25 \pm 0,055)$	0,203; 0,35; 0,265
$\eta_0, \text{мПас}$	0,54	$(5,68 \pm 0,20)$	0,55
$\rho_{\text{к}}(\text{кг/м}^3)$	868	–	869
$C_{\text{Ркр}}(\text{Дж/кг.К})$	–	130.30	120,31
$C_{\text{през}}(\text{Дж/кг.К})$	–	1480	1440

Підставляючи у формулу (5.48) значення динамічного критичного показника $Z_{\eta} = 3,065$ [166,212,225,262,453] та показника температурної залежності радіуса кореляції $\nu = 0,63$ [84], з урахуванням величини ω_0 , для температурної залежності відносної частоти $\Omega = \frac{\omega}{\omega_D}$ маємо:

$$\Omega = \cdot \omega_0^{-1} 2\pi f \cdot t^{-1,93}. \quad (5.50)$$

У формулі (5.50) f – частота, тоді Ω безрозмірна величина.

Як показує аналіз формули (5.47) важливою частиною проведених розрахунків величини флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку є знаходження кросоверної функції, про що йтиметься далі.

5.6. Експериментальне визначення кросоверної функції коефіцієнта поглинання звуку молекулярних бінарних розчинів з критичною температурою розшарування

Окремо зупинимося на визначенні кросоверної функції коефіцієнта поглинання. Як слідує з теорії релаксуючої теплоємності кросоверну функцію $F(\Omega, T)$ можна визначити використовуючи відношення флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку до критичного поглинання при $T=T_{кр}$:

$$F(\Omega, T) = \frac{(\alpha f^{-2})_{\phi L}(f, T)}{(\alpha f^{-2})_{кр}(f, T_{кр})} \quad (5.51)$$

Значення флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку $(\alpha f^{-2})_{\phi L}(f, T)$ знаходимо за формулою (5.39), як різницю експериментальних даних та розрахованої регулярної частини $(\alpha f^{-2})_{рег}(f, T)$ (5.43). Згідно формули (5.23) розраховували значення коефіцієнта поглинання звуку у критичній точці розшарування. Далі, користуючись формулою (5.46) та формулою (5.51), будували кросоверні функції поглинання звуку $F = F(\Omega, T)$.

На рис. 5.5 представлена отримана кросоверна функція для поглинання звуку для деяких досліджуваних молекулярних бінарних розчинах з критичною температурою розшарування.

Точками на рис. 5.5 зображено експериментальні значення, що відповідають різному наближенню до $T_{кр}$: (а) \square – при $\Delta T = 0,1K$, $\Delta - \Delta T = 0,2K$, \bullet – $\Delta T = 0,3K$, \otimes – $\Delta T = 0,4K$; (б) – для різних частот; лінії – теоретичні розрахунки $F(\Omega)$ за формулою (5.61). Як бачимо, при віддаленні від критичної точки розшарування за температурою, як і при зміщенні частот у гіперзвуковий діапазон ($f \geq 1000$ МГц) спостерігається суттєве відхилення

точок (5.51) від теоретичних кривих (рис. 5.5), що є свідченням переходу у гідродинамічну область. Подібні залежності отримано для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів з критичною температурою розшарування.

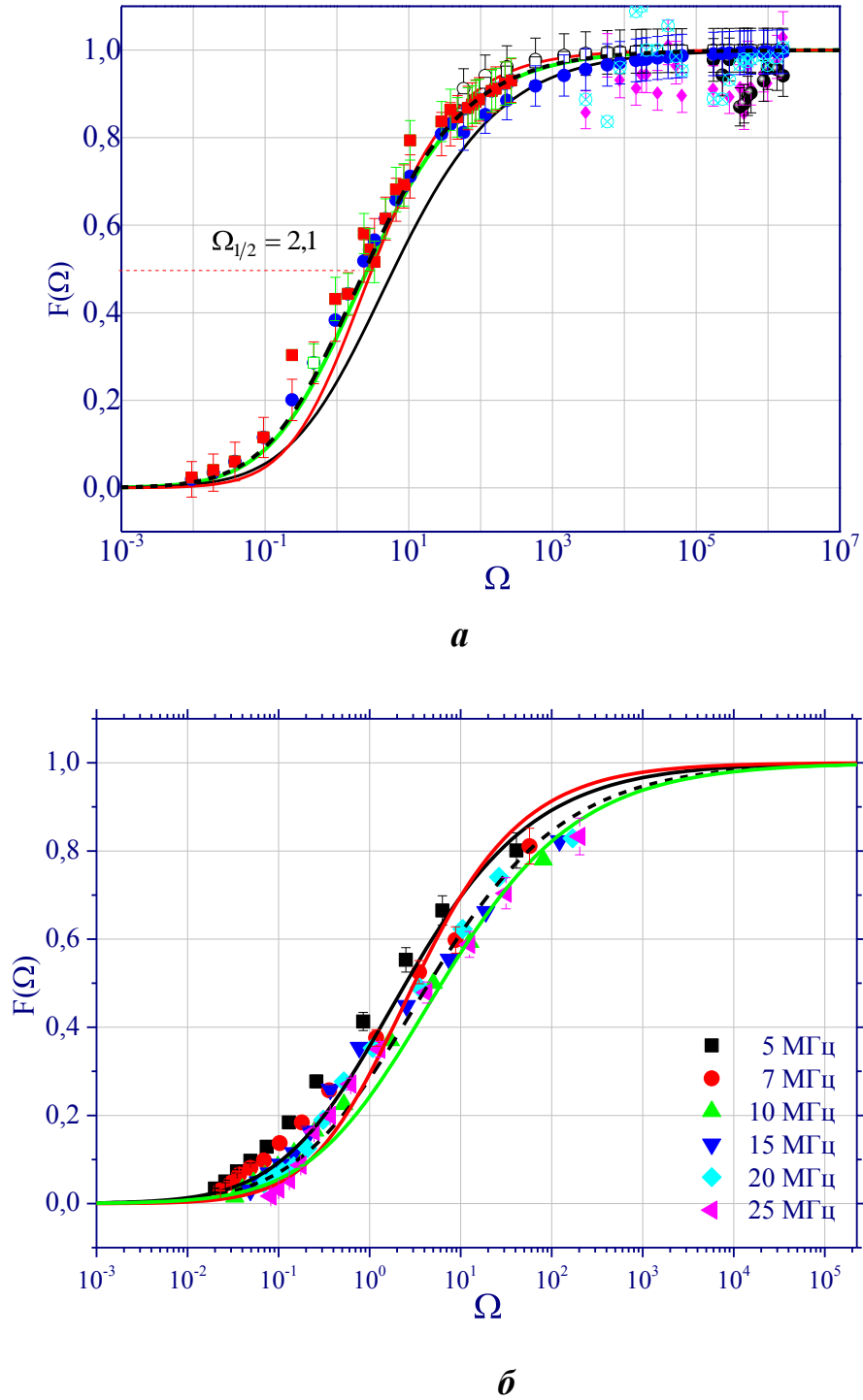


Рис. 5.5. Залежність кросоверної функції коефіцієнта поглинання звуку

$$\frac{\alpha_{\text{фл}} f^{-2}}{\alpha_{\text{кр}} f^{-2}} = F(\Omega, T)$$

від приведеної частоти Ω для молекулярних бінарних

розчинів з критичною концентрацією (табл. 2.1): а) н-пентанол-нітрометан, б) метанол-гексан [155,166,167,174,227]

Для теоретичного розрахунку кросоверної функція коефіцієнта поглинання звуку була запропонована формула [179,226,454]:

$$F(\Omega, T) = \int \left\{ \left[\frac{(q_1 R_c)^2 d(q_1 R_c)}{(1+(q_1 R_c)^2)^2} \right] \left[\frac{\Omega K(q_1 R_c)}{K(q_1 R_c)^2 + \Omega^2} \right] \right\}. \quad (5.52)$$

Як бачимо, формула (5.52) містить аналітичні функції $K(q_1 R_c)$ для визначення яких зазвичай використовують різні формули, основні з яких були отримані у теорії зв'язних мод. Так, запропонована М.Фіксманом формула [226]:

$$K(q_1 R_c) = q_1 R_c^2 [1 + q_1 R_c^2]. \quad (5.53)$$

Вираз для аналітичної функції Містурі має вигляд [454]:

$$K(q_1 R_c) = \frac{3}{4} \left[1 + q_1 R_c^2 + (q_1 R_c^3 - \frac{1}{q_1 R_c}) \tan^{-1}(q_1 R_c) \right]. \quad (5.54)$$

Та вираз Кавасакі [179]:

$$K(q_1 R_c) = \frac{3}{4} \left[1 + q_1 R_c^2 + (q_1 R_c^3 - \frac{1}{q_1 R_c}) \tan^{-1}(q_1 R_c) \right] [1.055^a + \{0.93 + 0.29 \log_{10}(q_1 R_c)\}^a]^{\frac{1}{a}}, \quad (5.55)$$

де показник відповідно дорівнює $a = 13$.

Згодом, автори теорії релаксуючої теплоємності запропонували вираз [155,166,167,174,227]:

$$F \Omega = \frac{1}{\left[1 + 0,414 \cdot \left(\frac{\Omega_{1/2}}{\Omega} \right)^n \right]^2}.$$

Для знаходження параметра, відносної частоти половинного послаблення кросоверної функції, $\Omega_{1/2}$, скористаємося співвідношенням:

$$\Omega_{1/2}^x = \frac{2\pi f}{\Gamma(\varepsilon)} \left[\frac{1}{0,4142} \left(\left(\frac{(\alpha\lambda)_c(T_c)}{(\alpha\lambda)_c(T)} \right)^{1/2} - 1 \right) \right]^{1/n_x}$$

Нарешті, використовуючи співвідношення для Ω (5.48), проводимо теоретичний аналіз кросоверної функції (рис. 5.5) за формулою:

$$F(\Omega, T) = \left[1 + 0,414 \left\{ \frac{\Omega_{1/2}^n}{(\omega\tau_{\phi\lambda})} \right\} \right]^{-2} = \left[1 + 0,414 \{ \Omega_{1/2} / 2\pi f \tau_{\phi\lambda} \}^n \right]^{-2}. \quad (5.56)$$

На рис. 5.6 наведено апроксимація експериментальними даних відносного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha\lambda=f(\Omega)$, що припадає на довжину хвилі з використанням формул (5.53)-(5.55). На жаль, аналіз даних свідчить (рис.5.6), що результати отримані за формулами не описують отриманих експериментальних даних у широкому діапазоні відносних частот Ω .

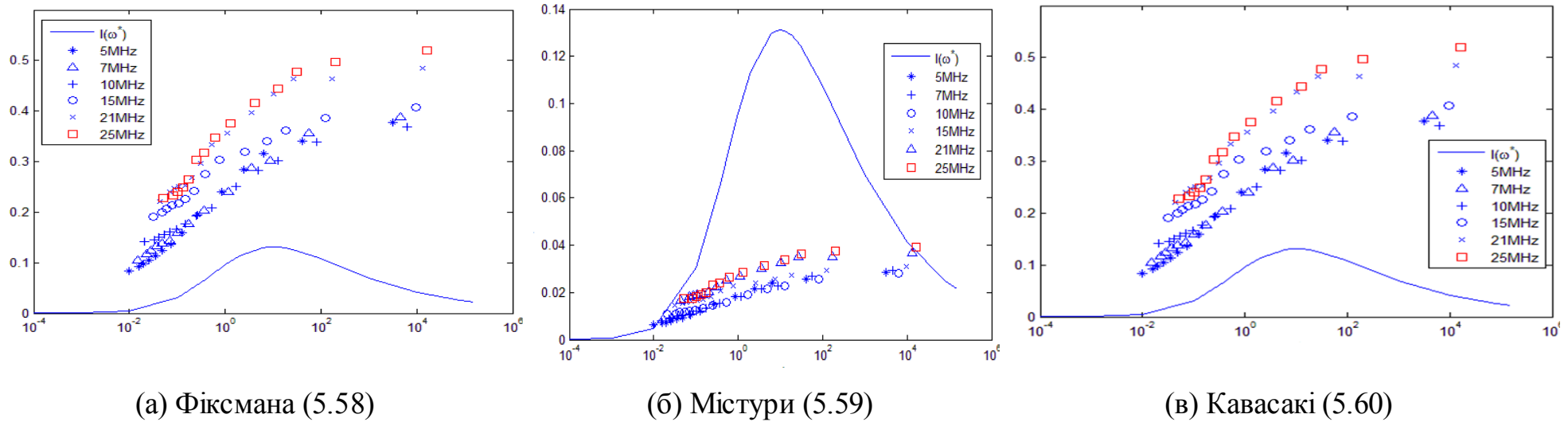


Рис. 5.6. Апроксимація експериментальних даних $\alpha\lambda=f(\Omega)$ розчинів н-пентанол-нітрометан, нітробензол-гексан та метанол-гексан формулами (5.53)-(5.55)

Обробка експериментально отриманих даних (5.51) (рис. 5.5) за допомогою формули (5.56), отриманої у рамках феноменологічної теорії релаксуючої теплоємності, дозволила знайти значення параметрів формули (5.56): $n = 0,53 \pm 0,03$ та $\Omega_{1/2} = 2,50 \pm 0,05$ (пунктирна лінія на рис. 5.5). Ці результати найкраще узгоджуються з розрахунками Феррела-Бхатачарджи: та $[155,166,167,174,227]$ (зелена лінія на рис.5.5). Червона лінія – це апроксимація формулою (5.56) з використанням параметрів: та , що були отримані Фолком-Мозером [212]; чорна лінія – теоретичні розрахунки Онукі, який показав, що та $\Omega_{1/2} = 6,2$ [38,262].

З урахуванням вигляду кросоверної функції формула для флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку (5.47) набуває вигляду:

$$\alpha_{ef} f^{-2} = S_{\Phi_B} \cdot f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{Z\nu}\right]} \left[1 + 0,414 \Omega_{1/2} / 2\pi f \tau_{\Phi_l} \right]^{-2}, \quad (5.57)$$

що в подальшому дозволить за експериментальними даними ефективного коефіцієнта поглинання звуку для різних температур поблизу критичної точки розшарування знайти час релаксації флуктуації концентрації τ_{Φ_l} у досліджуваних бінарних розчинах з критичною точкою розшарування.

Як бачимо, результати, отримані на основі обробки експериментальних даних ефективного коефіцієнта поглинання звуку, найкраще узгоджуються з розрахунками, виконаними Феррелом-Бхатачарджи у роботах [155,166,167,174,227]. Зазначмо, що тільки для флуктуаційного діапазону частот ($f \leq 300$ МГц) $\omega \tau_{\Phi_l} \gg 1$.

5.7. Аномалії ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж критичної ізоконцентрати

З урахуванням отриманих виразів для регулярної та флуктуаційної складових коефіцієнта поглинання маємо загальну формулу для розрахунку аномального, надлишкового значення ефективного коефіцієнта поглинання звуку у розчині:

$$\alpha_{\text{ЕФ}} f^{-2} = \underbrace{S_{\text{ФБ}} \cdot [1 + 0,414 \cdot (\omega_{1/2} / 2\pi f \tau_{\text{ФЛ}})^n]}_{(\alpha f^{-2})_{\text{ФЛ}}} \cdot f^{-2} \cdot f^{-\left[1 + \frac{\alpha_t}{2\eta\nu}\right]} + \underbrace{\sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{[1 + (\omega\tau_i)^{2s}]^{\frac{m+n}{2s}}}}_{(\alpha f^{-2})_{\text{РЕГ}}} + B. \quad (5.58)$$

Для розчинів з некритичною концентрацією, чи для температур, що не відповідають критерію Гінзбурга ($t = (T - T_K) / T_K = 0 \div 10^{-1} \ll 1$) перший доданок прямує до нуля і тоді (5.58) перетворюється на формулу (5.38).

Щоб перевірити як справедливість так і визначити область застосування пропонованої формули (5.58), з використанням отриманих даних для швидкості поширення звуку c_s , на рис. 5.7 побудовано частотну залежність $\alpha\lambda = \alpha f^{-2} \cdot c f$ для молекулярного бінарного розчину нітробензол-гексан з критичною концентрацією $x_{\text{КР}} = 0,401$ мольних часток нітробензолу.

Подібні залежності було побудовано для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів з різними концентраціями та за різних температур.

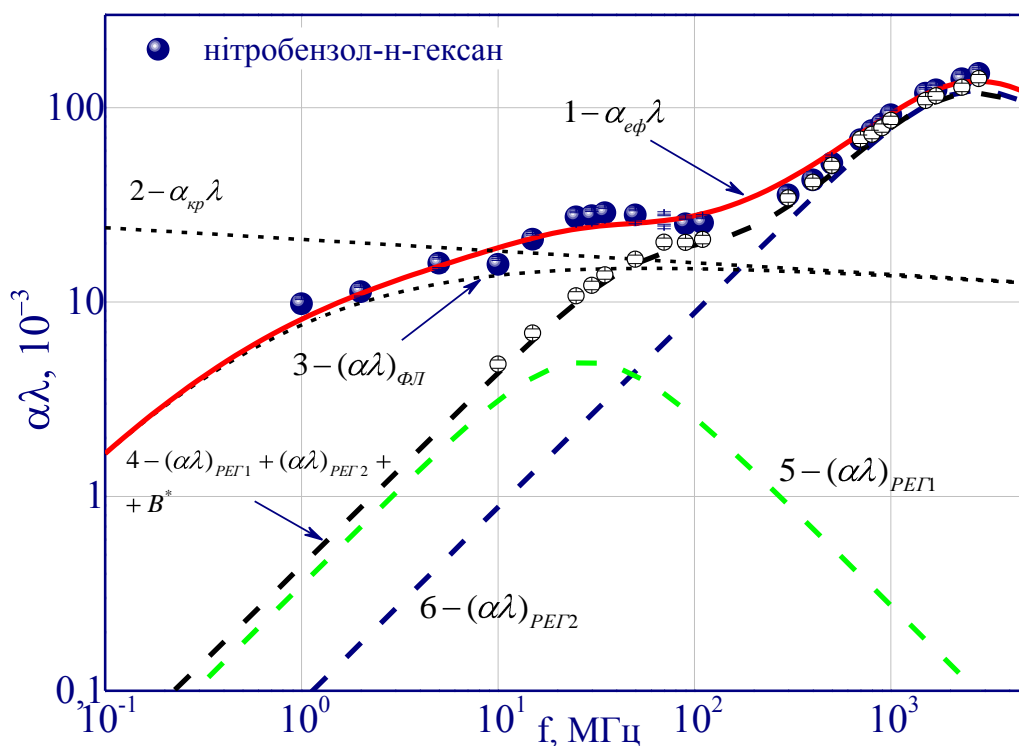


Рис. 5.7. Частотна залежність безрозмірної величини $\alpha\lambda$ для молекулярного бінарного розчину нітробензол-н-гексан з критичною концентрацією для $\Delta T=0,1$ К [89]

На рис. 5.7 наведена частотна залежність безрозмірної величини $\alpha\lambda$ нітробензол-гексан з критичною концентрацією за температури $\Delta T=0,1$ К де α – коефіцієнт поглинання, а λ – довжина хвилі звуку для розчину нітробензол-гексан для температури $T=294,1$ К. Точки відповідають експериментальним результатам; наведені криві – теоретичним розрахунком: 1 – розрахована за формулою (5.58) величина $\alpha\lambda$; 2 – розрахована за допомогою формули (5.23) величина $\alpha\lambda$ при $T=T_{кр}$; 3 – розрахована за допомогою формули (5.57) величина флуктуаційної складової поглинання $(\alpha\lambda)_{ФЛ}$; 4 – розрахована за допомогою формули (5.38) величина регулярної складової поглинання $(\alpha\lambda)_{РЕГ}$, 5 – розрахована регулярна складова величини $\alpha\lambda$ для частот $f > 300$ МГц, 6 – розрахована регулярна складова величини $\alpha\lambda$ для частот $5 \text{ МГц} < f < 300 \text{ МГц}$

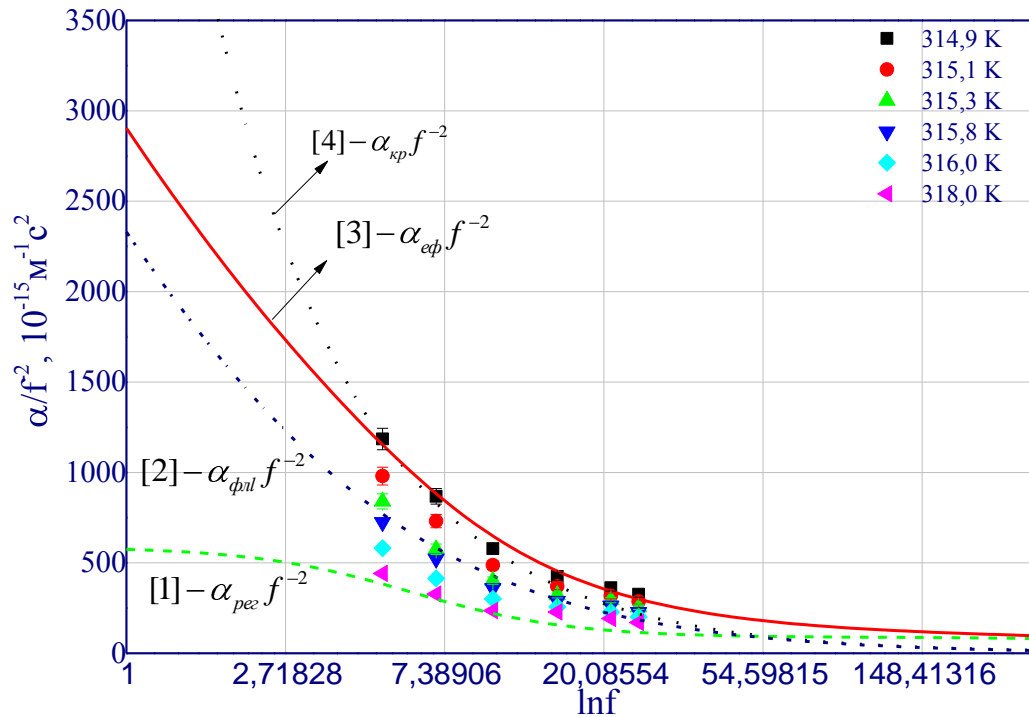


Рис. 5.8. Частотна залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\text{эф}}^{-2}(f, T)$ для бінарного розчину метанол-гексан з критичною концентрацією

Флуктуаційну частину ефективного коефіцієнта поглинання звуку знаходили за формулою (5.39), як різницю експериментальних даних та розрахованої регулярної частини $\alpha_{\text{рег}}^{-2}(f, T)$ (5.38). Далі, згідно формули (5.23) може бути обчислене значення ефективного коефіцієнта поглинання звуку у критичній точці розшарування.

На рис. 5.8 наведена частотна залежність $\alpha_{\text{эф}}^{-2}(f, T)$ ефективного коефіцієнта поглинання звуку метанол-гексан з критичною концентрацією за різних температур. Точки відповідають експериментальним результатам за різних температур уздовж критичної ізоконцентрати; наведені криві – теоретичним розрахункам: [1] – розрахована за формулою (5.38) величина регулярної складової поглинання $\alpha_{\text{рег}}^{-2}(f, T)$; [2] – розрахована за допомогою формули (5.57) величина флуктуаційної складової поглинання;

[3] – розрахована за допомогою формули (5.58) величина ефективного коефіцієнта поглинання; [4] – розрахована за допомогою формули (5.23) величина коефіцієнта поглинання звуку при $T=T_{кр}$.

Узгодження отриманих експериментальних даних та проведених розрахунків, представлених на рис. 5.7, 5.8 підтверджують справедливість використаної теорії релаксуючої теплоємності [155,166,167,174,227], та представлення аномального ефективного коефіцієнта поглинання звуку як суми регулярної та флуктуаційної частин, для аналізу особливостей поведінки коефіцієнта поглинання звуку вздовж критичної ізоконцентрати для молекулярних бінарних розчинів з критичною точкою розшарування, що належать до 3-вимірної моделі Ізінга. Показано, що симбіоз класичної теорії поглинання звуку та теорії динамічного скейлінгу дозволяє адекватно описати отримані експериментальні дані [87–90].

Згодом, щоб дізнатися про частотний діапазон у якому пропонується теорія аномального поглинання звуку [155,166,167,174,227] є справедливою, детально розглянемо особливості концентраційних залежностей ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізотерм за фіксованих частот.

5.8. Визначення часу життя флуктуації за даними коефіцієнта поглинання звуку

Розрахувати час релаксації флуктуацій концентрації за експериментальними даними про коефіцієнт поглинання звуку уздовж ізоконцентрат та ізотерм у широкому частотному діапазоні для досліджуваних молекулярних бінарних розчинах можна декількома способами.

У першому випадку скористаємося отриманою у теорії релаксуючої теплоємності [155,166,167,174,225,227] формулою для флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку (5.57), що дозволяє за експериментальними даними за різних температур поблизу критичної точки

розшарування знайти час релаксації флуктуацій концентрацій у досліджуваному розчині.

Так, використовуючи пропоновану формулу (5.57) для апроксимації флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку (5.58) у досліджуваних молекулярних бінарних розчинах з критичною концентрацією, було знайдено час релаксації флуктуацій концентрацій $\tau_{\text{фл}}$ для різних температур поблизу критичної точки розшарування. Дані для двох досліджуваних розчинів: *n*-пентанол-нітрометан та нітробензол-гексан подано у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Час релаксації флуктуацій концентрацій $\tau_{\text{фл}}$ поблизу критичної точки розшарування для двох молекулярних бінарних розчинів

<i>T, K</i>	<i>Нітрометан- n-аміловий спирт</i>	<i>T, K</i>	<i>Нітробензол- гексан</i>
	<i>$\tau_{\text{фл}} \text{ нс}$</i>		<i>$\tau_{\text{фл}} \text{ нс}$</i>
<i>301,1</i>	27000	294,1	27304,34563
<i>301,2</i>	8000	294,6	859,80479
<i>301,3</i>	3600	295,1	266,89712
<i>301,4</i>	2000	296	84,18678
<i>301,5</i>	1300	296,4	59,21396
<i>301,6</i>	800	296,6	50,73798
<i>302</i>	10	297,1	36,13297
<i>303</i>	70	297,4	30,23274
<i>313</i>	3	297,7	25,68044
<i>323</i>	0,5	298,3	19,21488
-	-	298,6	16,86977
-	-	300,2	9,48235
-	-	302	5,79786
-	-	303,1	4,52149

Для прикладу на рис. 5.9 (а) представлені знайдені двома способами часи життя флуктуації концентрації $\tau_{\phi l}$ у розчині н-пентанол-нітрометан.

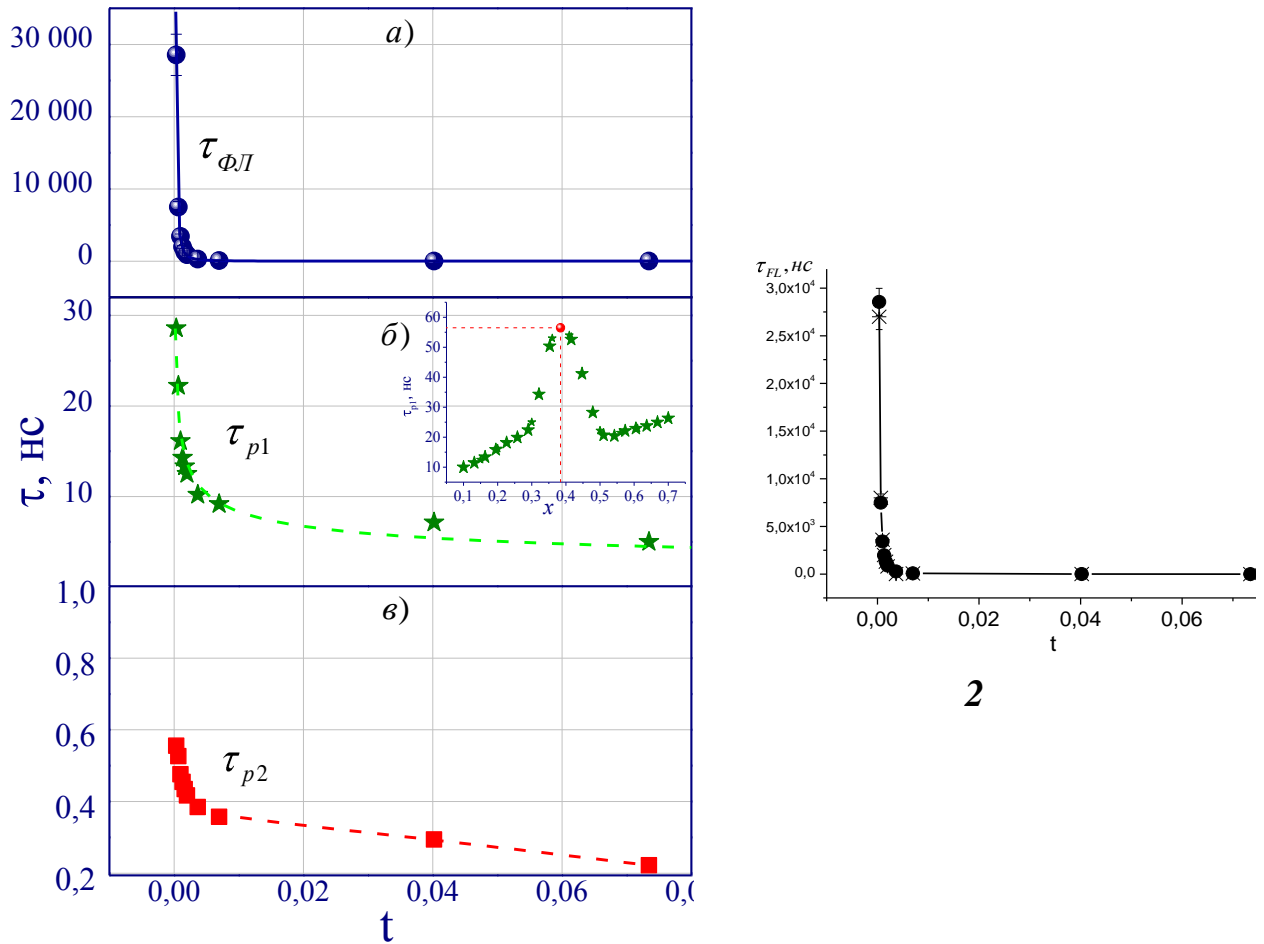


Рис. 5.9. Температурні залежності часу життя флуктуацій концентрацій $\tau_{\phi l}$ та часів релаксації τ_{p1} , τ_{p2} уздовж критичної ізоконцентрати у розчині н-пентан-нітрометан

На рис. 5.9(2) точки \bullet відповідають: часу життя флуктуацій концентрацій $\tau_{\phi l}$, знайденим за допомогою формули (5.57), $*$ - дані, отримані в графічний спосіб, суцільна лінія – апроксимація експериментальних даних за допомогою формули (1.6) τ_{p1} , τ_{p2} - відповідні часи акустичної релаксації двох областей релаксації регулярної частини

коефіцієнта поглинання звуку уздовж критичної ізоконцентрати розраховані за допомогою формули (5.38).

Аналіз температурних залежностей часів релаксації τ_{pi} проводили за допомогою співвідношення [455]:

$$\tau_{PT}^{-1} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{\alpha}^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\alpha}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (5.59)$$

де k_B – стала Больцмана, h – стала Планка $\Delta S_{\alpha}^{\ddagger}$ і $\Delta H_{\alpha}^{\ddagger}$ – ентропія і ентальпія активації процесу, який описується реакцією (5.28).

Детальний аналіз даних, наведених на рис. 5.9 показав, що час життя флуктуацій концентрацій стрімко зростає при наближенні до критичної температури розшарування та описується показником степені, що є відмінним від температурних залежностей інших часів релаксації τ_{p1} , τ_{p2} .

На вставці, рис. 5.9 б, зображено розраховані за формулою (5.59) концентраційні залежності часів релаксації низькочастотної області релаксації для розчину н-пентанол-нітрометан вздовж критичної ізотерми $\Delta T=0,1$ К. Як показує аналіз наведених даних концентраційна залежність низькочастотного часу акустичної релаксації τ_{p1} уздовж критичної ізотерми носить немонотонний характер та проходить через максимум в області критичної концентрації, що є свідченням флуктуаційної природи низькочастотної області акустичної релаксації, оскільки, для високочастотних значень τ_{p2} подібних концентраційних максимумів не виявлено.

Окрім того, апроксимуючи криву (рис. 5.9(2)) за допомогою відомого співвідношення (1.30) було знайдено значення динамічного критичного показника $z_{\eta}=d+x_{\eta}=3,065\pm 0,005$.

Час релаксації флуктуації концентрації у дослідженому розчині може бути знайдено і в інший спосіб, а саме графічно. Для цього побудуємо залежність флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку (5.57) від $\ln\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_r}{Z\nu}\right]}\right)$ для декількох температур яка для двох молекулярних бінарних розчинів наведено на рис. 5.10.

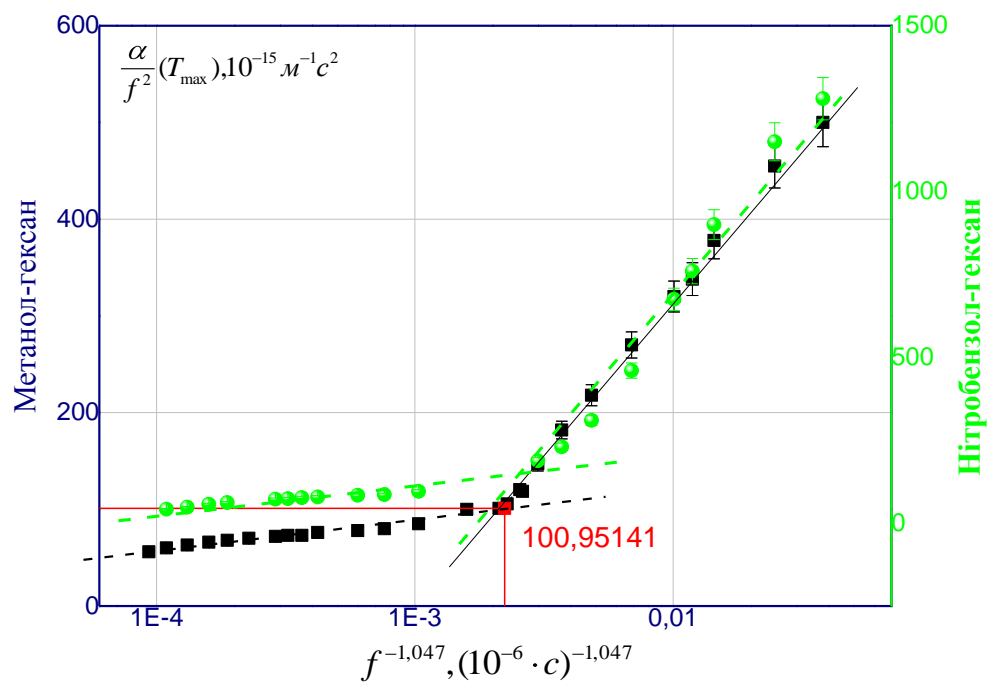


Рис. 5.10. Залежність флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку розчинів н-пентанол-нітрометан та нітробензол-н-гексан з критичною концентрацією від $\ln\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_r}{Z\nu}\right]}\right)$ для $\Delta T=0,1$ К

Показник величини $\ln\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_r}{Z\nu}\right]}\right)$ знаходимо використовуючи розраховані феноменологічно значення усіх критичних показників [84], наведені у таблиці 2.4. Детальний аналіз представлених на рис. 5.10 залежностей зробимо згодом, у наступному пункті, присвяченому аналізу пропонуваної

методики визначення внеску розсіяння у ефективний коефіцієнт поглинання звуку.

Як бачимо, температурна залежність часу релаксації флуктуацій концентрацій $\tau_{\phi l}$ (рис. 5.9) описується співвідношенням (1.6), що підтверджує коректність проведених розрахунків.

5.9. Розсіювання звуку на флуктуаціях концентрацій у бінарних розчинах поблизу критичної точки розшарування

Проаналізуємо детально залежності наведені на рис. 5.10 та 5.11. При збільшенні частоти звуку від 5 МГц до більш високих частот і відповідно зменшення $\ln\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_l}{Z\nu}\right]}\right)$, як бачимо, спостерігається майже лінійна спадна залежність коефіцієнта поглинання звуку від самих низьких частот в експерименті до певної «порогової» частоти $f_{\text{нор}}$ у відповідності до формули (5.60).

При подальшому збільшенні частоти $f > f_{\text{нор}}$, характер температурної залежності коефіцієнта поглинання звуку суттєво змінюється, а саме: коефіцієнт поглинання звуку зменшується вже не так стрімко, утворюючи майже прямолінійну залежність ефективного коефіцієнта поглинання від $\ln\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_l}{Z\nu}\right]}\right)$, але вже з іншим кутом нахилу. Таке явище можна пояснити тим, що за певного значення частоти довжина хвилі звуку стає співрозмірною з максимальним значенням радіуса кореляції флуктуації концентрації, які є характерними для даної температури поблизу критичної точки. Подальше збільшення частоти в експерименті призводить до того, що радіус кореляції інших флуктуацій поблизу критичної точки за умови їхнього певного розподілу за розмірами стають співрозмірними довжині хвилі звуку. Такий підхід дає можливість оцінити максимальне значення флуктуацій в їхньому

розподілі за величиною кореляційної довжини. Так, для температури $T=301,1$ К $R_c=25$ нм, маючи ці дані про радіуси кореляції поблизу критичної точки, далі за формулою (1.6) можемо визначити час релаксації флуктуацій концентрацій. Розраховані у такий спосіб значення наведено на рис. 5.9 (2) зірочками.

Таким чином, у спостереженому в експерименті ефективному коефіцієнті поглинання звуку $(\alpha_{\text{ef}} f^{-2})_{\text{фл}}$, який «віддзеркалює» послаблення звуку при проходженні його крізь досліджуваний розчин від джерела до детектора, окрім власне поглинання звуку $(\alpha f^{-2})_{\text{фл}}$ присутній ще один доданок, який пов'язаний із розсіянням звуку на флуктуаціях концентрацій B_p , тобто

$$\alpha_{\text{ef}} f^{-2}_{\text{фл}} = \alpha f^{-2}_{\text{фл}} + B_p. \quad (5.60)$$

Співвідношення між доданками формули (5.60) можна оцінити, аналізуючи вставку рис. 6.11. Так, на частоті 150 МГц розсіяння ультразвуку на флуктуаціях концентрації в розчині н-пентанол-нітрометан при температурі $T=301,1$ К, що перевищує критичну температуру на 0,1 К, складає 8 % від ефективного коефіцієнта поглинання звуку, тобто на такій частоті істинне поглинання звуку складає $(100-8)\%$ ефективного коефіцієнта поглинання. Так, при $f=2800$ МГц частка розсіяння збільшується і становить 28 %, а поглинання 72%.

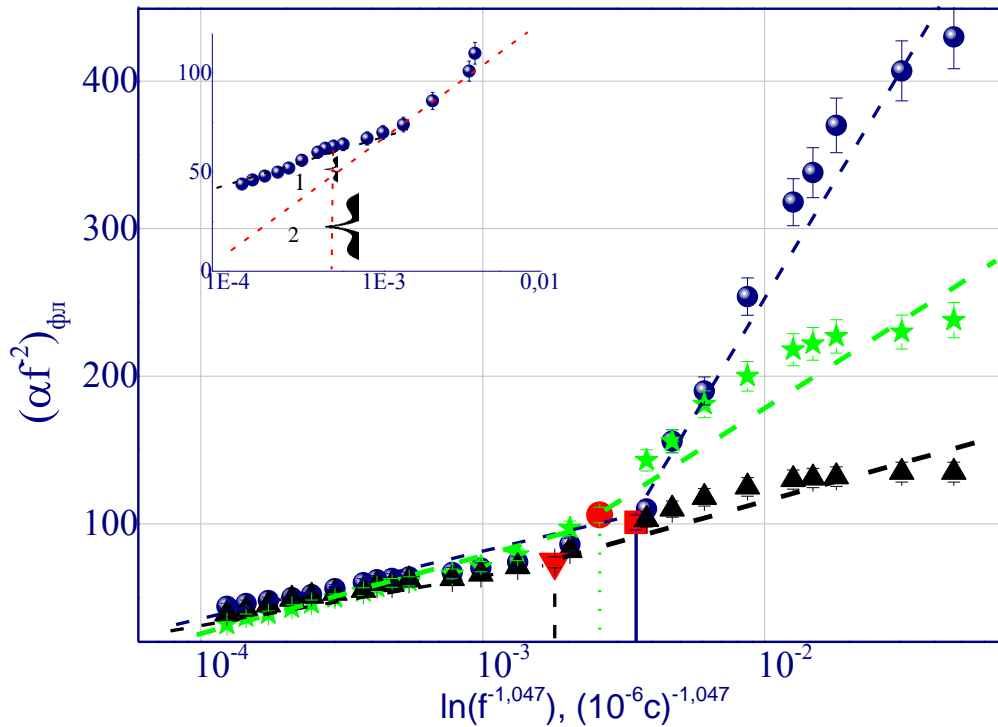


Рис. 5.11. Залежність флуктуаційної частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку розчину n-пентанол-нітрометан з критичною концентрацією від $\ln f^{-1,047}$ для різних температур ■ - $T=301,1$ К, □ - $T=302$ К, Δ - $T=313$ К [90]

На вставці показані складові ефективного коефіцієнта поглинання звуку: 1 – внесок, пов'язаний із розсіянням ультразвуку на флуктуаціях концентрації; 2 – власне пронормований на квадрат частоти коефіцієнт поглинання звуку.

Як бачимо, всебічний розгляд частотних залежностей флуктуаційної частини коефіцієнтів поглинання звуку як функцію $\ln f^{-1,047}$ дозволив для усіх досліджуваних молекулярних розчинів визначити та дослідити вклад розсіяння у загальний ефективний коефіцієнт поглинання звуку.

Можна конкретизувати механізми процесу розсіяння коефіцієнта поглинання звуку, однак, на сьогодні, саме акустичними методами, такої можливості все ж бракує, через обмеженість можливостей теоретичного визначення цієї частини. Окрім того, деякі процеси не можна точно віднести до тієї чи іншої частини ефективного коефіцієнта поглинання звуку.

5.10. Особливості залежностей коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізотерм та ізоконцентрат при $f=\text{const}$

Далі проаналізуємо отримані температурні залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку у досліджуваних молекулярних бінарних розчинах із різними концентраціями за умови фіксованого значення частоти на прикладі розчинів з критичною концентрацією $x_{кр}=0,401$ мольних часток нітробензолу та розчину нітрометан-н-аміловий спирт $x_{кр}=0,385$ мольних часток нітрометану. На рис. 5.11, 5.12 наведено температурні залежності α/f^2 для розчинів із критичною концентрацією.

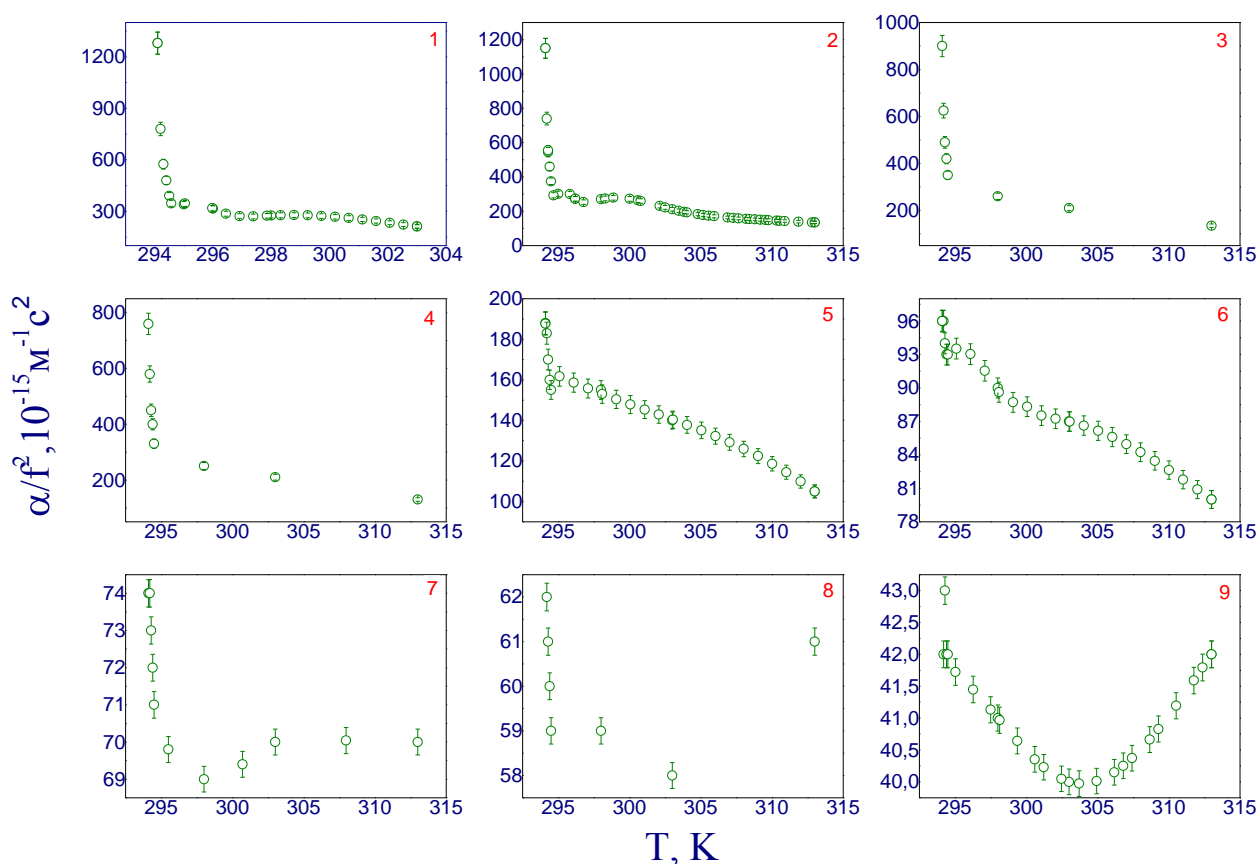


Рис. 5.12. Температурні залежності експериментально отриманих значень ефективного коефіцієнта поглинання звуку α у розчині нітробензол – н - гексан для концентрації $x_{кр}=0,401$ (мольних часток нітробензолу) на частотах (МГц): 1 - 10; 2 – 15; 3 - 25; 4 – 30, 5 – 110, 6 – 300, 7 – 900, 8 – 1500, 9 – 2800 [89]

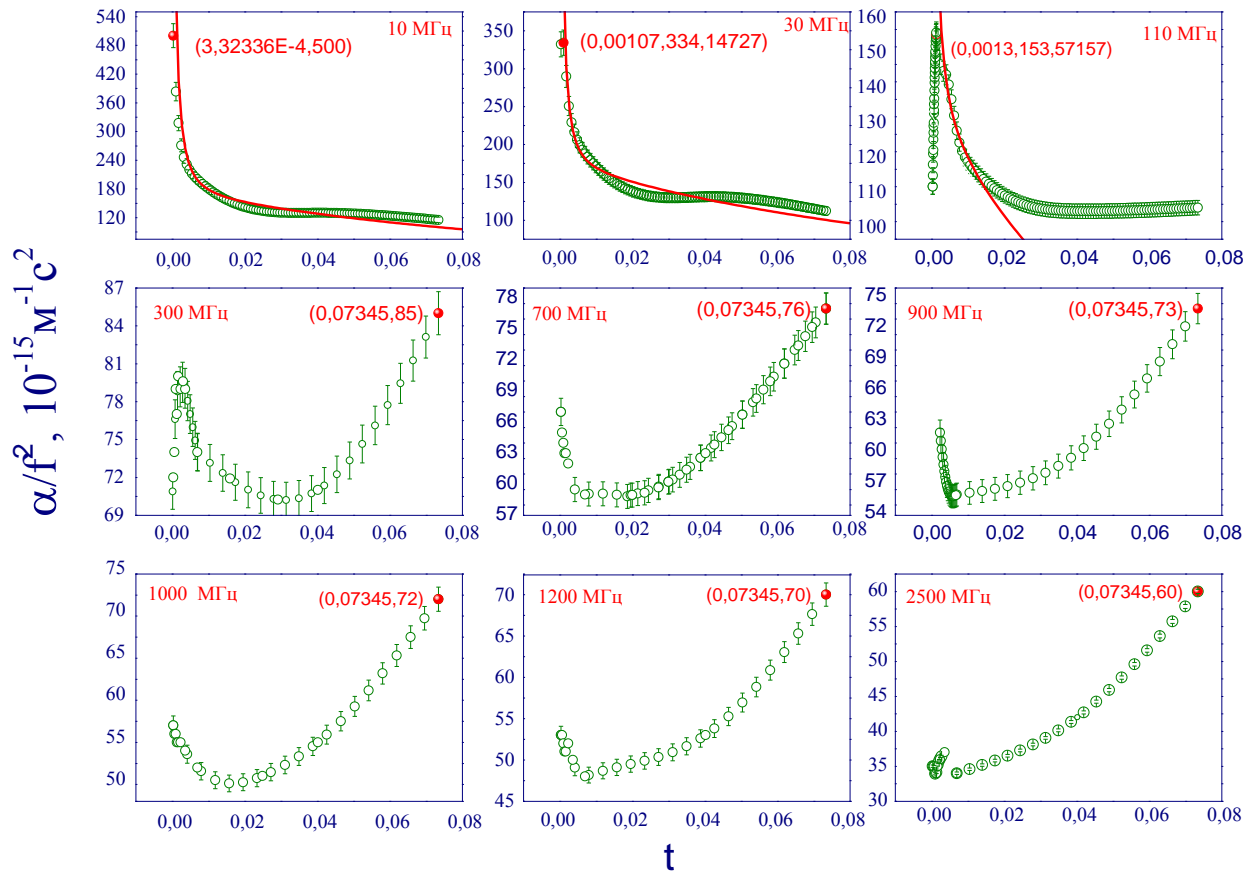


Рис. 5.13. Температурні залежності експериментально отриманих значень ефективного коефіцієнта поглинання звуку α у розчині нітрометан-н-аміловий спирт для концентрації $x_{кр}=0,385$ (мольних часток нітрометану) на частотах (МГц): 1 - 10; 2 – 15; 3 - 25; 4 – 30, 5 – 110, 6 – 300, 7 – 900, 8 – 1500, 9 – 2800 [87]

На рисунках кривими зображено апроксимація температурних залежностей формулою (1.26), отриманою авторами теорії динамічного скейлінгу [174,179,212,226].

Спершу, ґрунтовно проаналізуємо наведені експериментальні дані. В області низьких частот $\omega \tau_{lp} \ll 1$ (криві 1, 2 на рис. 5,12, 5.13 при 10 МГц і 30 МГц) температурні залежності експериментальних значень коефіцієнта поглинання, що зображені точками, носять монотонний універсальний характер, притаманний бінарним розчинам з критичними параметрами. Причому, типово, при збільшенні температури коефіцієнт поглинання звуку зменшується.

Зі збільшенням частоти $110 \geq \text{МГц}$, наведені експериментальні дані демонструють неуніверсальну, аномальну поведінку коефіцієнта поглинання звуку. Подальше збільшення частоти не призводить до зникнення аномалій та кардинально змінює їхню температурну залежність. Пік поглинання, який на низьких частотах спостерігався у флуктуаційної області ($\omega \tau_{\text{фл}} \gg 1$), істотно зменшується за абсолютною величиною і зміщується в область середнього поля, нефлуктуаційну (див. рис. 5.12, рис. 5.13).

Аналіз залежностей наведених на рис. 5.12, 5.13 в інтервалі температур $T - T_{\text{кр}} = 1 \text{ К}$ показує, що експериментальні точки можуть бути описані степеневою залежністю (1.26) (червона крива на рис. 5.13) у рамках динамічної теорії критичних явищ з універсальним критичним показником та неуніверсальною амплітудою тільки у вузькому частотному та температурному діапазоні. Проте, за частот $f \geq 110 \text{ МГц}$ спостерігається аномальне відхилення пропонованої залежності (1.26) від експериментальних результатів.

При подальшому збільшенні частоти звуку температурна залежність коефіцієнта поглинання має більш складний характер (див. графіки 5 - 9 рис. 5.12, 5.13) і вже не може бути описана навіть у вузькому температурному інтервалі за допомогою формули (1.26).

Разом з тим, для некритичних концентрацій розчину та для його компонент немонотонна температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку не спостерігалась (див. рис. 5.14, 5.15).

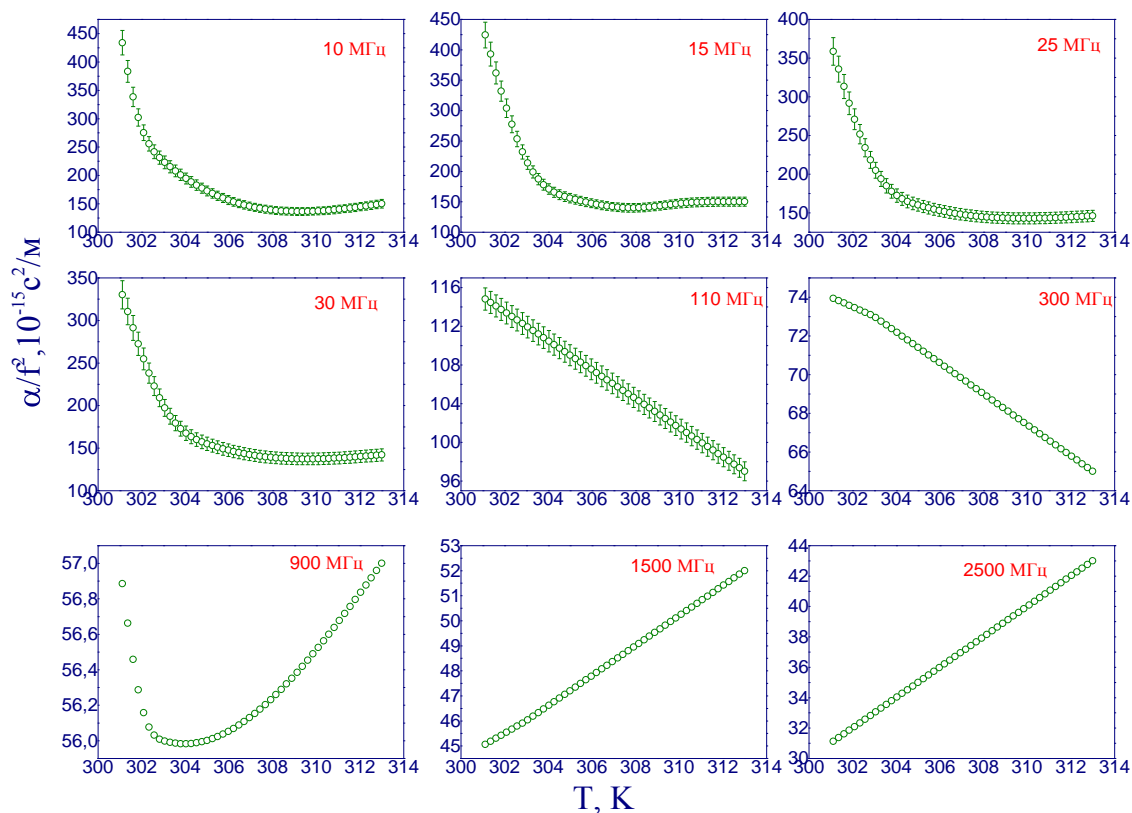


Рис. 5.14. Температурна залежність $\alpha f^2 \cdot 10^{15} \text{ (м}^{-1} \text{с}^2)$ для н-аміловий спирт-нітрометан- ($x=0.3$) для різних частот

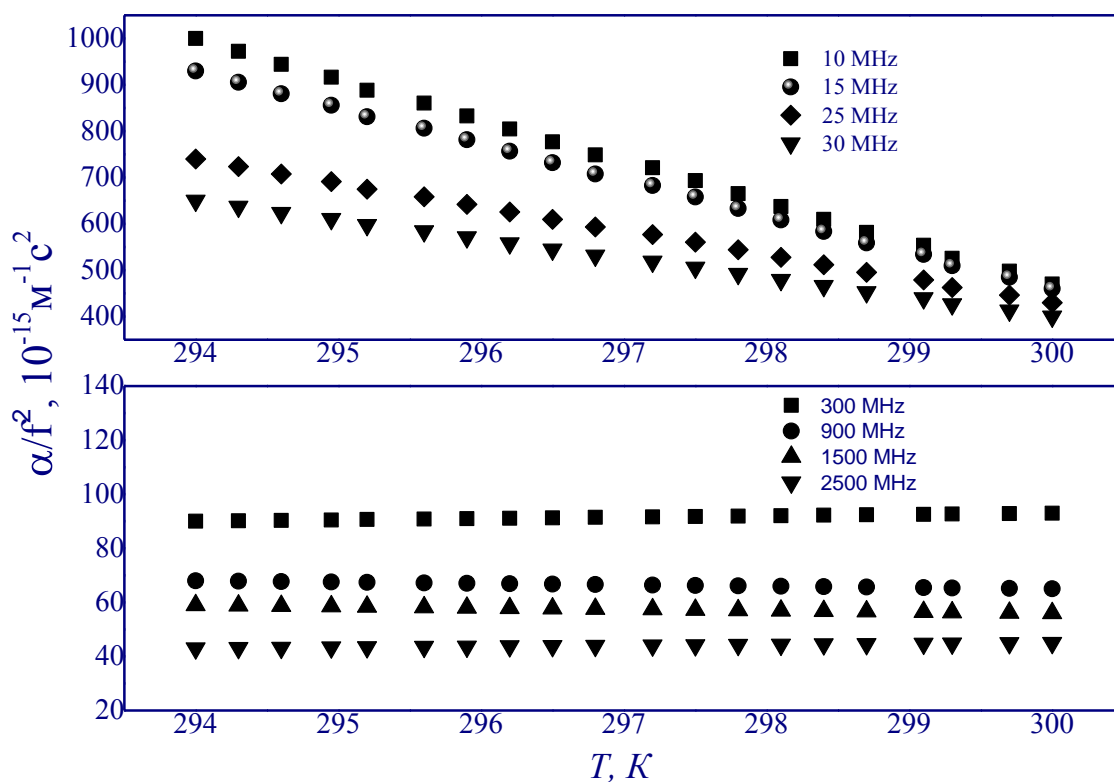


Рис. 5.15. Температурні залежності $\alpha f^2 \cdot 10^{15} \text{ (м}^{-1} \text{с}^2)$ бінарного розчину нітробензол-н-гексан ($x=0.5$) для різних частот

Справді, наведені експериментальні дані для молекулярних бінарних розчинів з концентраціями відмінними від критичної, $x > x_{кр}$, $x < x_{кр}$ (рис. 5.14, 5.15), але які лежать у близькому околі критичної концентрації розшарування демонструють інші, не аномальні залежності. Однак, наведені залежності вздовж ізоконцентрат за $f = \text{const}$ є різними, рис. 5.14, 5.15, для різних молекулярних бінарних розчинів, оскільки зумовлені молекулярними чинниками та особливостями.

Добре відомо, що молекулярна картина, яка відображає зміну структури та взаємну орієнтацію молекул розчиненої речовини та розчинника дуже складна, особливо в околі критичної температури розшарування. При утворенні розчинів структурні (ентропійні) ефекти виступають на перший план. Як показали наші дослідження, особливо яскраво ця картина спостерігається у гіперзвуковому діапазоні частот ($f > 1000$ МГц), що і демонструють наведені на рис. 5.12-5.15 дані.

Аналіз проведених експериментів та літературних даних для коефіцієнта поглинання звуку молекулярних бінарних чи потрійних розчинів [153–155, 158, 159, 214, 217, 355, 450, 456] показав, якщо для одного з компонентів бінарного розчину температурна залежність коефіцієнта поглинання є монотонно спадною функцією, а для іншого компоненту – зростаючою, лише тоді реалізується не монотонність у температурній залежності коефіцієнта поглинання звуку у гіперзвуковому діапазоні частот, яка спостерігалась і у нашому експерименті [87, 89].

Цей факт разом із наведеними вище свідчить про флуктуаційну природу зафіксованих високочастотних температурних аномалій. Справді, у випадку наближення розчинів до критичної точки розшарування розмірами системи вже є розмір флуктуації або величина радіуса кореляції системи R_c .

Так, при підході до критичної точки «рідина-пара» на відстань $t = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}} \approx 10^{-4}$ (де $T_{кр}$ – критична температура) спостережений оптичним

методом радіус кореляції R_c збільшується до величини $R_c \approx 10^3$ нм. Довжина звукової хвилі із частотою $f \approx 10^9$ Гц стає співрозмірною із радіусом кореляції, що неминуче призводить не лише до поглинання, але й до розсіяння звукової хвилі. Отже, спостережувані температурні аномалії коефіцієнта поглинання звуку, що розпочинаються на частотах $f > 10^8$ Гц, можуть бути результатом розсіяння звукової хвилі на флуктуаціях концентрацій.

Температурні залежності для двох досліджуваних молекулярних бінарних розчинів з критичною концентрацією (рис. 5.11, 5.12), теж демонструють наявність аномалій починаючи з 110 МГц. При чому на відміну від універсальної поведінки у флуктуаційній області частот, характер цих аномалій різний для різних розчинів, тобто характеризується індивідуальністю. На підставі чого можна зробити висновок про те, що аномалії температурної залежності коефіцієнта поглинання звуку пов'язані як з флуктуаційними так і структурними особливостями розчинів.

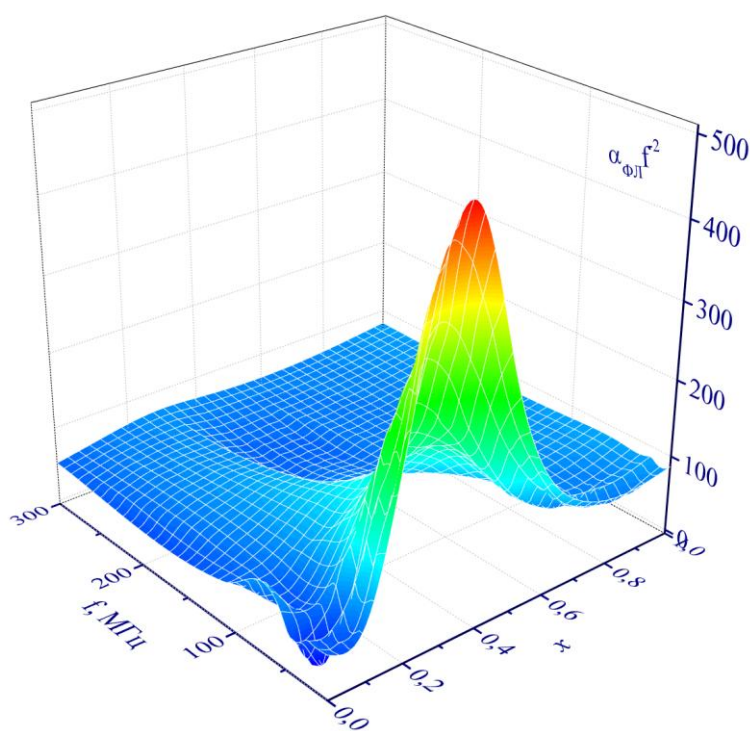
Спостережувані аномалії у критичному бінарному розчині нітробензол-гексан (рис. 5.11) виражені менше ніж для н-аміловий спирт-нітрометан (рис. 5.12), хоча за абсолютною величиною коефіцієнта поглинання звуку більше у бінарного розчину нітробензол-гексан.

Відсутні аномалії і для температурних залежностей індивідуальних компонент розчинів. У всьому досліджуваному частотному діапазоні величина $\alpha_{E\Phi} \cdot f^{-2}(f, T)$ зростає зі збільшення температури у нітробензолі та нітрометані, а в н-аміловому спирті та гексані – зменшується. Але, якщо для н-амілового спирту ця спадна залежність є лінійною, то для гексану – зменшується за степенним законом.

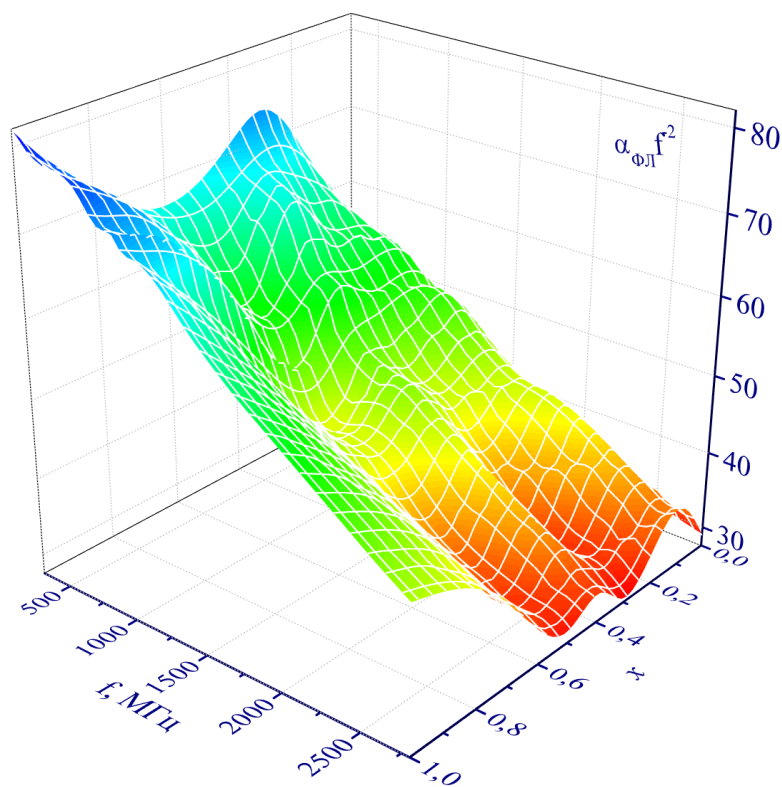
Для всіх індивідуальних компонентів спостерігається одна область релаксації і абсолютна величина коефіцієнта поглинання звуку незначна в порівнянні з їхнім значенням для бінарних розчинів.

У гексані, нітрометані і нітробензолі релаксаційні процеси визначаються в рамках моделі рідини, як суміші розірваних і не розірваних зв'язків. Структурна релаксація амілового спирту – розривом водневих зв'язків в асоціатах. На відміну від молекулярних механізмів, які цілком визначають релаксаційні процеси в індивідуальних рідинах, флуктуаційні механізми відповідальні за аномальну поведінку $\alpha_{E\Phi} \cdot f^{-2}(f, T)$ бінарних розчинів, що знаходяться в околі критичної температури розшарування.

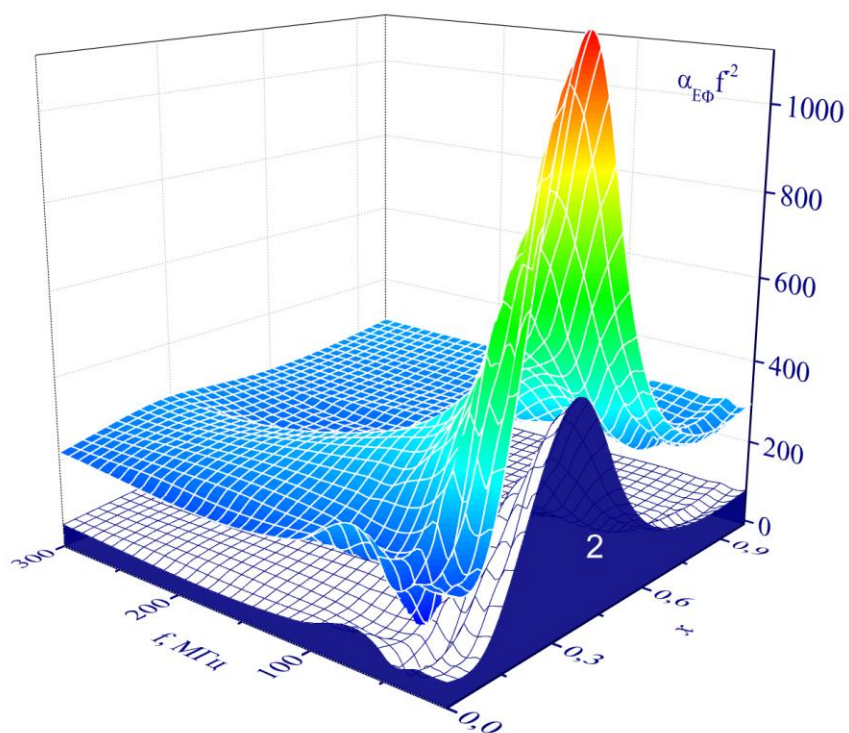
Зазначмо, що широкий частотний та концентраційний діапазон проведеного дослідження взаємодії акустичної звукової хвилі з речовиною, дозволив виявити температурні аномалії та вивчити їхні молекулярні і флуктуаційні механізми та побудувати тривимірні поверхні, як функції радіуса кореляції $\alpha_{E\Phi} \cdot f^{-2}(f, T)$, які для одного із розчинів зображено на рис. 5.16.



a



б



б

Рис. 5.16. Тривимірні поверхні $\alpha_{E\Phi} \cdot f^{-2}(f, x)$ молекулярного бінарного розчину н-пентанол-нітрометан уздовж ізотерм $\Delta T=0,1$ К: (а) – флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\Phi L} f^{-2}(f, x)$ низькочастотний діапазон (10-300 МГц); (б) – флуктуаційної частини

коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\text{фл}} f^{-2}(f, x)$ (5.27) високочастотний діапазон (400-2800 МГц); (в) – ефективного (5.25) та регулярної частини коефіцієнта поглинання звуку (5.43)

Проаналізуємо детально побудовані поверхні. Як бачимо, у діапазоні частот (10-300 МГц) флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання бінарного розчину поступово збільшується при наближенні до критичної концентрації. Подальше збільшення частоти (400-2800 МГц) призводить до нетипових, аномальних залежностей флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку, тобто аномалії носять неуніверсальний характер, який, ймовірно, пов'язаний з розсіянням (див. графіки 5 - 9 рис. 5.17-5.18) і вже не може бути описана навіть у вузькому температурному інтервалі за допомогою степеневі залежності для радіуса кореляції (3.4).

Залежності наведені на рис. 5.16(в), та подібні поверхні для інших досліджуваних молекулярних бінарних розчинів, показують, що флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання звуку, навіть уздовж критичної ізотерми та ізоконцентрати, менша за регулярну частину. Отже, наші

дослідження спростовують твердження $\frac{(\alpha f^{-2})_{\text{фл}}(f, T)}{(\alpha f^{-2})_{\text{рег}}(f, T)} > 1$, отримане в рамках

динамічної теорії критичних явищ [39,41,42].

Поперечний переріз поверхонь представлено на рис. 5.16, 5.18. Детальний аналіз яких показує, що концентрація, на який припадає максимум коефіцієнта поглинання, зменшується та зміщується в область менших частот при збільшенні частоти звуку у низькочастотному діапазоні ($\omega\tau_{\text{рі}} \ll 1$).

Аналіз залежностей, наведених для високочастотного діапазону (рис. 5.17), показує, що концентраційні залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізотерми $\Delta T = 0,1$ К демонструють неуніверсальну поведінку.

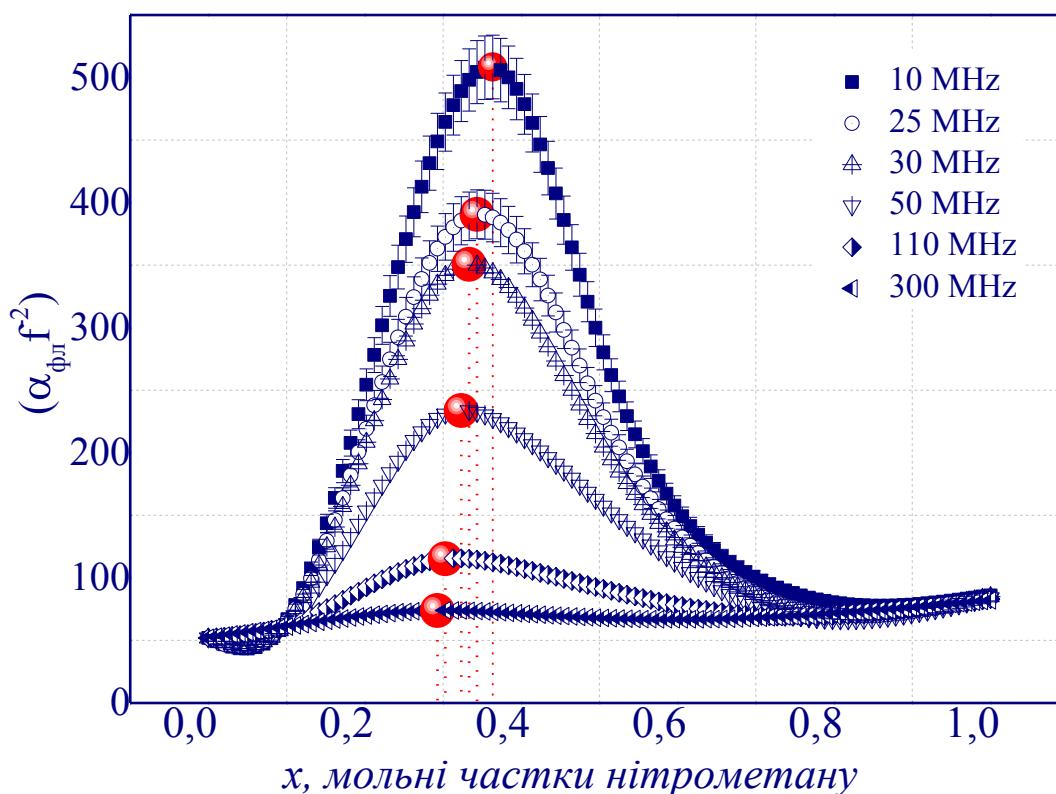


Рис. 5.17. Концентраційна залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha f^2 \cdot 10^{15} (\text{м}^{-1} \text{с}^2)$ бінарного розчину *n*-амілового спирту-нітрометан- ($\Delta T=0.1 \text{ К}$) у низькочастотному діапазоні 10-300 МГц

Зокрема, як показує ретельний аналіз даних (рис. 5.17), концентрація на яку припадає максимум флукуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку зміщується в область концентрацій $x < x_{кр}$ нижчих за критичну. Причому, побудована залежність $x_{кр}(f)$, аналогічна лінії Відома [457], показує, що збільшення частоти призводить до зменшення концентрації максимуму коефіцієнта поглинання звуку. Подальше збільшення частоти зміщує концентрацію максимуму коефіцієнта поглинання звуку у бік індивідуальних компонентів. Тобто, для діапазону частот 400-2800 МГц (рис. 5.18), максимум коефіцієнта поглинання звуку припадає на нітрометан.

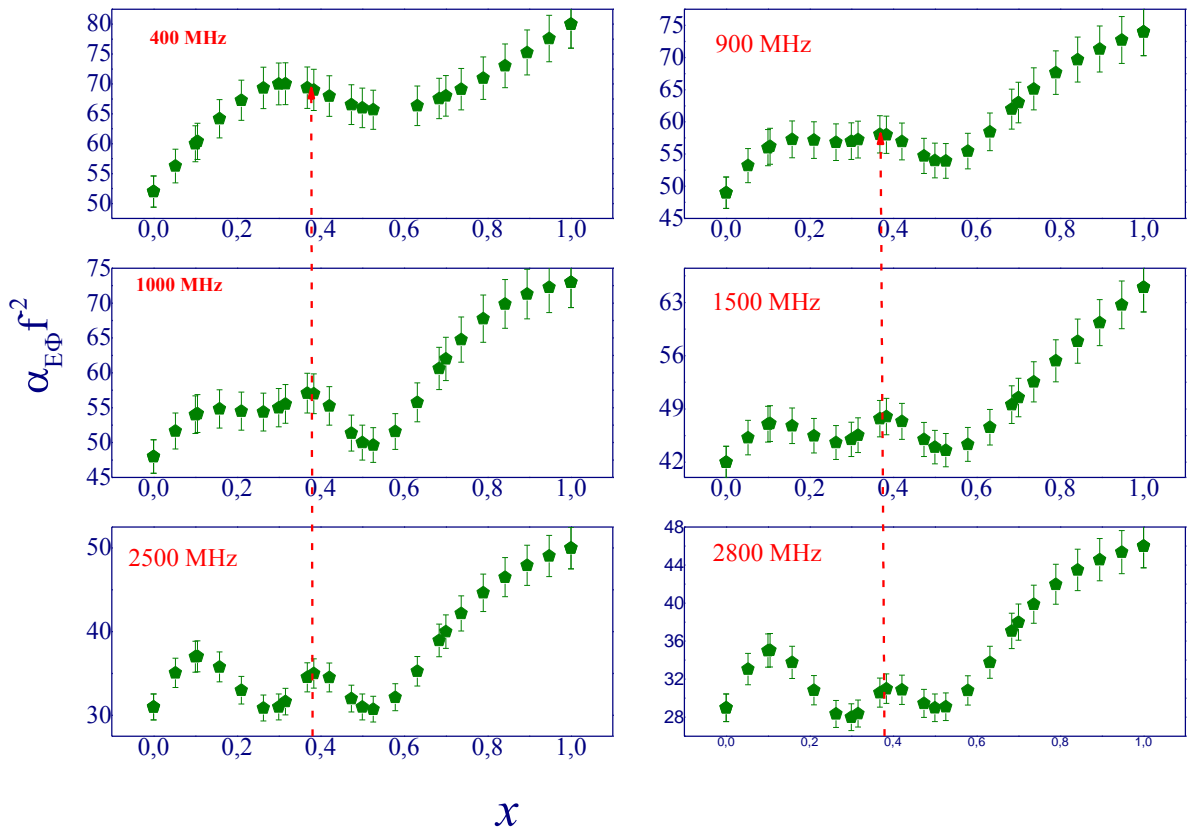


Рис. 5.18. Концентраційна залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{E\phi} f^2 \cdot 10^{15} (\text{м}^{-1} \text{с}^2)$ бінарного розчину н-аміловий спирт-нітрометан- ($\Delta T=0.1 \text{ К}$) у діапазоні частот 400-2800 МГц

Для молекулярного розчину нітробензол-н-гексан побудовані залежності аномального ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{E\phi} f^{-2}(f, x)$ наведено на рис. 5.19. Головний висновок, який можна зробити ґрунтуючись на даних наведених на рис. 5.16-5.19 це те, що існуючі аномалії коефіцієнта поглинання звуку варто аналізувати у трьох областях: $\omega \tau_{\phi l} \gg 1$, $\omega \tau_{\phi l} \sim 1$ та $\omega \tau_{\phi l} \ll 1$, для яких поведінка є різною.

Відтак, аналіз даних $\alpha_{E\phi} f^{-2}(f, x)$ (рис. 5.17, 5.18)), $\alpha_{\phi l} f^{-2}(f, x)$ (рис. 5.19), свідчить про наявні аномалії як універсального так і неуніверсального характеру коефіцієнта поглинання звуку для молекулярних бінарних розчинів уздовж критичної ізотерми.

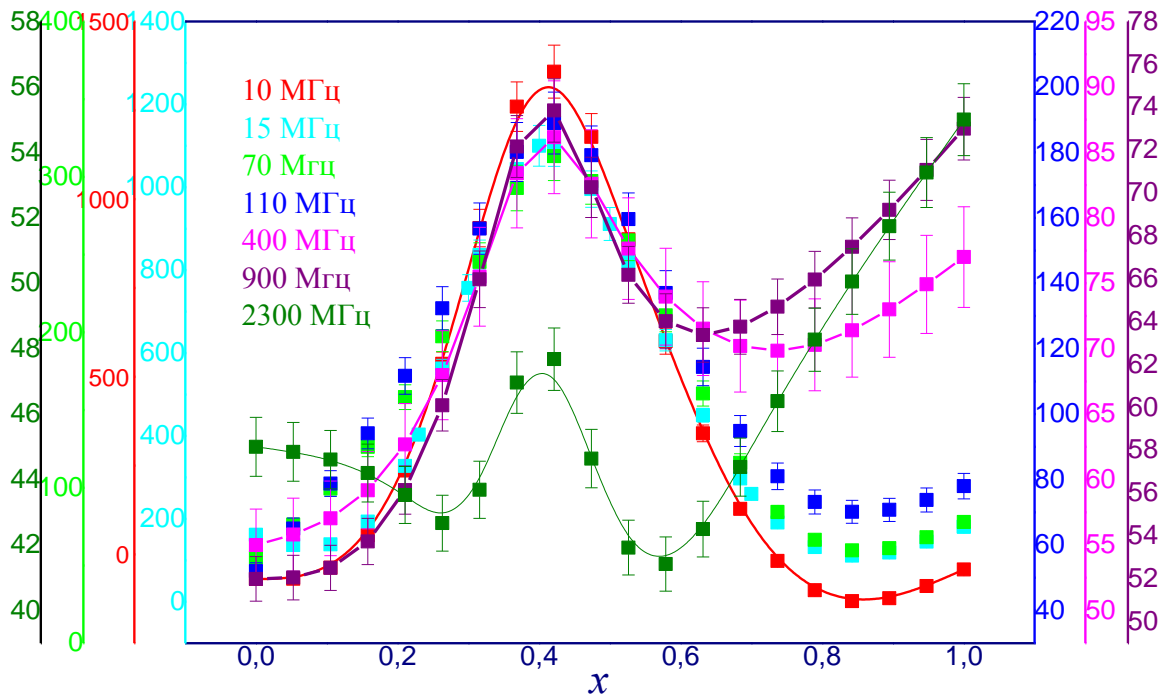


Рис. 5.19. Концентраційні залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{E\phi} f^{-2}(f, x)$ бінарного розчину нітробензол-гексан уздовж ізотерм при $f = \text{const}$

На наступному етапі дослідження, для того щоб з'ясувати причину таких неуніверсальних аномалій коефіцієнта поглинання звуку було побудовано залежності $\alpha_{\phi L} f^{-2}(f, x)$ (рис. 5.20) та $\alpha_{E\phi} f^{-2}(f, x)$ (рис. 5.20) уздовж ізотерм для різних областей за сталих частот ($f = \text{const}$) двох досліджуваних молекулярних бінарних розчинів.

Аналіз наведених даних, очевидно, демонструє аномалії неуніверсального характеру, що безпомилково показує вплив молекулярних механізмів, відповідальних за наявні області акустичної релаксації, на флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку.

Проаналізуємо ці дані. Концентраційні залежності (рис. 5.20 (а)) ефективного коефіцієнта поглинання звуку ультразвукового діапазону вздовж ізотерм демонструють типові аномалія: для флуктуаційного діапазону

($\omega \tau_{\phi,l} \gg 1$) – універсальний характер, для кросоверної області ($\omega \tau_{\phi,l} \sim 1$) – перехідний, для гідродинамічної ($\omega \tau_{\phi,l} \ll 1$) – притаманний для розчинів з некритичними параметрами.

Збільшення частоти (рис. 5.20 (б)) показує, що максимум ефективного коефіцієнта поглинання звуку у всіх досліджуваних областях, $\omega \tau_{\phi,l} \gg 1$, $\omega \tau_{\phi,l} \sim 1$ та $\omega \tau_{\phi,l} \ll 1$, спостерігається для концентрації $x=1$ мольних частки нітрометану, що притаманно для розчинів з некритичними параметрами.

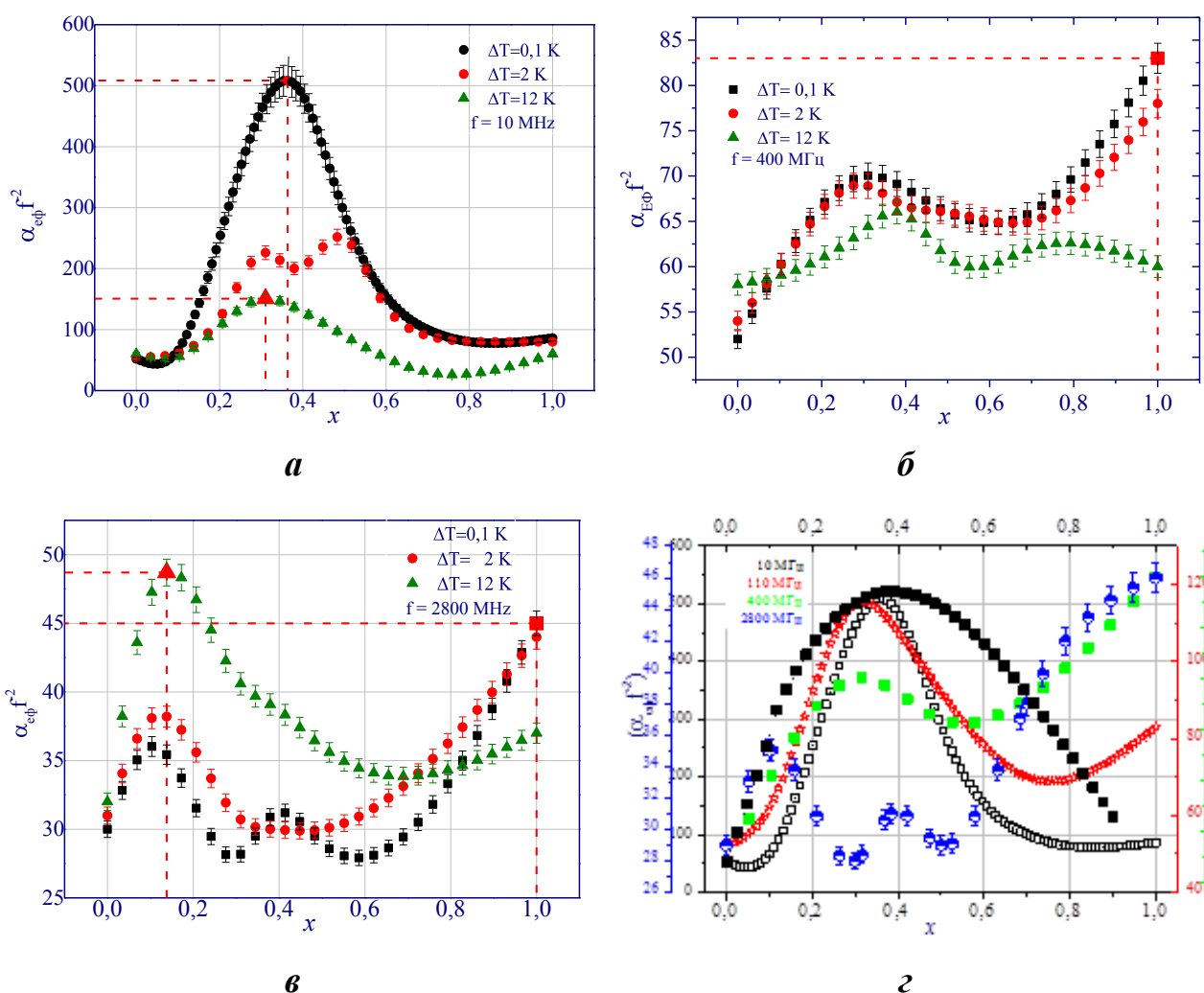


Рис. 5.20. Концентраційні залежності флуктуаційної частини коефіцієнта поглинання звуку бінарного розчину n-пентанол-нітрометан уздовж ізотерм при $f = \text{const}$

Подальше збільшення частоти (рис. 5.20 в), до гіперзвукового діапазону, призводить до того, що окрім спостережуваних неуніверсальних аномалій ефективного коефіцієнта поглинання звуку (рис.5.18 (б)) фіксуємо зміщення температури на яку припадає максимум з $\Delta T=0.1$ К до $\Delta T=12$ К.

На рис. 5.20 з зображено отриману криву співіснування досліджуваного розчину (чорні точки), в яку «вкладено» різні значення ефективного коефіцієнта поглинання за різних частотах, для флуктуаційної області температур $\Delta T=0,1$ К.

Таким чином, детальний аналіз залежностей ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізотерм та ізоконцентрат двох досліджуваних молекулярних бінарних розчинів н-аміловий спирт-нітромаган та нітробензол-гексан для різних частот $f=\text{const}$, демонструє такі надійно виявлені особливості:

1. Наявні концентраційні аномалії ми пояснюємо тим, що у всьому дослідженому частотному діапазоні (5-2800) МГц для критичної ізоконцентрати виявлено два види аномалій температурних залежностей величини: універсальні $\omega\tau_{fl}\gg 1$ і неуніверсальні $\omega\tau_{fl}\ll 1$. Неуніверсальна поведінка, яку демонструють розчини в діапазоні частот починаючи з 110 МГц пов'язані з наявністю розсіювання на флуктуаціях концентрації.

2. Універсальна степенева температурна залежність (1.6) коефіцієнта поглинання звуку для низькочастотної області релаксації ($f\leq 110$ МГц) задовольняє експериментальні дані температурної залежності у вузькому діапазоні частот та температур.

3. Аналіз аномальної поведінки коефіцієнта поглинання звуку у широкому частотному діапазоні цінний для практичного використання критичного стану речовини у новітніх технологіях.

4. Показано, що згідно з теорією динамічного скейлінгу результати дослідження коефіцієнта поглинання звуку слід аналізувати окремо в трьох динамічних областях: $\omega\tau_{fl}\ll 1$; $\omega\tau_{fl}\gg 1$; $\omega\tau_{fl}\sim 1$, роль флуктуацій в яких, відповідно, або відсутня, або суттєва, або знаходиться на межі визначення.

5. Встановлено, що тільки коефіцієнт поглинання звуку може бути використано як загальну термодинамічну характеристику бінарних розчинів в околі їхніх особливих точок виключно у флуктуаційній області частот $\omega\tau_{\text{фл}} \gg 1$ ($\omega \leq 300$ МГц).

Експериментальні дослідження коефіцієнта поглинання звуку, проведені авторами роботи [457] для чотирьох різних бінарних розчинів при використанні нового акустичного обладнання у частотному діапазоні 0,68 МГц до 1,63 МГц надійно підтверджують отримані результати. Це дозволяє запропонувати поширити наші висновки і на кГц діапазон, для якого аномалії більш виражені та характеризуються універсальністю, оскільки виконується умова $\omega\tau_{\text{фл}} \gg 1$.

5.11. Динамічний критичний показник z_{η} розрахований за акустичними даними

Запропонований феноменологічний метод, детально описаний в п.2.4, дозволив визначити усі основні критичні показники ФТФП, які використовувалися для аналізу залежностей досліджуваних динамічних величин у різних термодинамічних напрямках. На наступному етапі, використовуючи експериментальні дані коефіцієнта поглинання звуку та коефіцієнта динамічної в'язкості було визначено динамічний критичний показник z_{η} . Усі експериментальні дослідження були проведені в однофазній області ($T > T_{\text{кр}}$) поблизу критичної температури розшарування $T_{\text{кр}}$, в широкому діапазоні частот 5-2800 МГц, за допомогою імпульсно-фазового методу.

Спочатку було проаналізовано температурну залежність, експериментально отриманих даних коефіцієнта поглинання звуку $\alpha \cdot f^2 \sim t^{-z_{\eta}}$, у флуктуаційній області температур.

Для усіх досліджуваних бінарних розчинів розглянуто два граничні випадки:

1. Показано, що згідно формули (1.6) для низькочастотного діапазону $\omega \tau_{pi} \ll 1$ величина показника скінченна, тобто $(z\nu_1)^{-1}(f \rightarrow 0) \approx 0,5$. Отже, величина показника степені співвідношення $\alpha \cdot f^2 \sim t^{-z\nu}$ прямує до 2.

2. В іншому граничному випадку, $\omega \tau_{pi} \gg 1$ – величина ефективного показника $n_1 \approx 2/3$.

Отримані експериментальні температурні залежності коефіцієнта поглинання звуку у граничних випадках $\omega \tau \ll 1$ і $\omega \tau \gg 1$, можуть бути представлені, відповідно, у вигляді $\alpha(\omega \tau \ll 1) \sim t^{-2}$ і $\alpha(\omega \tau \gg 1) \sim t^{-2/3}$ [66–68,94].

Одержані результати підтверджують висновки динамічної теорії критичних явищ відносно температурної залежності коефіцієнта поглинання звуку, згідно з висновками якої у гідродинамічній області, яка характеризується нерівностями $q_1 R_c \ll 1$ і $\omega \tau_{фл} \ll 1$, температурна залежність коефіцієнта об'ємної в'язкості задовольняє співвідношенню $\eta_v \sim R_c^z \sim t^{-z\nu}$ (тут z_η – динамічний критичний показник). У випадку високих частот ($\omega \tau_{pi} \gg 1$) динамічна теорія критичних явищ дає залежність, для об'ємної в'язкості на критичній ізохорі, типу $\eta_v \sim R_c \sim t^{-\nu}$.

У критичному стані речовини коефіцієнт поглинання звуку в основному визначається коефіцієнтом об'ємної в'язкості $\alpha \cdot f^2 \sim \eta_v$. Отже, температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку також повинна описуватися співвідношенням $\alpha \cdot f^2 \sim t^{-z\nu}$ для випадку $\omega \tau \ll 1$ для критичного діапазону температур та концентрацій.

Результати обробки даних акустичного експерименту на частотах ($\omega \tau_{pi} \ll 1$), у флуктуаційній області, дають $\alpha \sim t^{-1,93}$, тобто $z_\eta \nu = (1,93 \pm 0,05)$, а значення критичного показника радіуса кореляції маємо з реологічного експерименту $\nu = (0,63 \pm 0,02)$ та застосування феноменологічного методу (див. табл. 2.2) [84]. Отже, отримуємо значення для критичного динамічного показника поглинання звуку $z_\eta = 3,065 \pm 0,005$ [66–68,94].

Згідно з висновками динамічної теорії критичних явищ, та з розрахунками за допомогою даних інших експериментів отримана величина

критичного динамічного показника поглинання звуку становить $z_{\eta}=3,063\pm 0,005$ [163,174], що збігається з отриманим результатом.

Висновки до розділу 5

1. Проведено акустичні дослідження поведінки ефективного коефіцієнта поглинання звуку молекулярних бінарних розчинів поблизу критичної температури розшарування у широкому концентраційному діапазоні для інтервалу частот $5 \div 2800$ МГц [66-68].

2. Показано, що згідно з теорією динамічного скейлінгу результати дослідження ефективного коефіцієнта поглинання звуку слід аналізувати окремо в трьох динамічних областях: $\omega\tau_{fl}\ll 1$; $\omega\tau_{fl}\gg 1$; $\omega\tau_{fl}\sim 1$, роль флуктуацій в яких, відповідно, відсутня, або суттєва, або знаходиться на межі визначення [88-90].

3. Ґрунтовний аналіз аномальної поведінки коефіцієнта поглинання звуку різних за своєю природою бінарних розчинів з критичною точкою розшарування показав, що їхня флуктуаційна частина є меншою, ніж регулярна, а отже, в експериментальних умовах доступних для спостереження, $\Delta T \geq 0,1$ К, не виконується припущення теорії динамічного скейлінгу [87].

4. Аналіз температурних залежностей ефективного коефіцієнта поглинання звуку дозволив оцінити час життя флуктуацій концентрацій у бінарних розчинах при підході до критичної точки з боку гомогенного стану на відстань $0,1$ К: $\tau_{fl} \sim 2 \cdot 10^{-9}$ с [90].

5. Проведений аналіз коефіцієнта поглинання звуку у розчинах з критичними параметрами, показав, що зафіксовані аномалії можна представити як суму регулярної та флуктуаційної частин, підтверджує існування аномального послаблення звуку. Показано, що застосування класичної теорії поглинання звуку (5.21) та теорії динамічного скейлінгу

(5.38) дозволяє адекватно описати отримані аномалії експериментальних даних [88-90].

6. Показано, що флуктуаційна частина ефективного коефіцієнта поглинання може бути описана в термінах теорії релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачаржи, в рамках якої на основі отриманих експериментальних даних визначена кросоверна функція. Аналіз побудованої кросоверної функції дозволив в рамках пропонованого підходу знайти її параметри. При цьому збільшення частоти, як і відхід температури чи концентрації розчинів від їхніх критичних значень переводить систему в кросоверну, або навіть гідродинамічну область [88-90].

7. За даними про коефіцієнт поглинання звуку у досліджуваних розчинах знайдено та проаналізовано температурну залежність часу релаксації флуктуацій концентрації.

8. Вперше, запропоновано метод оцінки внеску в ефективний коефіцієнт поглинання звуку, який пов'язаний із розсіянням звуку на флуктуаціях концентрацій поблизу критичної точки розшарування [88-90].

9. Для розчинів з некритичною концентрацією та індивідуальних компонентів подібних аномалій не виявлено, що є ще одним підтвердженням флуктуаційного механізму спостережуваних аномалій [66-68, 101].

10. Враховуючи, що для більшості речовин коефіцієнт поглинання звуку носить в'язкісний характер (5.20) можна стверджувати, що виявлені аномалії ефективної в'язкості, яка дорівнює сумі зсувної та об'ємної в'язкості [66-68, 101, 96, 100].

11. Проведений ґрунтовний порівняльний аналіз залежностей коефіцієнта поглинання звуку молекулярних бінарних розчинів в околі їхніх критичних точок розшарування вздовж критичної ізотерми та ізоконцентрати, межі поділу фаз показав, що ця фізична величина може бути використана як одна з характеристик узагальнених критичних явищ виключно у флуктуаційній області частот $\omega\tau_{fl} \gg 1$ ($f \leq 300$ МГц).

РОЗДІЛ 6. АНОМАЛІ ШВИДКОСТІ ПОШИРЕННЯ ЗВУКУ В БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ З КРИТИЧНОЮ ТОЧКОЮ РОЗШАРУВАННЯ

У розділі наведено системний аналіз швидкості поширення звуку c_s як функції частоти (5-2800 МГц), температури ($\Delta T = T - T_{кр} = 30$ К) та концентрації ($x = 0 \div 1$) низки молекулярних бінарних розчинів в околі критичної температури розшарування. Показано, що поєднання класичної теорії поширення звуку з релаксуючою теорією теплоємності дозволило пояснити спостережувані аномалії та запропонувати метод визначення та аналізу температурних залежностей часу життя флуктуацій концентрацій.

6.1. Теорія швидкості поширення звуку у бінарних розчинах з критичною температурою розшарування

Основним завданням фізики конденсованого стану є встановлення зв'язку макроскопічних властивостей речовини зі структурою мікрочастинок і характером їх взаємодії. Вирішення цієї надзвичайно складної задачі ведеться кількома способами: шляхом побудови чіткої статистичної теорії [458] і отримання на її основі термічного рівняння стану, шляхом побудови моделей мікрочастинок і введення модельних потенціалів взаємодії, шляхом прямого аналізу даних PVT-вимірювань для розлогого інтервалу параметрів стану і складання на його основі аналітичні співвідношення для різних термодинамічних функцій, потенціалів та врешті отримуємо емпіричне рівняння стану речовини. Зазначені напрями розвитку фізики конденсованого стану речовини тісно пов'язані між собою і справді являють собою різні сторони єдиного процесу пізнання. Однак відомо, що найбільші труднощі виникають при дослідженні рідин. Річ у тім, що на відміну від твердих тіл та газів, для яких прості моделі існують та описують властивості ідеальних

кристалів чи газів, для рідини такої спрощеної моделі до сьогодні не запропоновано. Аналіз наукових праць безперечно засвідчує, що сучасний стан фізики рідини не дозволяє задовільно описувати теплофізичні властивості навіть так званих «простих» рідин. Численні розрахунки, виконані методами молекулярної динаміки та методом Монте-Карло, спроби конструювати теоретичні моделі поведінки класичних рідин у різних умовах у кращому разі дозволяють отримувати результати, які взаємно узгоджуються між собою у рамках різних підходів, але водночас досить далекі від реальних рідинних систем [62,63,149]. Нині, на жаль, відсутнє розуміння причин, що призводить до невдалих спроб встановити адекватні зв'язки макроскопічних властивостей рідини з мікроструктурою її частинок.

Здавна відомо, що однією з найважливіших особливостей швидкості поширення звуку є її чутливість до атомної будови розчинів. Це одна з найважливіших рівноважних характеристик пружного середовища, яка лежить в основі рішення прямих та обернених задач акустики [448]. Знаючи швидкість поширення звуку, можна розрахувати його адіабатичну стисливість – найважливішу характеристику міцності міжатомних зв'язків. Водночас, адіабатична швидкість поширення звуку визначає показник Пуасона, ізотермічну стисливість i , нарешті, радіус кореляції та час життя флуктуацій параметра порядку, які є мірою флуктуацій густини i концентрації. Через це, природньо, акустичні вимірювання широко використовуються при дослідженнях фізико-хімічних властивостей молекулярних бінарних розчинів [228,230–235,459,460].

Для досягнення поставленої мети дослідження експериментальні вимірювання швидкості поширення звуку проводились на різних частотах мегагерцового діапазону: у яких було зафіксовано дисперсією та для бездисперсного діапазону частот. Безперечно такий місткий частотний діапазон (2,5÷2800) МГц та дослідження різних молекулярних розчинів дозволив зробити аргументовані, безпомилкові висновки, враховуючи, що швидкість звуку у бездисперсному інтервалі частот можна розглядати як

термодинамічний параметр, що дозволяє отримувати достовірну інформацію про пружні та калоричні властивості рідини [229].

Через те, як зазначено вище, основним джерелом інформації про пружні та калоричні властивості досліджених молекулярних бінарних розчинів були експериментальні дані швидкості поширення звукових хвиль малої амплітуди у мегагерцевій області частот уздовж різних термодинамічних напрямків, залежно від параметрів стану, отримані на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка [152,455]. Зазначмо, що отримані експериментальні дані корелюють із даними отриманими іншими авторами [461–466] з використанням сучасних, точних велосиметричних методів дослідження.

Точність вимірювання швидкості поширення звуку завжди пов'язана не лише з інструментальною похибкою, а й з систематичною, яка виникає через поглинання звуку при проходженні акустичної хвилі через середовище. Справді коефіцієнт поглинання звуку у досліджуваному середовищі безпосередньо пов'язаний з наявністю у ньому неоднорідностей та максимумами коефіцієнта поглинання звуку зазвичай спостерігаються при наближенні їхнього масштабу до довжини звукової хвилі або її гармонік.

Тому, аналізувати особливості залежностей коефіцієнта поглинання звуку обов'язково потрібно у поєднанні з аналізом особливостей, притаманних для швидкості поширення звуку, що і було зроблено у наведеному дослідженні аномальних динамічних властивостей бінарних розчинів з різними особливими точками. На взірець, на рис. 6.1 подано частотні залежності як швидкості поширення звуку, так і коефіцієнта поглинання для одного з досліджуваних молекулярних бінарних розчинів.

По-перше, наведені на рис. 6.1 дані, підтверджують відомий факт незворотної втрати енергії звукової хвилі при поширенні через неідеальне середовище – бінарний розчин з флуктуаціями концентрацій розміром R_c . Очевидно, зростання радіуса кореляції, чи інших неоднорідностей, при

наближенні до критичної температури розшарування, призводить до збільшення величини коефіцієнта поглинання звуку. Перехід у гідродинамічну область ($\omega\tau_{fl}\ll 1$) призводить до зменшення коефіцієнта поглинання звуку.

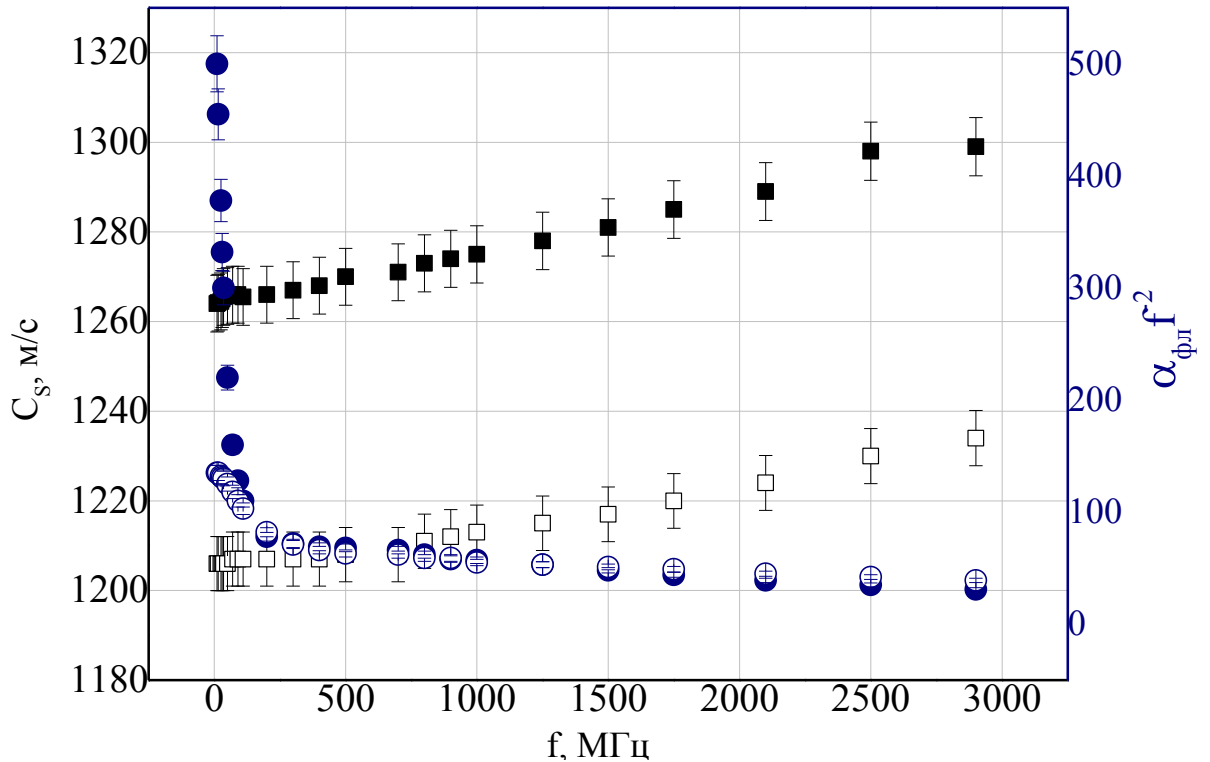


Рис. 6.1. Частотна залежність швидкості поширення c_s (чорним кольором) та коефіцієнта поглинання звуку $\alpha_{\phi l} f^{-2}$ (синім) для досліджуваного молекулярного бінарного розчину н-пентанол-нітрометан з критичною концентрацією $x_{кр}=0,615$ мольних часток н-пентанолу вздовж відповідних ізотерм: $\Delta T=0,1$ К – \blacksquare, \bullet ; $\Delta T=12$ К – \square, \circ

По-друге, спростовується твердження, отримане для фазового переходу рідина-пара у рамках динамічної теорії критичних явищ [174,212,226,262], про зменшення величини швидкості поширення звуку при наближенні до особливих точок розчинів. Тобто, зменшення температури, а в даному випадку – наближення до критичної температури розшарування, призводить до збільшення швидкості поширення звуку для усіх досліджуваних

молекулярних бінарних розчинів з критичною точкою розшарування (див. табл. 2.1).

По-третє, для швидкості поширення звуку прогнозованого у літературі бездисперсного діапазону частот, для флуктуаційної області, зафіксовано не було. Оскільки, аналіз даних, наведених на рис. 6.1 очевидно свідчить, що швидкість поширення звуку при проходженні акустичної хвилі через молекулярний бінарний розчин уздовж критичної ізоконцентрати як у флуктуаційній області ($\omega\tau_{fl} \gg 1$) так і гідродинамічній ($\omega\tau_{fl} \ll 1$) змінюється, позитивна дисперсія, при зміні частоти звуку. Аналіз даних, представлених на рис. 6.1, показав, що у флуктуаційній області ($\Delta T = 0,1$ К) зафіксовано дві різні області позитивної дисперсії – збільшення швидкості звуку при зменшенні довжини акустичної хвилі, одна з яких зникає при переході у гідродинамічну область.

В останні десятиріччя у численних наукових дослідженнях при розгляді термодинамічних та динамічних властивостей рідин користуються теорією Френкеля [400], який першим запропонував розглядати рідину як майже гармонічну коливну систему з рідкими стрибками молекул [458,467–469]. Деякі взагалі пропонують для детального аналізу особливостей розчинів з критичними параметрами розглядати тільки їхні динамічні, а не термодинамічні характеристики [234,470]. Часто, аналізуючи особливості поведінки швидкості поширення звуку у різних термодинамічних напрямках поряд з терміном «лінія Відома» вживають «лінія Френкеля» чи динамічна лінія – лінія, яка відділяє твердоподібну жорстку рідину від квазігазового м'якого флюїду за високих тисків [471].

Відомо [219–221], що при поширенні акустичної хвилі через пружне середовище, що описується системою рівнянь (5.1), (5.2), буде порушуватися рівновага, яка з часом відновиться. Тобто, при поширенні звукової хвилі через гомогенну бінарну суміш спостерігаються флуктуації густини $\delta\rho$, що призводить до флуктуацій тиску δP . Процес адіабатичного поширення звукової хвилі у рідинних системах супроводжується часовими та

просторовими змінами миттєвого тиску, амплітуда якого зменшується за відомим експоненціальним законом:

$$P(r, \omega, t) = P_0 \cdot e^{-\alpha x} \cdot e^{-i(\omega t - kr)}, \quad (6.1)$$

де $P=P_0$, за умови ($x=0, t=0$); $c = f \cdot \lambda$ – фазова швидкість звуку; $\omega=2\pi f$, λ – циклічна частота та довжина звукової хвилі, відповідно; α – коефіцієнт поглинання звуку, $\omega^2 = c_s^2 k^2$. Швидкість звуку пов’язана з адіабатичною стисливістю за допомогою відомого співвідношення [219–221]:

$$c_s = \sqrt{\frac{\beta_s}{\rho}}. \quad (6.2)$$

Враховуючи вираз для адіабатичної стисливості [219–221]:

$$\beta_s = \rho \left(\frac{\delta P}{\delta \rho} \right)_s, \quad (6.3)$$

отримуємо вираз для адіабатичної швидкості поширення звуку у конденсованих середовищах як:

$$c_s = \sqrt{\left(\frac{\delta P}{\delta \rho} \right)_s} = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\delta P}{\delta \rho} \right)_T}. \quad (6.4)$$

Швидкість поширення звуку c_s поблизу критичної температури розшарування може бути виражена формулою [227]:

$$c_s^{-2} = c_s^2 + \sum_n \frac{A_n}{1 - i\omega\tau_n}, \quad (6.5)$$

у рівняння (6.5):

$$\begin{aligned}
\operatorname{Im}c_s^{-2} &= -\sum_n \frac{|A_n|\omega\tau_n}{1+\omega^2\tau_n^2}, \\
(k_1 + ik_2)^2 &= k_2 = \frac{\omega^2}{c_s^{-2}} = \frac{\omega^2}{\operatorname{Re}c_s^{-2} + i\operatorname{Im}c_s^{-2}}, \\
&\frac{\omega^2(\operatorname{Re}c_s^{-2} - i\operatorname{Im}c_s^{-2})}{(\operatorname{Re}c_s^{-2})^2 + (\operatorname{Im}c_s^{-2})^2}, \\
k_1^2 &\cong \frac{\omega^2}{\operatorname{Re}c_s^{-2}}, \\
\text{декремент } \alpha = k_2 &\cong -\frac{\omega^2\operatorname{Im}c_s^{-2}}{2k_1(\operatorname{Re}c_s^{-2})^2}: \\
&\cong -\frac{\omega}{2c_s^{-2}} \frac{\operatorname{Im}c_s^{-2}}{\operatorname{Re}c_s^{-2}}. \tag{6.6}
\end{aligned}$$

Тоді, у межах пропонованої моделі, отриманої у теорії релаксуючої теплоємності [155,166,167,174,225,227], остаточно, для адіабатичної швидкості поширення звуку маємо:

$$\begin{aligned}
c_s^{-2} &= \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_s = -\left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_\rho \left. \frac{\partial S}{\partial \rho} \right|_P \\
&= -\frac{\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_\rho}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_\rho} \left. \frac{\partial S}{\partial \rho} \right|_P \\
&= \rho^2 T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho^2 / C_V. \tag{6.7}
\end{aligned}$$

Як бачимо, молекулярна інтерпретація термодинамічних величин, які є другими похідними потенціалів Гіббса-Гельмгольца, дуже складна, навіть для індивідуальних рідин не кажучи вже про бінарні розчини з критичною

температурою розшарування. Тому для аналізу експериментальних даних швидкості поширення звуку будемо використовувати наближенні вирази, отримані у динамічній теорії критичних явищ [174,212,226,262], наведені вище.

6.2. Аналіз аномалій швидкості поширення звуку молекулярних бінарних розчинів уздовж різних термодинамічних напрямків

Зважаючи на те, що дотепер строга інтерпретація даних про адіабатичну стисливість молекулярних бінарних розчинів на атомістичному рівні неможлива обмежимося порівняльною інтерпретацією експериментальних даних, отриманих для різних молекулярних бінарних розчинів в околі їхніх різних особливих точок уздовж термодинамічних напрямків: межі поділу фаз, критичної ізотерми та ізоконцентрати.

Наявність широкого масиву експериментальних залежностей швидкості поширення звуку від частоти для різних температур та концентрацій дозволи побудувати частотні залежності для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів. Так, на рис. 6.2 наведено частотні залежності уздовж критичної ізоконцентрати для розчину н-пентанол-нітрометан для різних областей: флуктуаційної, кросоверної та гідродинамічної.

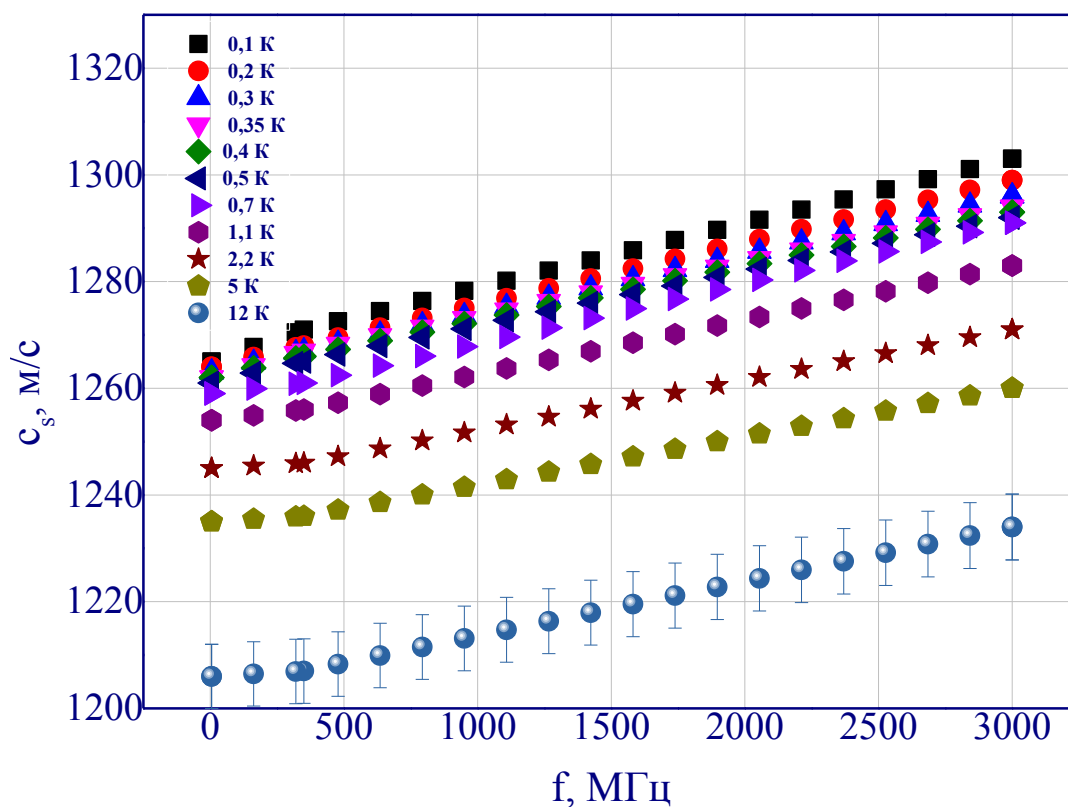


Рис. 6.2 Частотна залежність швидкості поширення звуку в розчині *n*-пентанол-нітромаєтан з критичною концентрацією $x_{кр}=0,615$ мольних часток *n*-пентанолу за різних температур

Як бачимо, запропоновані частотні залежності можна умовно розділити на дві області: низькочастотну ($f \leq 350$ МГц) – бездисперсну, та високочастотну – з дисперсією. Причому, збільшення температури, тобто перехід у гідродинамічну область призводить до того, що незначна дисперсія спостерігається уже для усього досліджуваного діапазону частот. Під високочастотною швидкістю звуку в околі критичної точки розшарування розуміємо швидкість звуку для частот набагато більших оберненого часу релаксації флуктуацій концентрацій ($\omega\tau_{фл} \ll 1$).

На рис. 6.3 наведено частотні залежності вздовж критичної ізотерми $\Delta T = 0,1$ К для молекулярного бінарного розчину нітробензол-гексан.

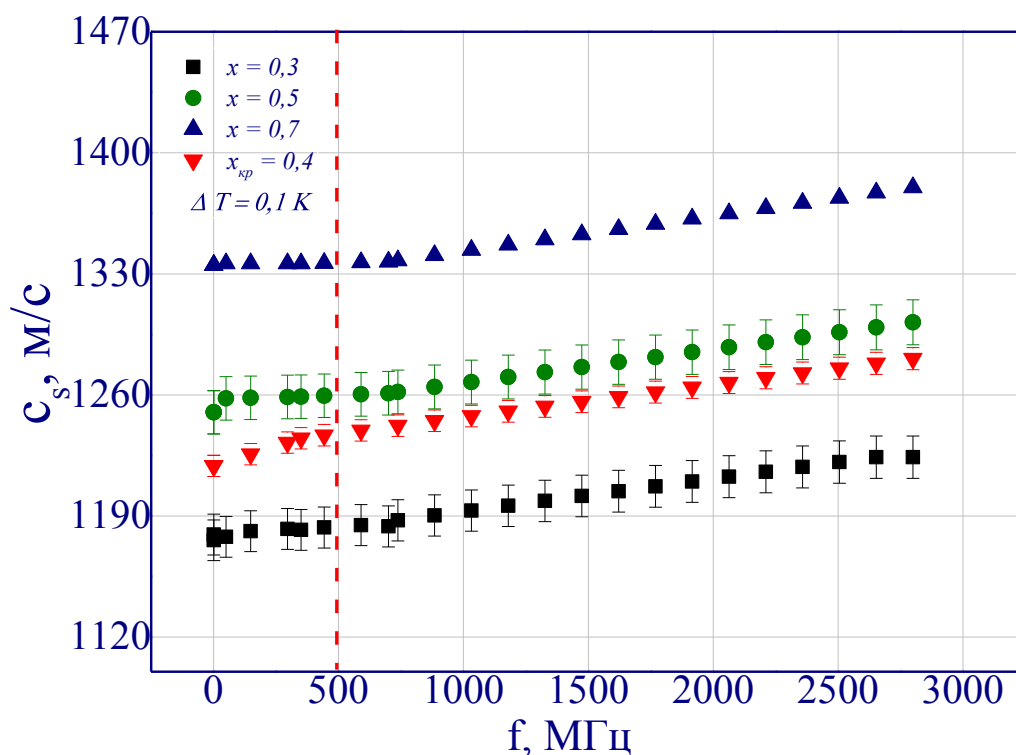


Рис. 6.3. Частотна залежність швидкості поширення звуку у розчині нітробензол-н-гексан з різними концентраціями нітробензолу: $x=0,300$ – \square ; $x_{кр}=0,401$ – ∇ ; $x=0,505$ – \circ ; $x=0,703$ – Δ вздовж ізотерми $\Delta T=0,1$ К

Як бачимо, тенденція, наведена на рис. 6.2 повторюється, оскільки вже вздовж критичної ізотерми для іншого бінарного розчину, бачимо дві області, розділені прямою лінією (рис. 6.3): низькочастотну ($f \leq 500$ МГц) – бездисперсну, та високочастотну – з дисперсією. Для першої області, бездисперсної, у всьому дослідженому інтервалі частот у межах похибки експерименту $\delta_c \approx (3 \div 4)\%$ не виявлена аномальна дисперсія швидкості звуку та було зафіксовано незначну нелінійну залежність швидкості поширення звуку від частоти.

Цікаво, що для усього частотного діапазону відхід від критичної температури чи концентрації не позначився нетиповими, аномальними залежностями. Справді, ретельний аналіз частотних залежностей вздовж як критичної ізоконцентрати так і ізоконцентрат показав, що збільшення температури призводить до збільшення величини швидкості звуку та позитивної дисперсії. Водночас, аналіз частотних залежностей вздовж

ізотерм показує, що збільшення концентрації незмінно призводить до збільшення абсолютних значень швидкості звуку.

Зокрема, ретельний аналіз залежностей уздовж критичної ізотерми та ізоконцентрати показує, що для обох умовних областей (низькочастотної та високочастотної) є характерна позитивна дисперсія, але з різними показниками степеневі залежності.

Зміна швидкості звуку з концентрацією може бути пов'язана із зміною густини та адіабатичної стисливості, що описується співвідношенням $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)$ [219–221]:

$$\frac{dc_s}{dx} = -\frac{c}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \beta_s}{\partial x} \right).$$

Похідні $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)$ і $\left(\frac{\partial \beta_s}{\partial x}\right)$ протилежні за знаком, причому похідна $\left(\frac{\partial \beta_s}{\partial x}\right)$ від'ємна і за абсолютною величиною більша за похідну $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)$. Таким чином, швидкість звуку, як правило, збільшується з ростом концентрації, що спостерігаємо в області концентрацій більших за критичну $x > x_{кр}$. Проте в деяких випадках величини доданків такі, що швидкість звуку зменшується або проходить через мінімум, як показано на рис. 6.4 для молекулярного бінарного розчину нітробензол-гексан.

На рис. 6.4 представлені експериментальні дані швидкості поширення звуку для двох частот: $f_1 = 5$ МГц; $f_2 = 2800$ МГц за різної близькості до критичної точки розшарування.

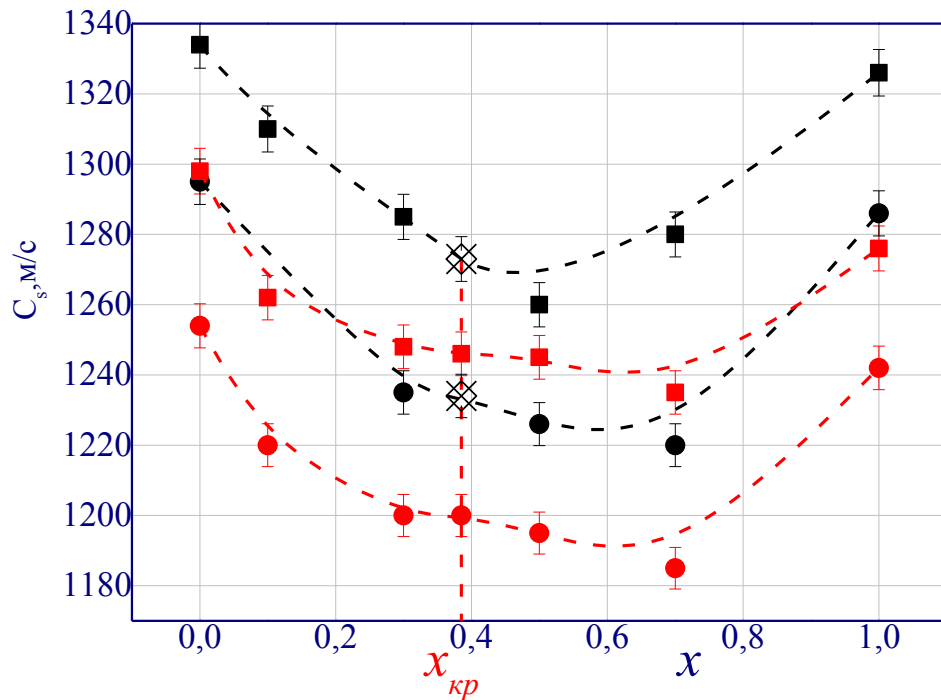


Рис. 6.4. Залежність швидкості поширення звуку в розчині н–пентанол–нітрометан від концентрації за різних температур та частот

На цьому рисунку червоним кольором зображено експериментальні дані, що відповідають частоті $f=5$ МГц, а чорним – $f=2800$ МГц; форма відповідно визначає ізотерми: квадрати – $\Delta T=0,1$ К, а кола – $\Delta T=12$ К.

Аналіз даних наведених на рис. 6.4 свідчить, що для усіх частот та температур концентраційна залежність швидкості поширення звуку проходить через мінімум. Характерною особливістю проаналізованих даних є відмінність концентрації на яку припадає мінімум швидкості поширення звуку від критичної концентрації (див. рис. 6.4), як для флуктуаційної області ($T=0,1$ К), так і для гідродинамічної – $\Delta T=12$ К. Такі особливості є характерними для структурного фазового переходу рідина–рідина, про що йтиметься у наступному розділі дисертаційної роботи. Окрім того, всупереч теорії [174,212,226,262], швидкість поширення звуку досліджуваних молекулярних бінарних розчинів, зростає при наближенні до особливої точки бінарних розчинів з критичною температурою розшарування. Аналіз різних даних швидкості поширення звуку, отриманих як імпульсно-фазовими так і новими методами вимірювання [231] показує, що залежності швидкості

поширення звуку на різних частотах в околі особливих точок бінарних розчинів є різними, що однозначно дозволяє зробити висновок про неможливість використання швидкості поширення звуку як термодинамічної характеристики узагальнених критичних явищ.

6.3. Час релаксації флуктуацій концентрацій, визначений за температурними залежностями швидкості поширення звуку в кросоверній області

У теорії динамічного скейлінгу [3,38,177,179,245,472] зміна часу життя флуктуацій концентрацій при наближенні до критичної точки по температурі, де $t = (T - T_{кр}) / T_{кр}$, $T_{кр}$ – критична температура розшарування, задається відомою формулою (1.8). У цій формулі τ_0 – амплітуда температурної залежності часу релаксації флуктуацій концентрацій, $Z_\eta = d + \chi_\eta = 3,065$ – динамічний критичний показник, який визначається розмірністю простору d та показником температурної залежності динамічної в'язкості $\chi_\eta = 0,065$ [84]; ν – критичний показник температурної залежності радіуса кореляції R_{cl} (1.7).

З рівнянь (1.6)–(1.8) отримуємо вираз для знаходження амплітуди τ_0 температурної залежності часу релаксації флуктуацій концентрацій

$$\tau_0 = \frac{3\pi\eta_0 R_{10}^3}{k_B T}, \quad (6.8)$$

де R_{01} – амплітуда температурної залежності радіуса кореляції флуктуацій концентрацій; η_0 – амплітудне значення температурної залежності величини динамічної в'язкості (1.23).

За формулою (6.8) може бути розрахована амплітуда температурної залежності часу релаксації флуктуацій поблизу критичної точки розшарування. Використовуючи вираз τ_0 (6.8) було знайдено числове значення для амплітудного значення температурної залежності часу життя флуктуацій концентрацій, яке для розчину н-пентанол-нітрометан становить

$\tau_0=0,56 \cdot 10^{-11}$ с, що узгоджується з літературними даними [166,167,216,227,355]. При цьому були використані величини амплітудного значення радіуса кореляції R_{01} та η_0 , отримані з реологічного експерименту. Проведені розрахунки дозволяють зробити обґрунтований висновок, що $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с для усіх досліджуваних молекулярних бінарних розчинів з критичною температурою розшарування (табл.2.2).

Амплітудне значення температурної залежності часу релаксації флуктуацій концентрацій τ_0 може бути визначено експериментально за допомогою акустичної спектроскопії. Для цього було проведено дослідження частотної та температурної залежності швидкості поширення звуку в розчині н-пентанол-нітрометан та нітробензол-гексан в інтервалі частот (5 - 2800) МГц та інтервалі температур $\Delta T=30$ К для розчинів з різною концентрацією в інтервалі (0,1÷0,9) мольних часток першого з компонентів досліджуваних розчинів, включно з розчином із критичною концентрацією, яка для н-пентанолу-нітрометану становить $x_{кр}=0,385$, а для нітробензол-гексан – $x_{кр}=0,401$.

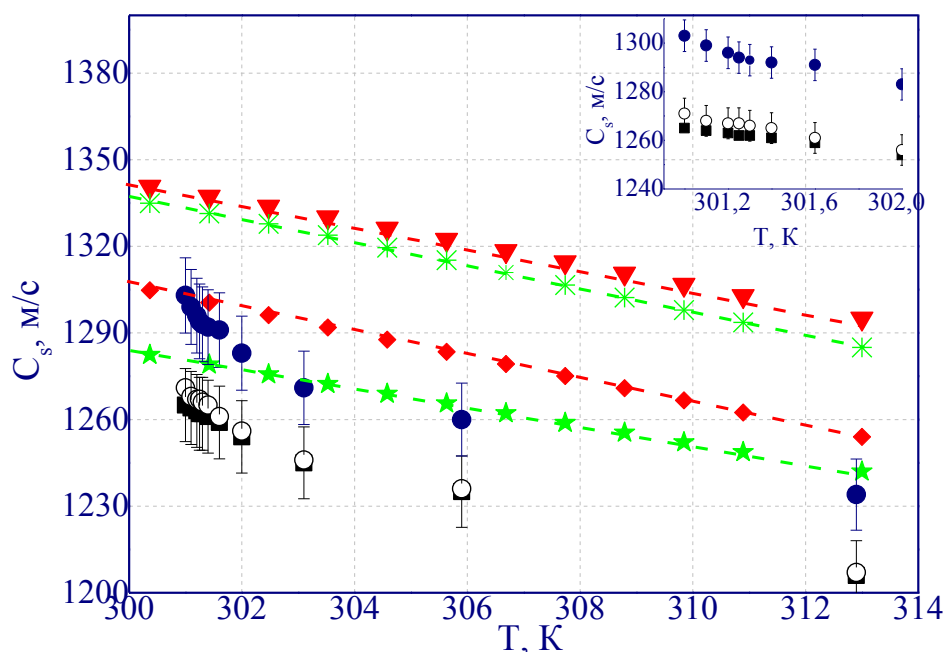


Рис. 6.5. Температурна залежність швидкості поширення звуку у розчині н-пентанол-нітрометан з концентрацією $x_{кр}=0,385$ для частот: $f_1 = 5$ МГц - \circ ; $f_2 = 350$ МГц - \bullet ; $f_3 = 2800$ МГц - \bullet ; також температурні залежності швидкості поширення звуку в компонентах розчину: в пентанолі

(зелений колір) при частотах $f_1 = 5$ МГц - ☆; $f_3 = 2800$ МГц - * та в нітрометан (червоний) при частотах: $f_1 = 5$ МГц - ◇; $f_3 = 2800$ МГц - ▽

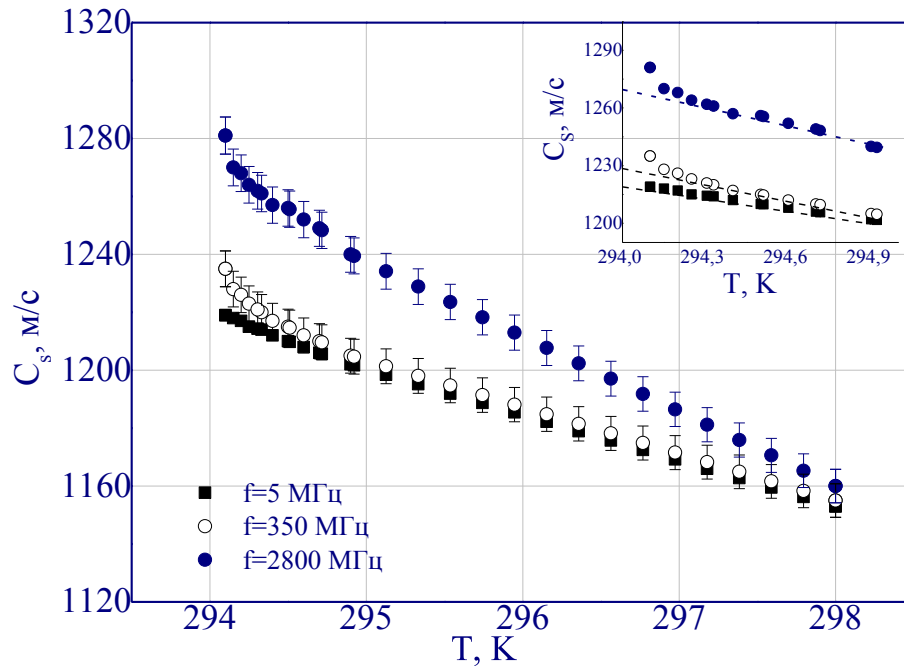


Рис. 6.6. Температурна залежність швидкості поширення звуку у розчині нітробензол-гексан з концентрацією $x_{кр} = 0,401$ для частот: $f_1 = 5$ МГц - •; $f_2 = 350$ МГц - ○; $f_3 = 2800$ МГц - ● [89]

Як показує аналіз даних, наведених на рис. 6.5 та рис. 6.6, характер поведінки температурних залежностей для обох досліджуваних розчинів майже однаковий та відрізняється від очікуваних прогнозів динамічної теорії критичних явищ. Вочевидь, як свідчить аналіз даних наведених на рис. 6.5, температурні залежності відрізняються від даних для індивідуальних компонент розчинів. У широкому температурному діапазоні швидкість звуку зменшується зі збільшенням температури майже за лінійним законом як для індивідуальних компонент, так і для бінарних розчинів. Помітне відхилення від лінійного закону спостерігаємо у флуктуаційній області температур, безпосередньо в околі критичної температури розшарування, де лінійне зростання відбувається за степеневим законом.

На рис. 6.5, 6.6 представлені експериментальні дані температурної залежності швидкості поширення звуку в розчинах на трьох частотах: $f_1 = 5$ МГц; $f_2 = 150$ МГц; $f_3 = 2800$ МГц. Як бачимо, для частоти $f_1 = 5$ МГц

швидкість звуку в обох досліджуваних розчинах із критичною концентрацією при збільшенні температури зменшується майже лінійно. На відміну від цього при частоті $f_2=150$ МГц у тих же розчинах при наближенні до критичної температури розшарування спостерігається відхилення від вказаної лінійної залежності. Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить про збільшення спостереженого відхилення від вказаної лінійної температурної залежності при збільшенні частоти. Так, при частоті $f_3=2800$ МГц у проведеному експерименті зафіксовано максимальне відхилення від такої лінійної залежності (див. рис. 6.5, 6.6).

Зазначмо, що лінійна залежність $c_s=c_s(T)$ для певної частоти свідчить про те, що за такої частоти швидкість поширення звуку у досліджуваному розчині «не відчуває» наближення його до критичного стану, тобто відповідно до теорії динамічного скейлінгу $\omega\tau_0 \ll 1$. Іншими словами, отримана лінійна залежність $c_s=c_s(T)$ підтверджує, що у дослідженій області параметрів ω - T - X працює теорія середнього поля. Відхилення від прямолінійної залежності $c_s=c_s(T)$, яке спостерігається при $f_2=1000$ МГц свідчить про перехід умов проведення експерименту у кросоверну область, де $\omega\tau_{\text{ФЛ}} \sim 1$. Суттєве відхилення від вказаної лінійної залежності при підході до критичної температури в нашому експерименті спостерігається на частоті $f_3=2800$ МГц, що свідчить про те, що умови експерименту відповідають флуктуаційній області теорії динамічного скейлінгу.

Такий аналіз температурної залежності швидкості поширення звуку дозволяє оцінити значення амплітуди часу життя флуктуацій концентрацій у досліджуваних молекулярних бінарних розчинах н-пентанол-нітрометан та нітробензол-гексан при підході до критичної точки розшарування на відстань 0,1 К. За нашими оцінками амплітудне значення часу релаксації флуктуацій концентрацій у молекулярних бінарних розчинах н-пентанол-нітрометан та нітробензол-гексан вище критичної точки розшарування, оцінюємо згідно співвідношення $\omega\tau_0 \approx 1$, і становить $\tau_0 \approx 10^{-11}$ с.

Висновки до розділу 6

У процесі проведення експериментальних досліджень розв'язано поставлені завдання і підтверджено основні положення запропонованої гіпотези, а саме:

1. Показано, що згідно з теорією динамічного скейлінгу результати дослідження швидкості поширення звуку слід аналізувати окремо у трьох граничних динамічних областях: $\omega\tau_{фл} \ll 1$; $\omega\tau_{фл} \gg 1$; $\omega\tau_{фл} \sim 1$, флуктуаційна природа у яких є, відповідно, незначною (гідродинамічна), суттєвою (флуктуаційна) чи перехідною (кросоверна) [88-90].
2. Аналіз температурних залежностей швидкості поширення звуку дозволив оцінити час життя та амплітудне значення температурної залежності флуктуацій концентрацій у досліджуваних розчинах при підході до критичної точки розшарування з боку гомогенного стану: $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с [89].
3. Проведений всебічний аналіз поведінки швидкості поширення звуку у різних термодинамічних напрямках та зафіксовані аномалії, неуніверсального характеру дозволяють стверджувати, що швидкість поширення звуку не може бути використана як загальна термодинамічна характеристика універсальних критичних явищ у всьому мегагерцевому діапазоні частот (2,5÷2800) МГц.

РОЗДІЛ 7. ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ 1,2-ПРОПІЛОВИХ СПИРТІВ В ОКОЛІ ЇХНІХ ОСОБЛИВИХ ТОЧОК

Детальному аналізу аномалій динамічної в'язкості, швидкості поширення та коефіцієнта поглинання звуку у водних розчинів 1,2-пропілових спиртів цілковито присвячено цей розділ дисертаційної роботи. Проведений всебічний аналіз дозволив не лише знайти концентрацію та температури особливої точки, але й виокремити особливості притаманні виключно структурним фазовим переходам, не притаманним неперервним фазовим переходам, що спостерігаються у бінарних розчинах з критичною температурою розшарування. Побудовано тривимірні поверхні усіх досліджуваних динамічних властивостей, що дозволило виокремити характерні ознаки структурних перетворень, тобто наближення бінарних розчинів до їхніх особливих точок.

Що є ключовою відмінністю кластерів [285] в околі особливої точки водних розчинів спиртів та флуктуацій в околі КТР? Чи є взагалі щось спільне між цими двома особливими точками? Причини зафіксованих аномалій нині лишаються дискусійним питанням оскільки розрахунки розмірів зафіксованих за однакових умов неоднорідностей суттєво різняться: від ~ 10 нм [473,474] до ~ 100 нм [475], [476]. Засвідчено, що питання розмірів зафіксованих неоднорідностей важливі, оскільки на сьогодні є ще дискусійним. Так, Анісімов з колегами [422,477], на прикладі водного бінарного розчину ЗМП-Д₂О, наводять розрахунки розмірів неоднорідностей ~ 100 нм, автори ж деяких робіт стверджують про порядки 100 мкм [478,479]. Ймовірно мова йде про мезомасштабні неоднорідності різної природи?

Якщо гравітаційне поле суттєво впливає на властивості розчинів в околі їхніх особливих точок [475], то, можливо, утворені кластери все ж носять флуктуаційну природу? Чи справджуються твердження деяких дослідників,

щодо «тривалості» утворень, які за твердженнями авторів праці [422] можуть існувати у різних гомогенних середовищах близько року.

Численні дискусії присвячено навіть визначенню термодинамічної відповідності, згідно класифікації Еренфеста: фазовий перехід першого роду, як твердять дослідники [480–482], чи все ж неперервний фазовий перехід [301] для якого не зафіксовано аномалії густини?

Інструментом, який допоможе відповісти на ці і, не лише, питання є акустичні та реологічні методи дослідження, які дозволять встановити та проаналізувати аномалії динамічних властивостей для водних розчинів 1,2-пропілових спиртів та, найголовніше, порівняти отримані результати з наведеними вище для бінарних розчинів з критичною температурою розшарування.

7.1. Аналіз аномальної поведінки динамічної в'язкості водних розчинів 1,2-пропілових спиртів поблизу їхніх особливих точок

Водні розчини 1,2-пропілових спиртів виявляють багато цікавих аномалій, як негативного надлишкового часткового молярного об'єму n -пропанолів, так і надлишкових коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку, динамічної в'язкості. На жаль, на сьогодні, не лише питання причин зафіксованих аномалій часто є суперечливим, але, як зазначено вище, деякі питання взагалі не мають відповідей, що безперечно зумовлює актуальність повних всебічних наукових досліджень властивостей таких систем.

На першому етапі пропонованого дослідження проаналізуємо поведінку динамічної в'язкості водних розчинів 1,2-пропілових спиртів у різних термодинамічних напрямках та визначимося з методом, придатним для аналізу зафіксованих аномалій пам'ятаючи, що для води в'язкість є складною функцією її термодинамічних параметрів [483]. Особливу увагу було сконцентровано на детальному аналізі аномальних залежностей

розбавлених водних розчинів спиртів з концентраціями ($x = 0,03 \div 0,30$) мольних часток 1,2-пропілових спиртів.

Всебічний аналіз отриманих концентраційних та температурних залежностей динамічної в'язкості водних розчинів 1,2-пропілових спиртів показав, що для аналізу аномальних залежностей достатньо скористатися класичною формулою, що дає можливість розрахувати енергію активації в'язкої течії, як і для води [484], співвідношенням типу Стокса-Ейнштейна [416]. Водні розчини спиртів інтенсивно вивчаються, як було зазначено вище, у зв'язку з тим, що вони є одним з найбільш важливих модельних систем для фундаментального з'ясування гідрофобного ефекту, і, таким чином, для розуміння фізичної природи фазового переходу рідина-рідина [297,304,480–482,485]. Переважна більшість цих досліджень просвечено розбавленим розчинам [313,323,326,327,485–489], оскільки саме у таких розчинах, при незначних концентраціях спирту $\sim (0,03 \div 0,08)$ зафіксовано максимальну гідрофобність. Проте важливо дослідити і концентрації з більшим вмістом спиртів, для яких також було зафіксовано деякі аномальні властивості.

Як правило, для інтерпретації температурної залежності коефіцієнта динамічної в'язкості рідин застосовується теорія Френкеля-Ейрінга [400]. Проте, ця теорія має ряд недоліків, тому результат наших пошуків ефективної формули для аналізу температурних залежностей динамічної в'язкості з різними концентраціями показав ефективність використання емпіричної формули запропонованою авторами праці [416]:

$$\eta_s = \chi^{-1} \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = A \exp\frac{B}{T}, \quad (7.1)$$

де χ - трансмісійний коефіцієнт; h - стала Планка; N_A - число Авогадро; V - мольний об'єм; ΔG_η^\ddagger - вільна ентальпія активації в'язкої течії.

Отримані експериментальні дані концентраційної та температурної залежності в'язкості вздовж ізотерм та ізоконцентрат показано на рис. 7.2, 7.3. Проведені дослідження у широкому температурному та концентраційному діапазоні дозволили зафіксувати аномальні властивості досліджуваних водних розчинів в області концентрацій $x_{\max 1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$.

Аналіз даних, наведених на рис. 7.1, 7.2, показує, що залежності коефіцієнта динамічної в'язкості уздовж ізотерм носять немонотонний характер і проходять через максимум за концентрації 1,2-пропіловий спирт $x_{\max 1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$. Справді, проведені дослідження поведінки динамічної в'язкості водних розчинів 1,2-пропілових спиртів у всьому широкому концентраційному діапазоні дозволили зафіксувати аномалії кінематичних величин для різних концентрацій досліджуваних розчинів спиртів.

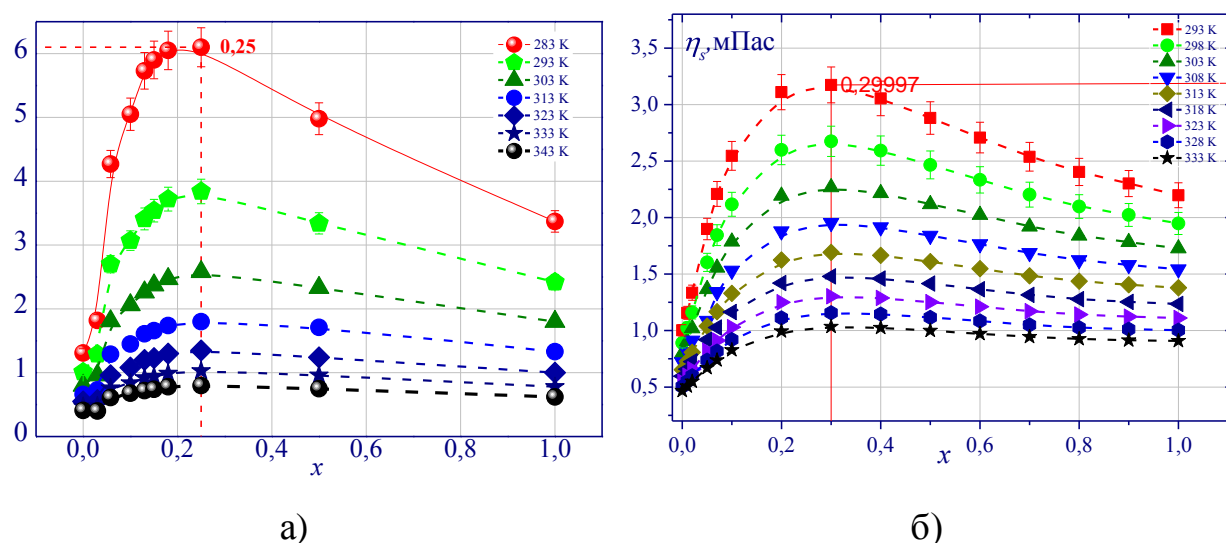
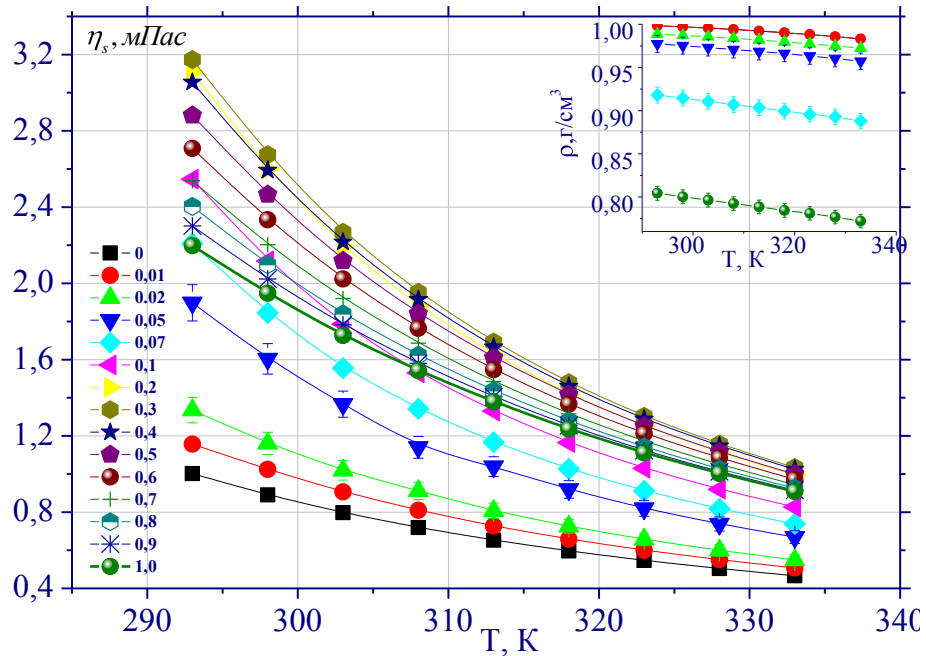


Рис. 7.1. Залежності динамічної в'язкості від концентрації вздовж ізотерм для бінарних водних розчинів: а) 2-пропанолу, б) 1-пропанолу

Аналіз залежностей, представлених на рис. 7.2, показує, що для усіх досліджуваних розчинів спостерігається асиметрія відносно максимального значення концентрації $x_{\max 1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$, та, природньо, зі збільшенням температури величина зафіксованого максимуму зменшується. Зокрема, для

бінарного розчину 2-пропанол зафіксовано більше значення за однакових відповідних умов.

На відміну від аномальної температурної залежності в'язкості бінарних розчинів поблизу КТР, температурні залежності водних розчинів спиртів, представлені на рис. 7.2, 7.3, адекватно описуються експоненціальною залежністю Френкеля-Ейрінга (7.1) [400] вздовж усіх ізоконцентрат, включно з концентрацією за якої зафіксовано максимальне значення в'язкості $x_{\max 1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$.



a

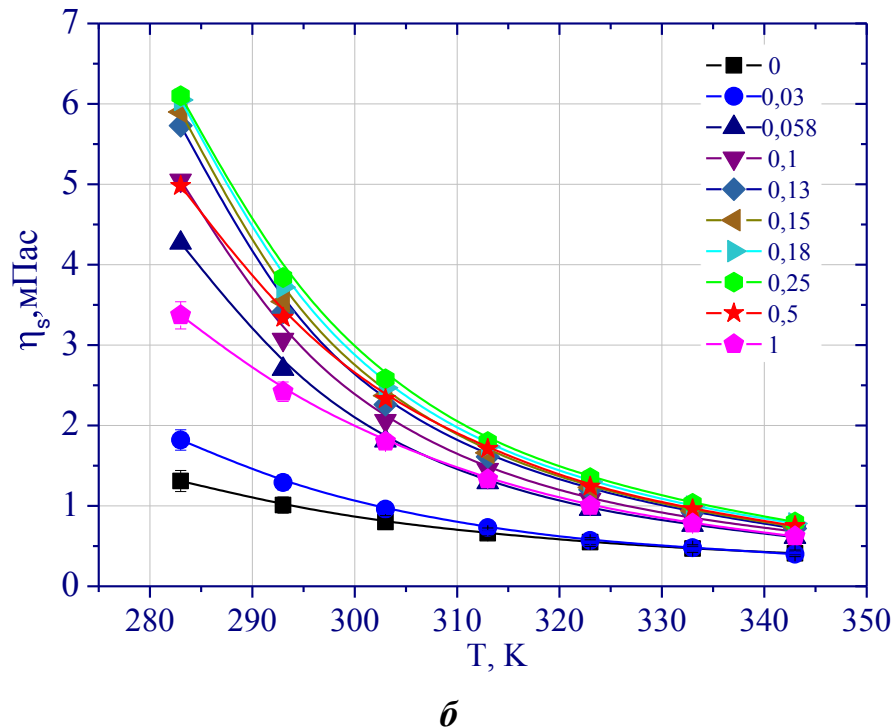


Рис. 7.2. Температурна залежність динамічної в'язкості водних розчинів спиртів уздовж ізоконцентрат, включно з ізоконцентратом поблизу особливої точки: а) водного розчину 1-пропанол, б) водного розчину 2-пропанол

На вкладці, рис. 7.2 а, наведено лінійні температурні залежності густини водного розчину 1-пропанол. Для інших розчинів температурні залежності густини є типовими наведеним на рис. 7.2 а

Очевидно, ретельний аналіз даних, показує, що не зважаючи на різну молекулярну структуру спиртів, досліджувані розчини демонструють типові універсальні концентраційні та температурні залежності. Які пов'язані з наявністю у водних розчинах особливих точок [338,480,481] в околі яких у розчинах утворюються структури флуктуаційної природи [331,333,339,490,491]. Різна поведінка «флуктуацій» при зміні концентрації водних розчинів спиртів призводить до експериментально зафіксованої асиметрії, різних досліджуваних властивостей включно з коефіцієнтом динамічної в'язкості.

На рис. 7.3 наведено температурні залежності експериментально отриманих даних для концентрації за якої спостерігалися максимальні

аномальні значення динамічної в'язкості $x_{\max 1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$. Криві розраховані за формулою (7.1). Як бачимо (рис. 7.3), найменше значення в'язкості було зафіксовано для водного розчину 1-пропанол.

Зазначимо, що на відміну від бінарних розчинів з критичною концентрацією, для яких динамічна в'язкість описується двома складовими уздовж різних термодинамічних напрямків (3.1)-(3.4), для аналізу аномальної поведінки динамічної в'язкості водних розчинів спиртів уздовж ізоконцентрат, в околі особливої точки, достатньо скористатися відомою експоненціальною залежністю (7.1) [91,93].

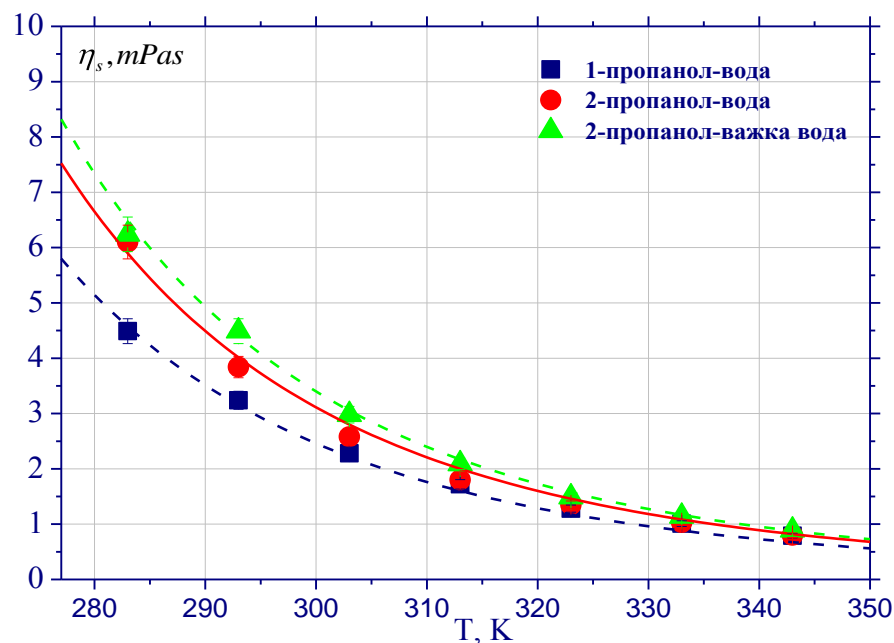


Рис. 7.3. Температурні залежності деяких досліджуваних водних бінарних розчинів n-пропілових спиртів

Тобто, для аналізу температурних та концентраційних залежностей динамічної в'язкості при спостережуваних структурних фазових переходах рідина-рідина у гомогенних водних розчинах спиртів можна використовувати ФТФП, винятково в околі точки фазового переходу рідина-пара. Зокрема, для бінарних водних розчинів аліфатичних спиртів, як це роблять деякі дослідники [491–494], використовуючи формули розроблені для переходу рідина-пара для індивідуальних рідин.

7.2. Ефективний коефіцієнт поглинання звуку водних розчинів 1,2-пропілових спиртів уздовж різних термодинамічних напрямків

Всебічний аналіз аномальних залежностей ефективного коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізоконцентрат та ізотерм дозволив визначити концентрацію та температуру особливої точки для усіх досліджуваних водних розчинів. Слід зазначити, що наші результати корелюють з експериментальними даними інших авторів, які проводили аналогічні акустичні дослідження для інших водних бінарних розчинах і в іншому діапазоні частот (див [495,496] і посилання в них).

Досліджувані складні релаксаційні процеси у легкій та важкій воді [283,294,497] та проведений авторами [342] аналіз акустичних спектрів як для легкої, так і важкої води показав, що порядки часів акустичної релаксації у H_2O та D_2O збігаються та становлять $\tau_{pi} \sim 10^{-12}$ с. Як бачимо, виявлені ж релаксаційні процеси розриву і утворення міжмолекулярних зв'язків ($\tau_i \sim 10^{-6} \div 10^{-10}$ с) у водних розчинах 1,2-пропілових спиртів значно більші, ніж у воді.

Позаяк, коефіцієнт теплового розширення для води приблизно дорівнює нулю, так як нормальне розширення, викликане підвищенням температури, компенсується переходом від рихлої (гексагональної структури) до більш густої структури [462,468,498,499]. При додаванні у воду спирту утворюються мікрогетерогенні структури і коефіцієнт теплового розширення Θ збільшується з концентрацією спирту до значення, характерного для більш нормальної рідини. Якщо припустити, що коефіцієнт зміни ентальпії процесу ΔH , перевищує вплив зміни об'єму ΔV (або $\nu\Theta\Delta H > C_p\Delta V$), то максимальне поглинання на довжину хвилі пропорційне $\frac{C_p}{C_v} - 1$, чи Θ^2 , і не дивно, що концентрація максимального коефіцієнта поглинання звуку на довжину хвилі завжди вища, ніж концентрація, за якої спостерігається максимум швидкості звуку. Це пояснення узгоджується із

експериментальними результатами і означає, що релаксаційна сила (b_i) визначається зміною ентальпії, тобто енергією водневих зв'язків, а не зміною мольного об'єму V [342].

Руйнування структури води, що проявляється у наявності максимуму коефіцієнта поглинання звуку досягає максимуму. Іншими словами, при концентраціях спирту менше, ніж 0.06 мольних часток спирту основний вклад у поглинання звуку вносять об'ємні ефекти $(C_p \Delta V > V \Theta \Delta H)$, а при концентраціях спирту $x \geq 0.06$ м.д. основний вклад вносять теплові ефекти. Одними із найбільш ймовірних механізмів спостережуваних високочастотних релаксаційних процесів є взаємодія між мікронеоднорідними з'єднаннями. Рушійною силою агрегованих мікронеоднорідностей є намагання дисперсної системи зменшити свою поверхневу енергію Гіббса і перейти до більш стійкого стану. У розглядуваному випадку основною причиною зниження поверхневої енергії системи є зменшення енергії поверхні мікронеоднорідностей за рахунок виникнення контактів між ними.

На рис. 7.4 зображено отримані тривимірні поверхні ефективного коефіцієнта поглинання звуку для водного розчину 2-пропілового спирту за різних температур $T=283$ К та $T=343$ К, ґрунтовний аналіз яких дозволив проаналізувати особливості поведінки коефіцієнта поглинання звуку у різних термодинамічних напрямках.

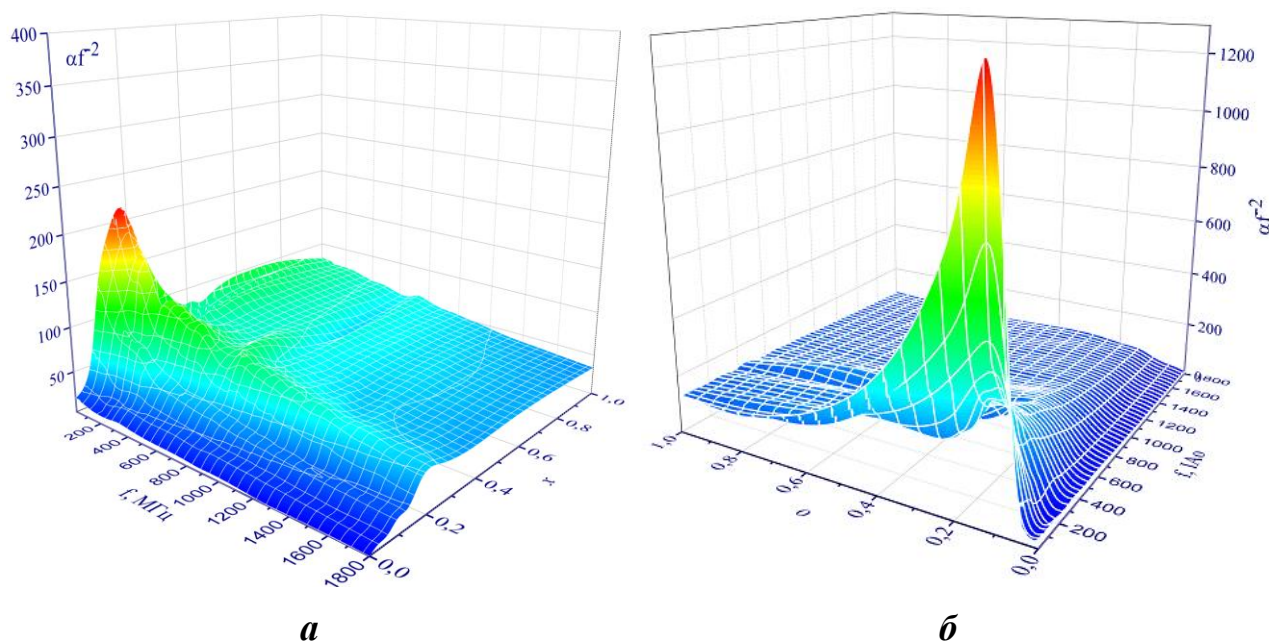


Рис. 7.4. Тривимірні поверхні коефіцієнта поглинання звуку бінарного водного розчину 2-пропілового спирту, як функція концентрації спирту та частоти за температури: а – $T=343\text{ K}$, б – $T=283\text{ K}$ [93]

Навіть візуально, отримані залежності для коефіцієнта поглинання звуку розчинів в околі фазового переходу рідина-рідина не схожі з поверхнями, отриманими для бінарних розчинів з критичною температурою розшарування, див. рис. 5.2, 5.3 та рис. 7.4.

Справді, порівняльний аналіз отриманих поверхонь (рис. 5.2, 5.3 та рис. 7.4) також демонструє пік ефективного коефіцієнта поглинання звуку за обох температур. Причому пік збільшується зі зниженням температури та для усіх досліджуваних температур, в області низьких частот, був зафіксований для концентрації $x_{\text{max}2}(\alpha) = (0,13 \pm 0,05)$ мольних часток 2-пропілового спирту. Причому, збільшення частоти призводить до неминучого зменшення ефективного коефіцієнта поглинання для усіх досліджуваних температур. Далі спробуємо з'ясувати чи справджується точка зору багатьох дослідників переходу рідина-рідина щодо «флуктуаційної» природи зазначених аномалій.

Виявлені аномалії коефіцієнта поглинання звуку водних розчинів спиртів потребують окремого детального аналізу.

На рис. 7.5, 7.6 наведено експериментально отримані концентраційні залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку для водних розчинів

1,2-пропілових спиртів за різних частот $f=10$ МГц – синього кольору, $f=1800$ МГц – червоного кольору. Аналіз наведених даних вочевидь свідчить про аномальне послаблення звуку при підході до його особливої точки. Причому, характер зафіксованих аномалій змінюється при зміні частоти, але ці зміни є іншими ніж ті, що було виявлене для молекулярних бінарних розчинів з критичною температурою розшарування.

Отримані концентраційні залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку у досліджуваних розчинах при різних частотах за умови фіксованого значення температури зображено на рис. 7.5 б для водного розчину 2-пропіловий спирт за різних температур та вибраних частот 10 МГц та 1800 МГц. Як виявилось максимум коефіцієнта поглинання звуку $x_{max2}(\alpha) = (0,13 \pm 0,05)$ (мольних часток 1,2-пропілового спирту) суттєво відрізняється від максимуму для швидкості поширення звуку $x_{max3}=0,06$ та концентрації коефіцієнта динамічної в'язкості $x_{max1}(\eta_s) = (0,25 \div 0,05)$ мольних часток н-пропілового спирту.

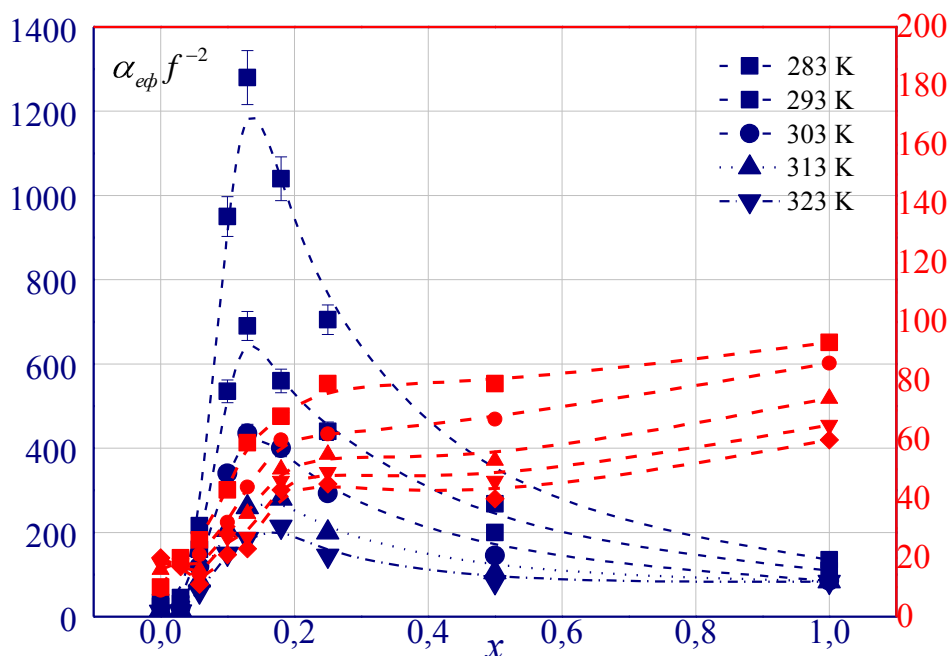


Рис. 7.5. Залежність коефіцієнта поглинання звуку бінарного водного розчину 2-пропіловий спирт від концентрації вздовж ізотерм за різних частот: синій колір – 10 МГц, червоний колір – 1800 МГц

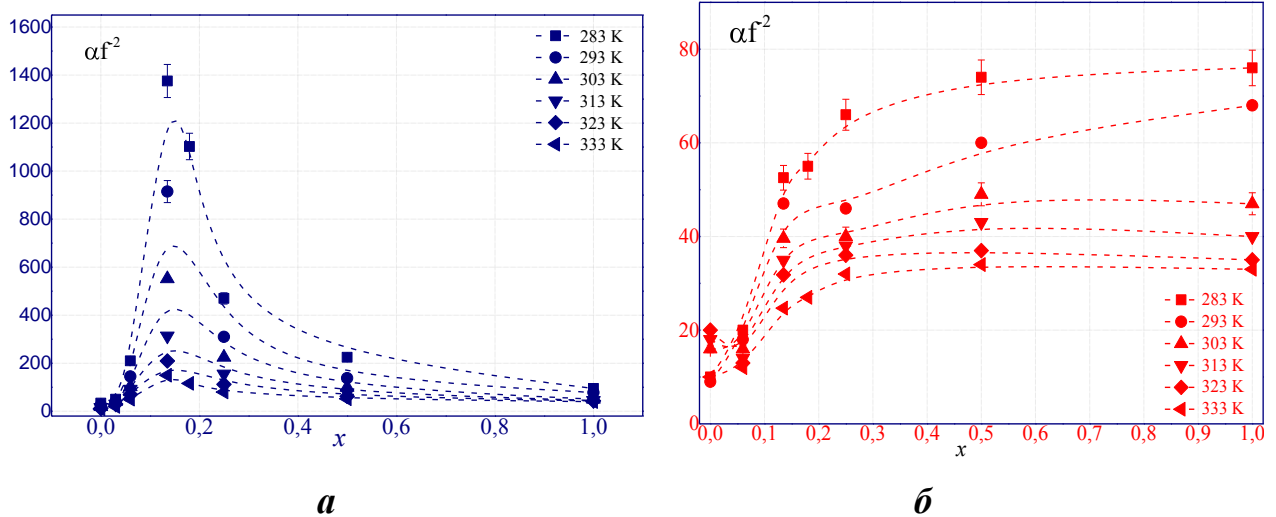


Рис. 7.6. Концентраційні залежності коефіцієнта поглинання звуку водного розчину 1-пропілового спирту, (а) – 10 МГц, (б) – 1800 МГц

Як показує аналіз наведених даних для концентраційних залежностей коефіцієнта поглинання звуку, для області низьких частот $\omega\tau_p \ll 1$ криві мають чіткий максимум за критичної концентрації $x_{max2}(\alpha) = (0,13 \pm 0,05)$, який зменшується зі зростанням температури. Зі збільшенням частоти величина максимуму збільшується у бік більших концентрацій 1,2-пропілового спирту. Разом з тим, при збільшенні частоти звуку, концентраційна залежність коефіцієнта поглинання прямує до прямолінійної, що пов'язано з наявністю розсіяння на кластерах, що утворюються навколо молекул спирту за малих концентрацій (див. рис. 7.6 б). Виявився, що величина концентрації на яку припадає максимум коефіцієнта динамічної в'язкості $x_{max1}(\eta_s) = (0,25 \pm 0,05)$ не відповідає максимуму коефіцієнта поглинання звуку $x_{max2}(\alpha) = (0,13 \pm 0,05)$, що відповідає максимуму коефіцієнта поглинання звуку. Ця обставина може бути пов'язано з конкретними вимогами до експериментів поблизу критичних і сингулярних (окремих) точок, пов'язаних із значним часом (більше десятків годин), щоб досягти рівноважних значень досліджуваних фізичних величин через явища так званого «критичне уповільнення» [311,500].

Справді, за певного значення порогової частоти довжина хвилі ультразвуку стає співрозмірною з максимальним значенням радіуса кореляції

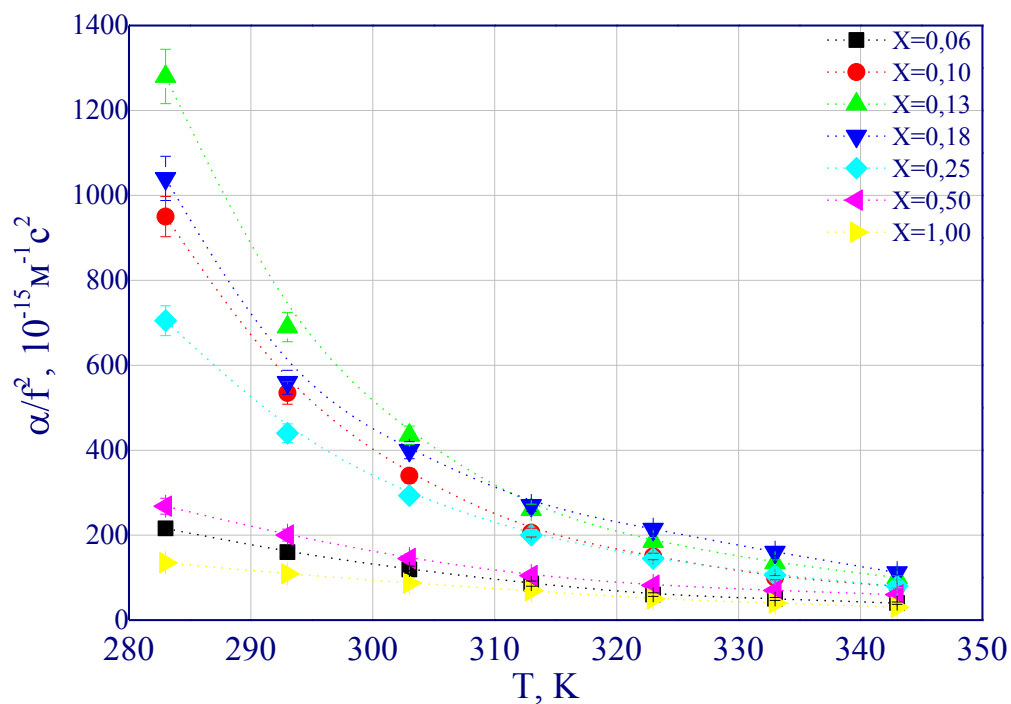
мікронеоднорідностей, які є характерними для даної температури поблизу особливої точки. Подальше збільшення частоти в експерименті призводить до того, що радіус кореляції інших мікронеоднорідностей поблизу особливої точки за умови їхнього певного розподілу за розмірами стають співрозмірними довжині звукової хвилі.

Аналіз даних різних методів показує, що спостережувані акустичні спектри у досліджуваних розчинах можуть бути обумовлені в основному процесами перебудови структури комплексів вода-спирт і фрагментів структури води. Ці процеси можна описати наступними групами природних реакцій [152,455,501]:

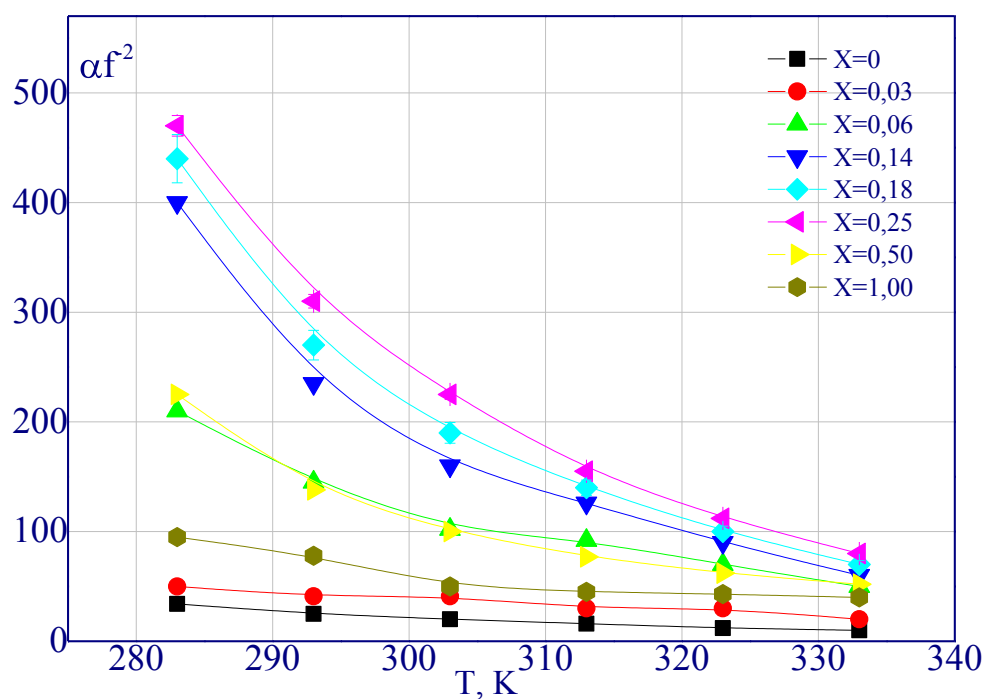
1. Реакціями руйнування фрагментів структури льоду I та асоціатів води.
2. Реакціями розриву і утворення зв'язків O-H...O, O-D...O, C-H...O і C-H...C в комплексах n-PrOH-H₂O, i-PrOH-H₂O, i-PrOH-D₂O.
3. Реакціями розриву зв'язків між комплексами.
4. Реакціями розриву зв'язків O-H...O, C-H...O і C-H...C в спиртах.

Реакції перебудови структури води протікають у розчинах, які містять малу кількість n-PrOH, коли у рідкій фазі ще зберігаються фрагменти структури льоду I. Друга група реакцій повинна мати місце у розчинах всіх концентрацій. Третя група реакцій починає грати суттєву роль в розчинах концентрацій $x \geq 0.5$ мольних часток спирту. Всі ці реакції супроводжуються зміною теплового і об'ємного ефектів і тому активні в акустичному спектрі [342,356,358,419,455].

Температурні залежності ефективного коефіцієнта поглинання для різних частот, наведені на рис. 7.7, 7.8, підтверджують що саме температура $T_s=(313,0\pm 2,0)$ К визначає особливу точку водного розчину 1,2-пропілового спирту.



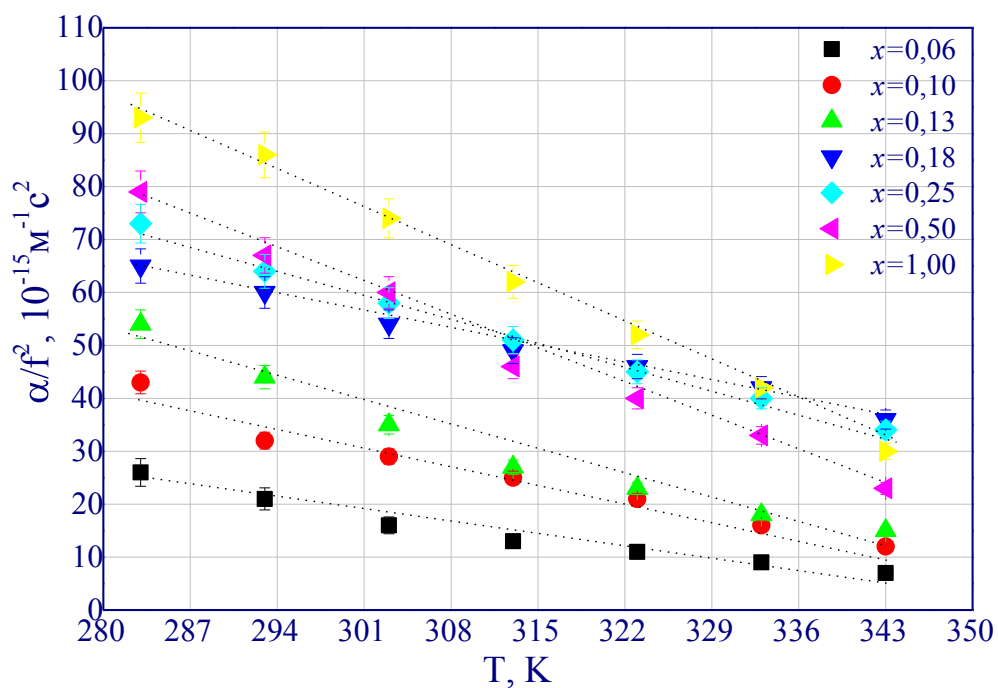
a



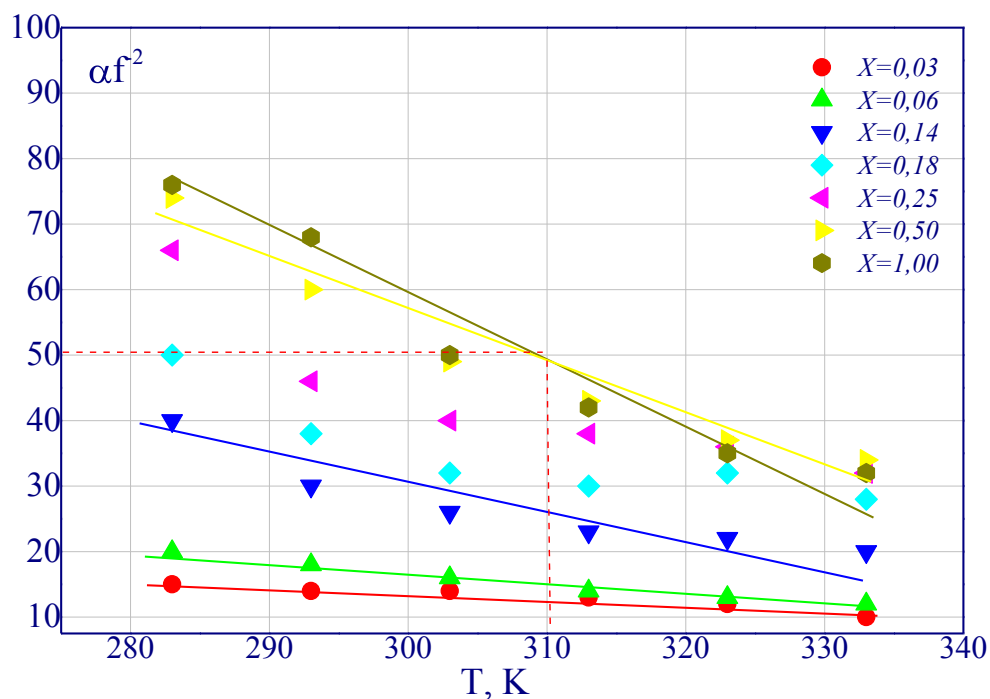
б

Рис. 7.7. Температурна залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку за частоти $f=10$ МГц: (а) – 2-пропіловий спирт-вода, (б) – 1-пропіловий спирт-вода

Температурні залежності ефективного коефіцієнта поглинання, наведені на рис. 7.7, 7.8, демонструють принципово різні залежності на різних частотах.



a



б

Рис. 7.8. Температурна залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку за частоти $f=1800$ МГц: **(а)** – 2-пропіловий спирт-вода, **(б)** – 1-пропіловий спирт-вода

Аналіз даних температурної залежності ефективного коефіцієнта поглинання звуку, наведений на рис. 7.7, 7.8 показує закономірну зміну характеру температурної залежності. Справді, на відміну від концентраційних залежностей коефіцієнта поглинання звуку вздовж ізотерм, для яких зменшення температури будь-якої сталої частоти призводить до зменшення коефіцієнта поглинання звуку.

Цей факт разом із наведеними вище свідчить про наявність LLPT переходу у досліджуваному розчині, що визначається на фазовій діаграмі координатами $T_s=(313,0\pm 2,0)$ К, $x_s=(0,03\pm 0,01)$. При наближенні водних розчинів до особливої точки у ній спостерігаються мікронеоднорідності розмірами R_s . Так, при підході до особливої точки спостережений оптичним методом радіус кореляції цих неоднорідностей R_s збільшується до величини $R_s \approx 10^3$ нм. Довжина звукової хвилі із частотою $f \approx 10^9$ Гц стає співрозмірною із цими розмірами, що неминує призводить не лише до поглинання, але й до розсіяння звукової хвилі. Отже, спостережувані концентраційні аномалії коефіцієнта поглинання звуку, що розпочинаються на частотах $f > 10^8$ Гц, можуть бути результатом розсіяння звукової хвилі на кластерах водневих зав'язків (5.60).

Для визначення внеску розсіяння у ефективний коефіцієнт поглинання звуку побудуємо залежність коефіцієнта поглинання звуку від $1n\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_t}{Z\nu}\right]}\right)$ для декількох температур яка для двох молекулярних бінарних розчинів наведено на рис. 7.9. Використовуючи вищезгадану процедуру розрахунку та аналізу експериментальних даних коефіцієнта поглинання звуку отримали залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку у водному розчині 2-пропанол з критичної концентрацією від частоти (у логарифмічному масштабі) які для декількох температур наведено на рис. 7.9.

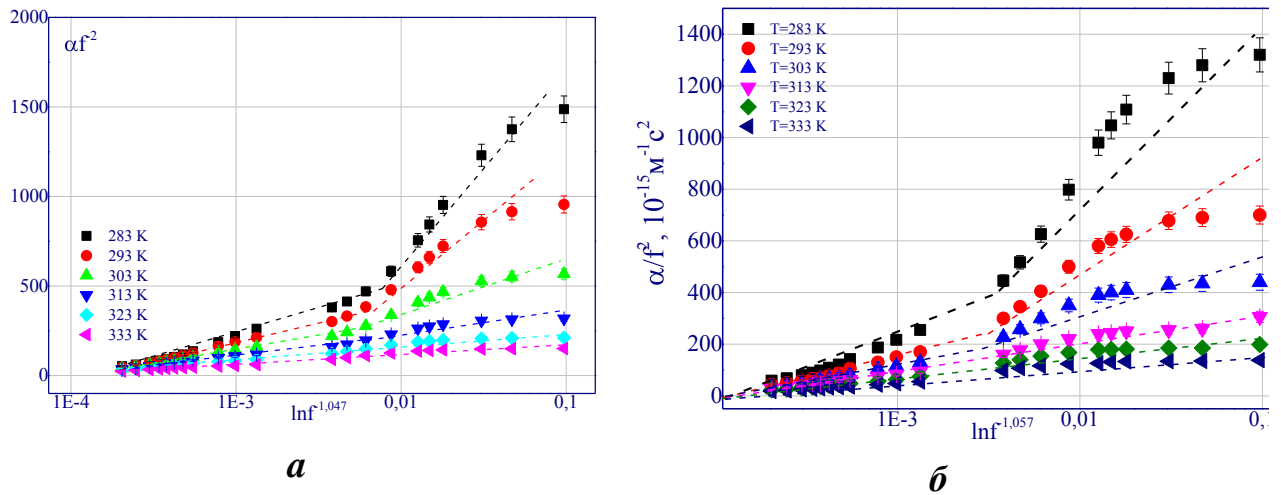


Рис. 7.9. Залежність ефективного коефіцієнта поглинання звуку з концентрацією $x_{\max 2}(\alpha) = (0.13 \pm 0.05)$ від $\ln f^{-1.047}$ для різних температур водного розчину: а) 1-пропіловий спирт, б) 2-пропіловий спирт [93]

Значення показника степені наведеної залежності $\ln \left(f^{-\left[1 + \frac{\alpha_i}{z\nu}\right]} \right)$ розраховували базуючись на отриманих феноменологічно значеннях показників ФТФП. Добре відомо, що динамічний критичний показник z_η , [300,502], далеко від критичної точки розшарування $(\alpha f^{-2})_{reg} \gg (\alpha f^{-2})_{fl}$, де $z = 2$ чи $z_\eta = 2 - \eta$ – у залежності від наближення Орнштейна-Церніке або форми масштабування парної кореляційної функції G флуктуацій параметра порядку. У безпосередній близькості до критичної точки $(\alpha f^{-2})_{reg} \ll (\alpha f^{-2})_{fl}$, де динамічний критичний показник $z_\eta = 3$, якщо динамічна в'язкість є регулярною або має слабку логарифмічну розбіжність у критичній точці. Якщо динамічна в'язкість розходиться логарифмічно, динамічним критичним індекс $z_\eta = 3.065$ [100]. Щодо значень інших критичних індексів у (5.57), будемо використовувати такі результати, запропоновані авторами [299,502]: $\alpha_i = 0.110$, $\nu = 0.630$. та визначені феноменологічним методом у роботі [84].

Вперше, для обробки отриманих експериментальних концентраційних, температурних та частотних залежностей коефіцієнта поглинання звуку

водних розчинів спиртів в околі їхніх особливих точок застосовували ідеї теорії релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачаржи [166,167,174,227], яка ґрунтується на положеннях динамічного скейлінгу. Зміст ідея було викладено детально вище, при аналізі аномальної поведінки коефіцієнта поглинання бінарних розчинів поблизу критичної точки розшарування. Тому скориставшись формулою (5.57) ми змогли визначити частину, яка зумовлена розсіянням на клатратних утвореннях водних розчинах спиртів.

Проаналізуємо цю залежність. При збільшенні частоти звуку від 5 МГц до більш високих частот і відповідно зменшення $\ln\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_r}{z\nu}\right]}\right)$, як бачимо, на рис. 7.9 спостерігається майже лінійна спадаюча залежність коефіцієнта поглинання звуку від самих низьких частот в експерименті до певної «порогової» частоти $f_{\text{пор}}$ у відповідності до формули (5.60). При подальшому збільшенні частоти після порогової характер температурної залежності коефіцієнта поглинання звуку суттєво змінюється, а саме: коефіцієнт поглинання звуку зменшується вже не так стрімко, утворюючи майже прямолінійну залежність ефективного коефіцієнта поглинання від $\ln\left(f^{-\left[1+\frac{\alpha_r}{z\nu}\right]}\right)$ але вже з іншим кутом нахилу.

Такий підхід дає можливість оцінити максимальне значення мікронеоднорідностей в їхньому розподілі за величиною кореляційної довжини. Так, для температури $T=293$ К $R_c=125$ нм. Таким чином, на частоту $f=350$ МГц розсіювання звуку на мікронеоднорідностях у водному розчині 2-пропанолу дорівнює 12% від ефективного коефіцієнта поглинання звуку, зокрема реальне поглинання звуку на цій частоті сягає 88%. Зі збільшенням частоти до $f=1800$ МГц, розсіювання та поглинання відповідно становлять – 28% і 72%, відповідно [93].

Важливо зазначити, на закінчення цього розділу, що при дослідженні особливостей аномальної поведінки водних розчинів спиртів увага була

прикута до вивчення фізичних властивостей розбавлених бінарних розчинів 1,2-пропанол-вода, тобто його мікрогетерогенній структурі [500]. Зокрема, було встановлено, що кількість молекул води z_w на одну молекулу н-пропанолу задовольняє наступній нерівності: $z_w > 19$ в інтервалі концентрацій $0 < x < 0,05$, що відповідає концентрації особливої точки $x_s = (0.03 \pm 0.01)$. Цей результат не суперечить числовій оцінці числа молекул води в мономолекулярному шарі $z_w = 48$, що оточує одну молекулу пропанолу у водних розчинах пропанолу поблизу його особливої точки. Проте, така мономолекулярна структура води є більш низькою. Таке утворення є метастабільним, тобто піддається впливу сильних флуктуацій, а отже, з великою ймовірністю призведе до утворення нанорозмірних водно-спиртових кластерів, як це і було зазначено в [503,504]

Розраховані розміри утворених структурних неоднорідностей мають нанометрові значення в межах інтервалу (100 ÷ 200) нм. Ці розміри кластерів збігаються з даними отриманими в акустичній спектроскопії, хроматографії та мас-спектрометрії [326,327,486,488], та залежать від температури та концентрації спирту. Такий флуктуаційний механізм утворення нанорозмірного кластеру у водно-спиртових розчинах поблизу їхніх особливих точок дозволяє зробити висновок про його схожість з флуктуаціями концентрацій у бінарних розчинах з критичною точкою розшарування. Однак, важливо зазначити, що як показали результати розрахунків, час встановлення рівноваги у водно-спиртових розчинах в околі їхніх особливих точок є більшим за 48 годин. Ймовірно, саме не дотримання часу встановлення рівноваги при дослідженні дає можливість пояснити той факт, що усі досліджувані властивості мають екстремуми за різних значень концентрацій. Виходячи із моделі утворення і розпаду квазіклатратної структури легко пояснити факт наявності різних концентраційних максимумів швидкості, поглинання звуку та динамічної в'язкості для досліджуваних водних розчинів спиртів.

Якщо концентрація спирту $x < 0,06$, основний внесок у коефіцієнт поглинання звуку визначається ефектами, пов'язаними зі зміною молярного об'єму. Коли ж концентрації спирту $x > 0,06$ основний внесок у коефіцієнт поглинання звуку визначається тепловими ефектами. Такий флуктуаційний механізм утворення метастабільних кластерів водних розчинів спиртів отримав і теоретичне обґрунтування [315,485,505]. Якщо теплові ефекти перевищують об'ємні ефекти, то концентрація, яка дає максимальне значення коефіцієнта поглинання звуку буде більше, ніж концентрація, яка дає максимальне значення швидкості поширення звуку.

Переконана, що низькочастотна область спостережуваного спектра обумовлена процесами утворення та розпаду зазначених мікронеоднорідностей. У цьому випадку час релаксації наноутворень не залежить від концентрації спирту і води, що і було спостережувано експериментально.

У водних розчинах спиртів за концентрації $x > 0,03$ утворюються квазіклатрати практично з одним і тим же числом агрегації. У часовій шкалі нашого експерименту припускається, що квазіклатрати можна розглядати як рівноважну дисперсну фазу. При досягненні певної концентрації квазіклатрати починають взаємодіяти між собою. Агрегація наноутворень відбувається за рахунок слабких міжмолекулярних зв'язків О-Н...О, С-Н...О, С-Н...С і т.п [342,356,358,419,455].

Справедливість пропонованої методики аналізу та опису аномальних температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта поглинання звуку перевірено на великій кількості як власних експериментальних даних для водних розчинів 1,2-пропілових спиртів так і для літературних даних, наведених у роботах [230,232,506,507].

7.3. Аномальні залежності швидкості поширення звуку від температури та концентрації поблизу переходу рідина-рідина

Проведені частотні та температурні дослідження швидкості поширення звуку у водних розчинах 1,2-пропілових спиртів в інтервалі частот (5 - 1800) МГц та інтервалі температур (283÷343) К для низки вказаних розчинів із різною концентрацією дозволили побудувати тривимірні поверхні швидкості поширення звуку, як функції концентрації та температури $c_{0s}(x, T)$.

Для прикладу, на рис. 7.10 зображено 3-D поверхню швидкості поширення величини низькочастотного звуку $c_{0s}(x, T)$ ($\omega \tau_p \ll 1$) одного з досліджуваних водних розчинів з різними концентраціями 2-пропанолу.

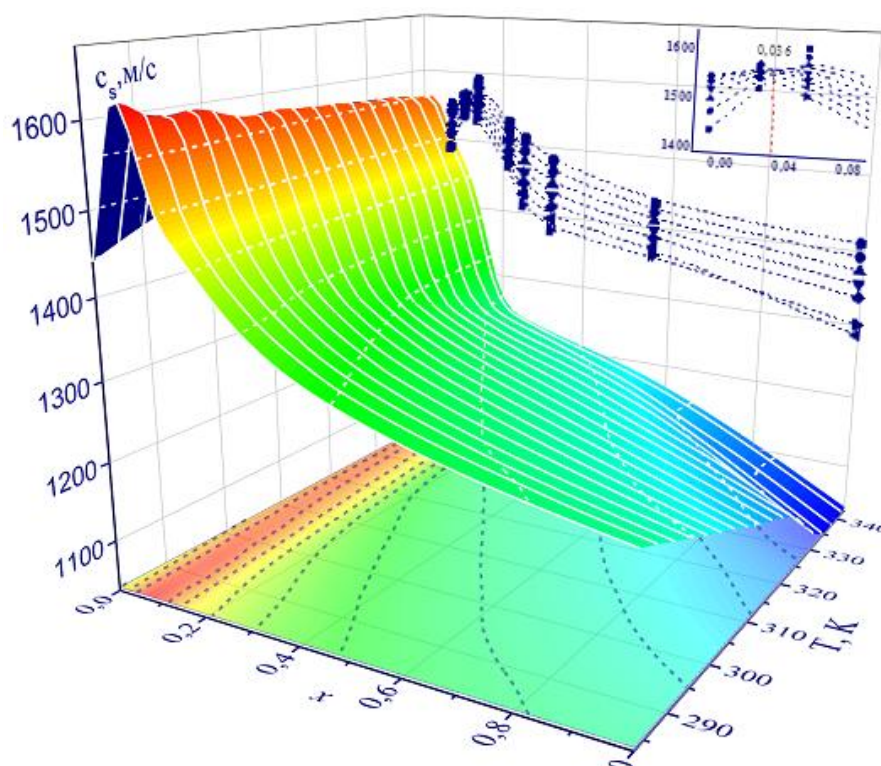
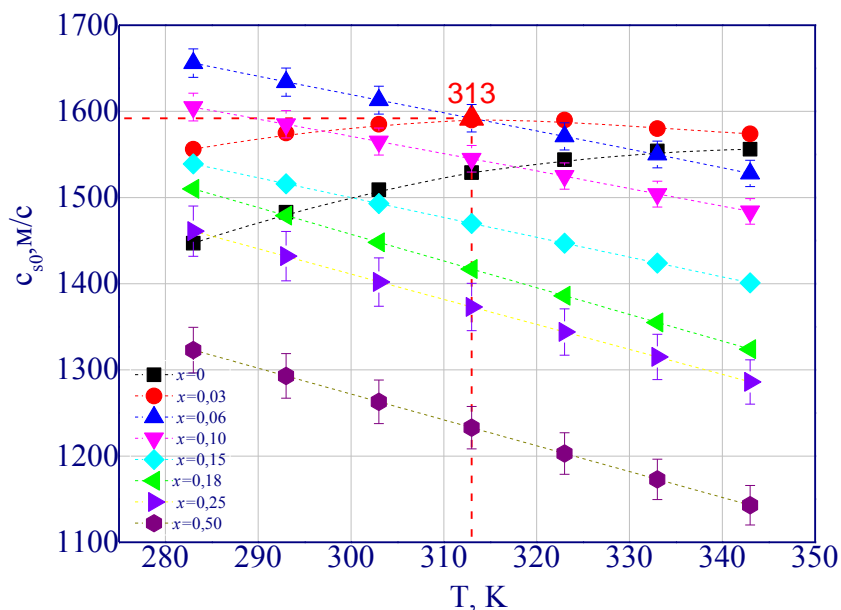


Рис. 7.10. 3-D поверхня $c_{s0}(x, T)$ разом з проекцією водного розчину 1-пропанолу

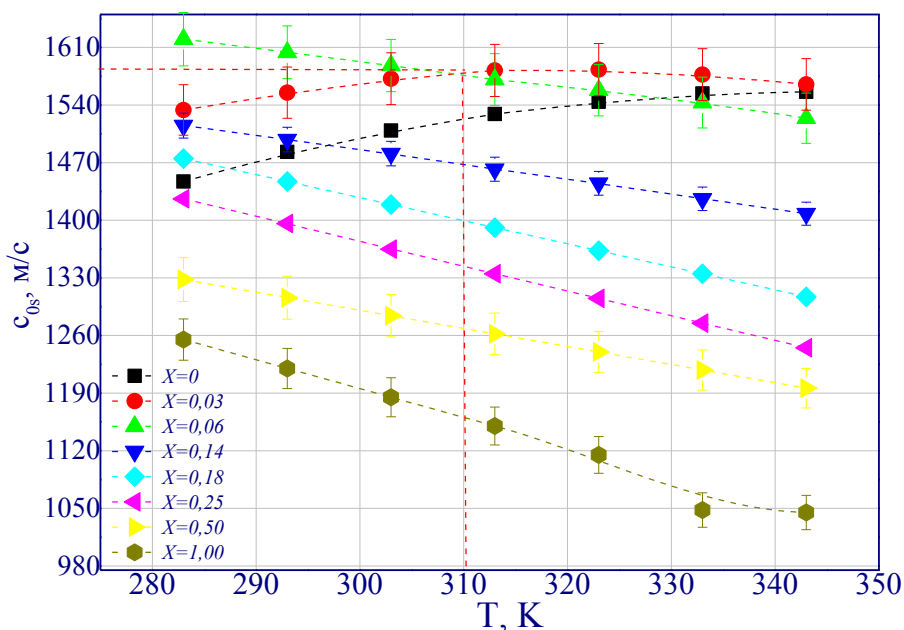
Як бачимо температурна залежність швидкості поширення звуку у досліджуваних водних розчинах спиртів, як і у воді носить екстремальний характер. Такий характер температурної та концентраційних залежностей очевидно зумовлений структурними перетвореннями в околі особливої точки рідина-рідина. При зменшенні концентрації спирту величина швидкості звуку збільшується майже у всьому температурному діапазоні, досягаючи максимуму за концентрації $x_{max3}(c_s) = (0,06 \pm 0,05)$.

Порівняльний аналіз для різних водних розчинів спиртів показав, що зміщення концентрації на яку припадає максимум швидкості поширення звуку зі зміною температури пов'язане зі зміною форми та часу життя мікронеоднорідностей, які утворюються навколо молекул спирту водних розчинів спиртів [93].

Для детального аналізу отриманих експериментальних даних побудуємо переріз представленої поверхні для різних розчинів уздовж ізоконцентрат (рис. 7.11) та ізотерм (рис. 7.12). Такий хід залежності $c_{s0}(T, x)$ для водних розчинів спиртів обумовлений змінами структури водного розчину зі зміною концентрації спирту.



a



б

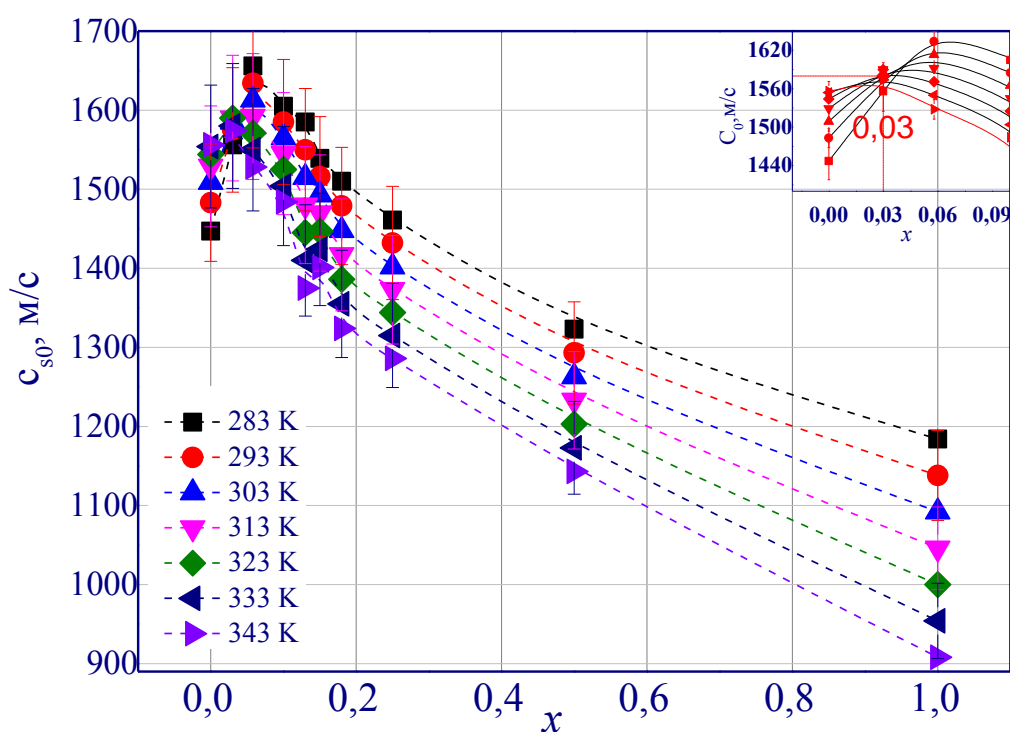
Рис. 7.11. Температурна залежність низькочастотного значення c_{0s} швидкості поширення звуку у водному розчинах: *a* – 2-пропіловий спирт, *б* – 1-пропіловий

Як бачимо, рис. 7.11, для усіх досліджуваних концентрацій $x > 0,03$ швидкість звуку зменшується при підвищенні температури майже по лінійному закону, проте для води та концентрації розчину 0,03 швидкість звуку зростає з ростом температури. При зростанні температури від 293 К до 313 К максимальне значення спостерігається за концентрації $x_{max}(c_s) = (0,06 \pm 0,05)$ мольних часток 2-пропілового спирту. Подальше збільшення температури зміщує максимум в область менших концентрації $x_{max}(c_s) = (0,03 \pm 0,05)$.

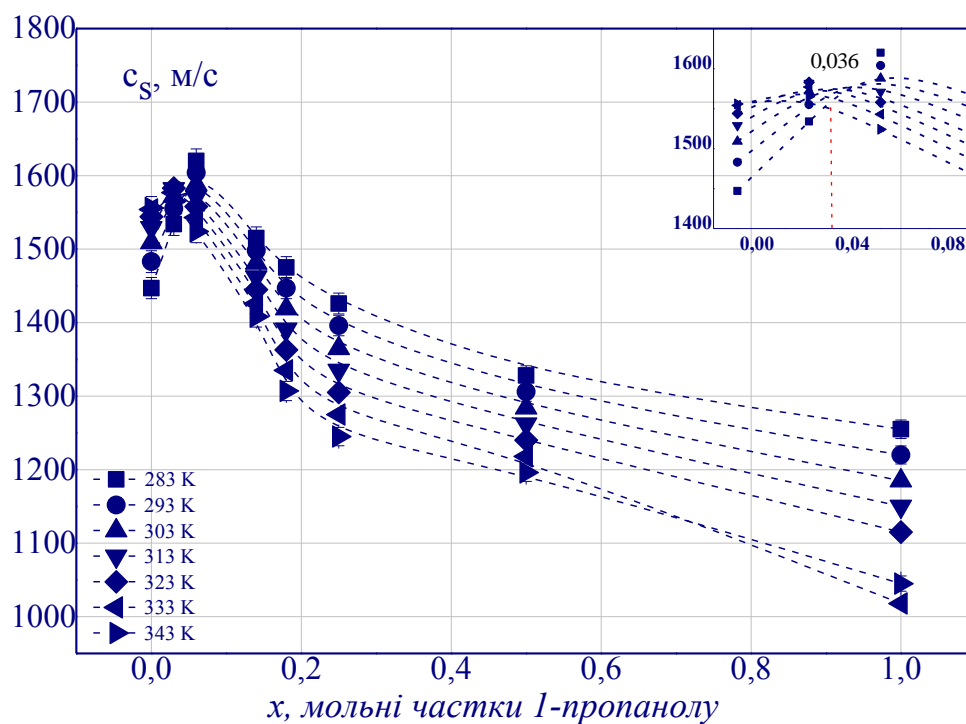
Таким чином, ці експериментальні результати дозволяють визначити температуру $T_s = (313,0 \pm 2,0)$ К особливої точки водного розчину 2-пропіловий спирт та $T_s = (311,0 \pm 2,0)$ К – водного розчину 1-пропілового спирту. Така температурна залежність швидкості звуку в 2-пропанолі водних розчинів пов'язана з поліморфними явищами, викликаними зміною концентрації молекул спирту. Цей висновок узгоджується з результатами, отриманими для

водних розчинів метанолу і гліцерину [495]. Як бачимо, подальше збільшення концентрації спирту $x > 0,1$ мольних часток спирту призводить до однотипних температурних залежностей для усіх досліджуваних водних розчинів спиртів: майже лінійного зменшення швидкості поширення звуку зі збільшенням температури, що супроводжується зменшенням їхніх абсолютних значень зі збільшенням концентрації спирту.

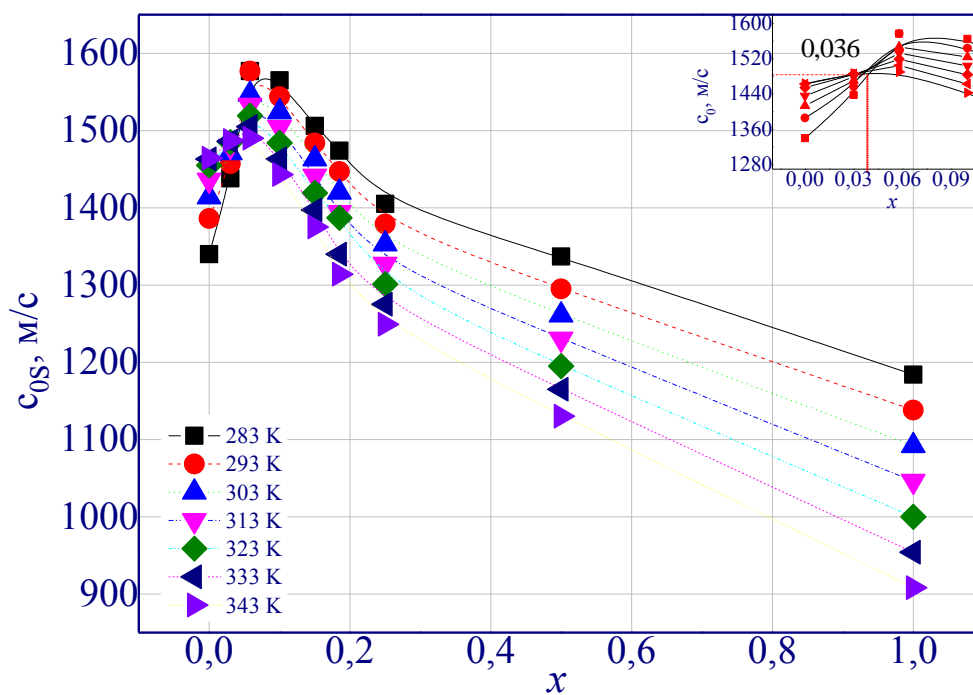
Аналіз концентраційних залежностей, наведених на рис. 7.12, дозволяє визначити концентрацію особливої точки для досліджуваних водних розчинів 1,2-пропанолу, як точку перетину концентраційних залежностей швидкості поширення звуку вздовж ізотерм.



a



б



в

Рис. 7.12. Залежність низькочастотного значення c_0 швидкості поширення звуку водного розчину *а* – 2-пропіловий, *б* – 1-пропіловий спирт, *в* – 2-пропіловий спирт- D_2O від концентрації вздовж ізотерм

Подібна тенденція залишається практично незмінною для усіх досліджуваних частот. Цей результат має неабияку цінність, оскільки показує, що існування особливої точки водних розчинів проявляється також на гіперзвукових частотах, тобто не має чисто термодинамічного походження. Очевидно, що наявність максимуму $c_{s0}(x)$ вказує на те, що фазовий перехід рідина-рідина, спостерігається у водно-спиртових розчинах за певної концентрації та температури.

Представлені на рис. 7.12 немонотонні залежності показують, що в області концентрацій $x_{\max 3}(c_0)_{C_3H_8O} = (0.050 \div 0.060)$ величина швидкості поширення звуку проходить через максимум. Зазначмо, що концентраційні залежності швидкості поширення звуку є несиметричними (рис. 7.12). Такий хід залежності швидкості поширення звуку для водних розчинів спиртів зумовлено структурними перебудовами, що відбуваються в околі фазового переходу рідина-рідина. Перетин представлених залежностей спостерігається за концентрації $x_s = (0,03 \pm 0,01)$, що й відповідає особливій точці досліджуваних розчинів.

При чому така ж тенденція зберігається для усіх досліджуваних частот. На нашу думку, наявність максимуму $c_s = c_s(X)$ свідчить про те, що за певної концентрації та температури у розчині спостерігається LLPT. Особливістю LLPT у водних розчинах 1,2-пропілових спиртів є те, що зміна густини води відбувається в ансамблі кластерів, що утворюються навколо молекул спирту.

Особливість структурного фазового переходу в системах 1,2-пропіловий спирт-вода є те, що густина води змінюється у мікронеоднорідностях, що утворюються навколо молекули спирту. У нанорозмірних структурах, що утворюються навколо молекул *n*-пропанолу кількість молекул води задовольняє співвідношення $Z_w > 19$ в інтервалі концентрацій $0 < x < 0,05$, що і збігається з визначеною концентрацією особливої точки $x_s = (0,03 \pm 0,01)$. Цей результат узгоджується з оцінкою числа молекул води в мономолекулярному шарі, що оточує одну молекулу

пропанолу у водних розчинах пропанолу поблизу його особливої точки. Проте, така мономолекулярна структура води з більш низькою. Подібне утворення є метастабільним, тобто піддається впливу сильних флуктуацій, а отже, з великою ймовірністю призведе до утворення нанорозмірних водно-спиртових кластерів. Розміри таких мікронеоднорідностей у водних розчинах 1,2-пропілових спиртів в околі їхніх особливих точок, за нашими розрахунками, можуть варіюватися у діапазоні (100÷150) нм, а час життя – (10^{-5} ÷ 10^{-6}) с.

Цей висновок корелює з результатами досліджень по нетривіальним властивостям розбавлених водних розчинів, отриманих методами оптичної спектроскопії, розсіяння світла та нейтронних методів дослідження для дослідження кластерної структури у розчинах вода-піколін [508], вода-гліцерин [495,509] і вода-етанол [202,505]. Як показано авторами роботи [510], особливості релаксаційних процесів, що відбуваються на різних масштабах в околі особливих точок водно-спиртових розчинів також можуть бути зумовлені структурними особливостями кластерів. У роботі [310] пропонують модель непровідних подвійних вкладів у поляризованість молекул, що дозволяє методами оптичної рефракції оцінити кількість і склад ближнього оточення молекул.

Будемо розглядати кожен молекулу важкої води, як квазімолекулу, яка складається із множини мономірних ланцюгів D_2O , з'єднаних один з одним дейтерієвими зв'язками O-D...O [283]. Квазімолекула має неупорядковану сітчасту структуру, яка в ході теплового руху відчуває варіації. Мономірні ланцюги (молекули D_2O), як правило, мають чотири дейтерієві зв'язки із сусідніми молекулами. При тепловому русі виникають флуктуації енергії молекулярних коливань, достатніх для того, щоб два із чотирьох чи трьох дейтерієвих зв'язків зруйнувались і молекула D_2O змогла змінити положення центру тяжіння [419].

Представлені залежності швидкості поширення звуку від мольної долі досліджуваних розчинів 1,2-пропіловий спирт- D_2O з акустичного

експерименту (див. рис. 7.12 *в*) дозволили визначити «інверсну точку» – яка отримана на перетині концентраційних залежностей швидкості поширення звуку за різних температур. Зліва неї знак похідної стисливості по температурі такий саме як і для води, а по інший бік – як для спирту. Порівняльний аналіз даних, зображених на рис. 7.12 дозволив зробити висновок, що кластери навколо молекули спирту у важкій воді мають більшу ізотермічну стисливість ніж у чистих водних розчинах спиртів.

Таким чином, у всіх досліджуваних водних розчинах спостерігається перехід рідина-рідина між мікронеоднорідностями з більшою та меншою густиною.

7.4. Вплив додавання іонів КСІ на величину динамічної в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку водних розчинів 1,2-пропіловий спирт поблизу особливих точок

Відомо, що додавання будь-яких добавок впливає не лише на властивості, а й на критичні параметри бінарних розчинів з критичною температурою розшарування [511,512]. Чи справедливо це твердження для водних розчинів в околі їхніх особливих точок?

Щоб відповісти на це питання проаналізуємо вплив домішок іонів КСІ на величину зсувної в'язкості досліджуваних водних бінарних розчинів 1,2-пропанол. Вплив додавання іонів на величину критичних параметрів, зміну поведінки кінетичних коефіцієнтів, зміну форми кривої співіснування різних бінарних розчинів поблизу критичної температури розшарування та особливої точки присвячено численну кількість робіт [513–518], [519].

З практичної точки зору особливо цікаво дослідити властивості таких розчинів, які при додаванні КСІ [517,520] набувають кращої сольватації, що дозволяє їм розчиняти як полярні так і неполярні поєднання, а також біополімери, такі як целюлоза [521,522]. Цікавим прикладним аспектом таких сполук є здатність встановлювати водневі зв'язки з водою, або інших

сполуками [523]. Тобто, основним фізичним механізмом впливу йонів на динамічні властивості прийнято вважати утворення сольватної оболонки навколо йону, що природньо призводить до розчинення різних солей в водних розчинах неелектролітів [518].

Природна складність таких систем часто призводить до суперечливих висновків. Так автори роботи [524] показали, що коефіцієнт дифузії збільшується при додаванні KCl, що, водночас, суперечить висновкам отриманим авторами робіт [516,525].

Суперечливі висновки щодо фізичних механізмів та унікальні можливості широкого практичного використання таких систем зумовлюють актуальність досліджень властивостей таких систем. Саме тому частина дисертаційної роботи була спрямована на дослідження впливу додавання KCl з концентрацією ($x_{KCl} = 0,01; 0,015; 0,03; 0,05$) на різні динамічні властивості водних розчинів 1-пропіловий ($CH_3CH_2CH_2OH$), 2-пропіловий ($(CH_3)_2CHOH$) спирт.

Результати розрахунків, проведених з використанням формули (7.13), дозволили побудувати тривимірні поверхні, які відображають залежність величини динамічної в'язкості від концентрації та температури у широкій області термодинамічних параметрів, зокрема містить особливу точку розглядуваних розчинів. Для молекулярно бінарного розчину 2-пропіловий спирт-вода результати розрахунків та експериментальні дані наведено на рис. 7.13.

Як бачимо, ні додавання йонів KCl, ні зміна спирту на 1-пропіловий $x_{\max 1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$ не змінює показника температурної залежності, змінюється лише мольний об'єм та енергію активації в'язкої течії (7.1) (див. вкладку на рис. 7.13), що є притаманним для структурного фазового переходу рідина-рідина.

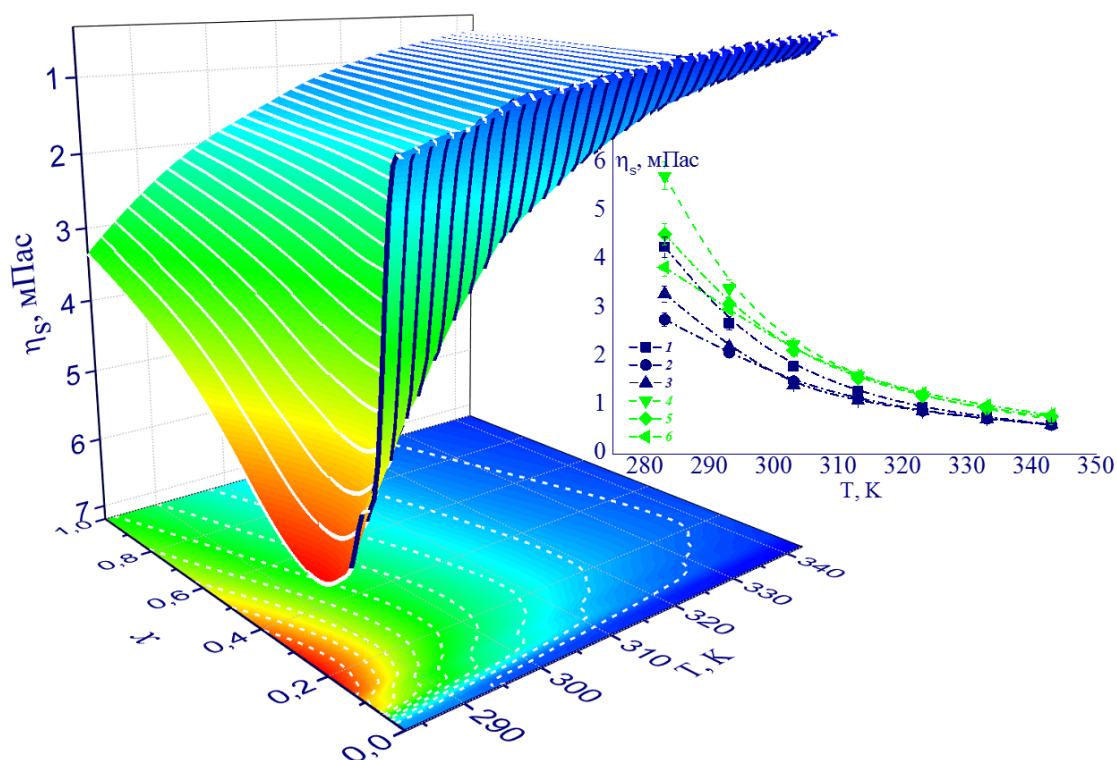


Рис. 7.13. Поверхня динамічної в'язкості $\eta_s(T, x)$ водного розчину 2-пропілового спирту з концентраціями: 1 – $x(C_3H_8O)=0,06$, 2 – $x(C_3H_8O)(0,06)+x_{ion}(KCl)0,02$, 3 – $x(C_3H_8O)(0,06)+x_{ion}(KCl)0,03$; 4 – $x(C_3H_8O)=0,13$, 5 – $x(C_3H_8O)(0,13)+x_{ion}(KCl)0,02$, 6 – $x(C_3H_8O)(0,13)+x_{ion}(KCl)0,03$

Аналіз отриманих експериментальних даних показав, що додавання KCl у водні розчини n-пропілових спиртів змінює величину концентрації, на яку припадає максимум зсувної в'язкості, у бік менших концентрацій пропілового спирту. При додаванні до розчину йонів концентрацією $x_{ion} = 0,02$ положення цього максимуму вже становить $x_{max1}(\eta_s) = 0,13$ (див. рис. 7.5). Серед усіх розведених досліджуваних розчинів в області концентрацій ($x < 0,10$) 1,2-пропілових спиртів максимальне значення вільної енергії активації в'язкої течії має розчин з концентрацією $x_{KCl} = 0,030$.

Аналіз літературних даних показує [513,520,524,526], що для розчинів з критичною температурою розшарування збільшення концентрації іонів та наближення до КТР призводить до збільшення радіуса кореляції флуктуацій концентрацій R_c . Разом з тим, для більших концентрацій йонів ($x_{ion}=0,07$ та

0,08) флуктуаційна частина в'язкості зменшується в порівнянні зі значеннями за менших концентрацій іонів.

На наступному етапі, використовуючи класичну формулу (7.1) для аналізу температурних залежностей зсувної в'язкості 1,2-пропілових спиртів різного складу показали, що відмінними є як концентраційна, так і температурні залежності значень енергії активації в'язкої течії $\Delta G_{\eta}^{\#}$ та мольного об'єму V (7.1). При чому концентрація максимуму збігається з концентрацією за якої було зафіксовано максимальне значення динамічної в'язкості $x_{\max 1}(\eta_s) = (0.25 \div 0.05)$.

Не притаманні для бінарних розчинів з критичною точкою розшарування асиметричні концентраційні залежності, зображені на рис. 7.5 для водних розчинів 1,2-пропілового спирту, можна пояснити тим, що залежні н-пропілові спирти мають вираженими гідрофобні та гідрофільні властивості.

Дійсно, у воді такі спирти дисоціюють з утворенням йонів H^+ та групи $(CH_3)_2COO^-$. Отже, можна припустити, що зафіксоване зростання енергії активації при додаванні KCl зумовлене збільшенням стійкості мікрогетерогенних структур, що утворюються навколо йонів в околі їхніх особливих точок.

Аналіз даних наведених на рис. 7.14 показує, що збільшення концентрації спирту у діапазоні ($x > 0,25$), для усіх досліджуваних розчинів, не змінює характер залежності, змінюючи лише концентрацію ($x_{KCl} = 0,02$) за якої спостерігалися максимальні значення величини ентальпії в'язкої течії.

Аналіз температурної залежностей динамічної в'язкості водних розчинів 1,2-пропілових спиртів з різною концентрацією іонів KCl дозволив визначити температуру особливої точки (див. табл. 2.1), як перетин отриманих ізоконцентрат за різних температур та для різних розчинів при зміні води на важку воду чи 1-пропілового спирту на 2-пропіловий спирт.

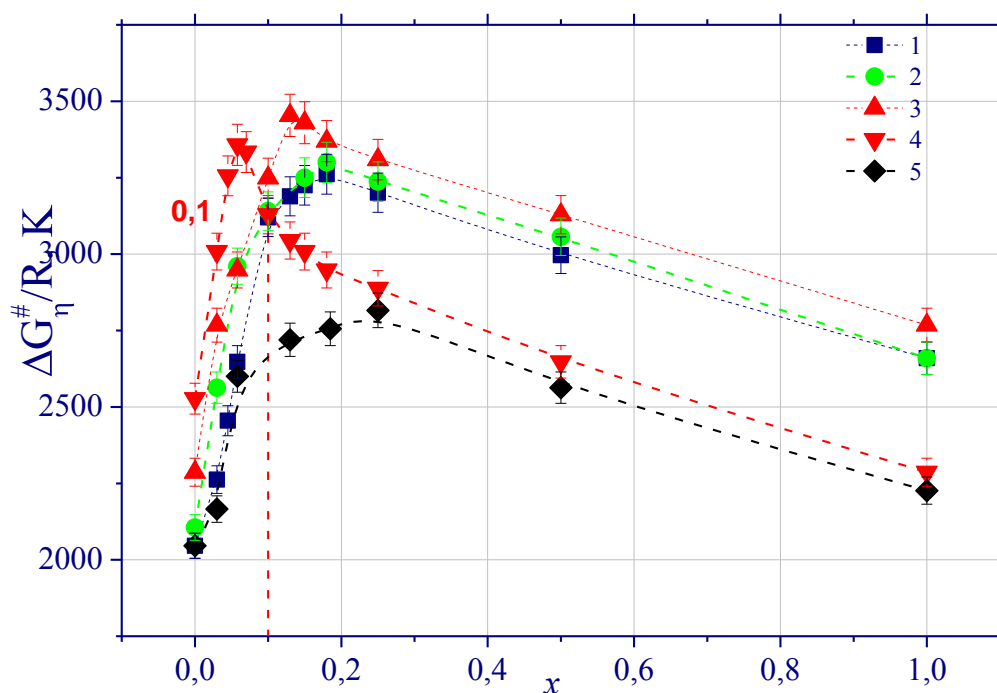


Рис. 7.14. Концентраційні залежності енергії активації в'язкої течії (10) досліджуваних водних розчинів: 1 – $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 2 – $\text{D}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 3 – $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\text{O}+0,02\text{ KCl}$; 4 – $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\text{O} +0,03\text{ KCl}$, 5 – $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ [91]

Н-пропилові спирти володіють вираженими гідрофобними та гідрофільними властивостями. Тому у воді дисоціюють з утворенням іонів H^+ та групи $(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$. Можна запропонувати, що у цьому розчині іони K^+ будуть зв'язувати гідроксильну групу OH^- та групу $(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$, в той час як СГ буде зв'язувати іони H^+ , таким чином розділяючи компоненти.

Результати експериментальних досліджень показують, що додавання різної кількості іонів в розчині з різною концентрацією спирту, по різному впливає на поведінку в'язкості досліджуваних водних розчинів уздовж ізоконцентрат (рис. 7.5) та ізотерм. Для отримання експериментальних даних досліджувані системи термостатувалися з точністю 0,05 К протягом 1-2 години.

При чому, як показує аналіз експериментальних даних температурної залежності (рис. 7.14), при додаванні незначної кількості іонів KCl $x_{\text{ion}}=(0\div 0.02)\%$ в розбавлені розчини спиртів $x < (0\div 0.1)$ величина динамічної в'язкості зменшується для температурного діапазону $T=(283\div 315)$ К.

Збільшення температури змінює цю тенденцію (див. рис. 7.5). Подальше збільшення концентрації іонів призводить до зростання величини в'язкості в порівнянні з індивідуальними компонентами досліджуваних розчинів .

Аналіз температурної залежності водних розчинів 1,2-пропілових спиртів з додаванням іонів КСІ різної концентрації наведено на рис. 7.5 дозволив визначити температуру за якої спостерігається перетин отриманих ізоконцентрат як $T_s = (313 \pm 2)$ К. Визначену температуру пропонуємо називати особливою температурою водного розчину 1, 2-пропілового спирту. Експериментальні дані коефіцієнта поглинання звуку описували у рамках теорії релаксуючої теплоємності [339].

Як бачимо (рис. 7.15), найбільше значення коефіцієнта поглинання звуку, що спостерігалось при 10 МГц, суттєво збільшується з додаванням іонів $x_{KCl} = 0,03$. Така ж тенденція зберігається і для усіх інших частот спостережуваного діапазону. Така поведінка, на наш погляд, пов'язана з утворенням мікрогетерогенних структур. Тобто, за температур (293 ÷ 303) К для концентрації солі $x_{KCl} = 0,03$ починаються помітні відхилення температурних залежностей коефіцієнта поглинання звуку від притаманного (рис. 7.15).

Максимальне значення зафіксовано за концентрації $x_{\max 2}(\alpha) = (0,13 \div 0,15)$ мольних часток спирту. При додаванні до розчину іонів концентрацією $x_{ion} = 0,015$ цей максимум вже становить $x_{\max 2}(\alpha) = (0,11 \div 0,13)$.

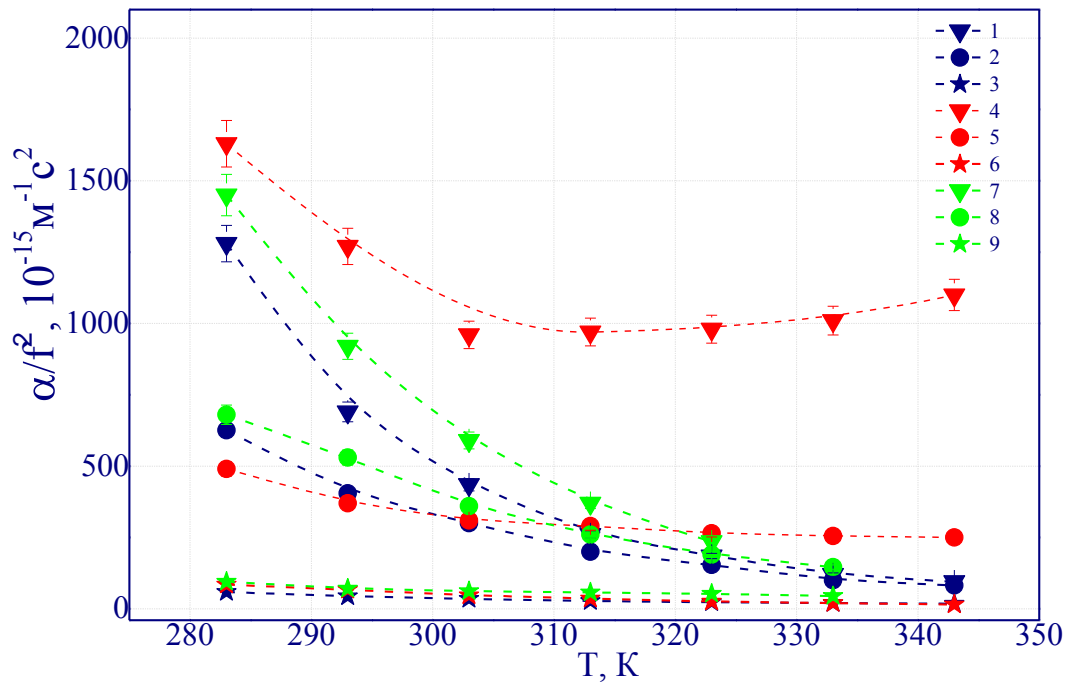


Рис. 7.15 Залежності коефіцієнта поглинання звуку розчинів з концентрацією $x = 0,13$ за різних значень частоти. Для розчину $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$: 1 – $f=10$ МГц, 2 – $f=70$ МГц, 3 – $f=1800$ МГц; $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2+0,03 \text{ KCl}$: 4 – $f=10$ МГц, 5 – $f=70$ МГц, 6 – $f=1800$ МГц; $\text{D}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$: 7 – $f=10$ МГц, 8 – $f=70$ МГц, 9 – $f=1800$ МГц [91]

В області температур $T = (283 \div 307) \text{ K}$, при $f = 10$ МГц, $f = 70$ МГц, наведені на рис.2, залежності демонструють типове зменшення коефіцієнта поглинання звуку при збільшенні температури. За температур $T > 307 \text{ K}$, при $f = 10$ МГц, $f = 70$ МГц, для розчинів з йоннами спостерігаємо нетипове зростання αf^{-2} зі збільшенням температури. Тобто, додавання йонів збільшує як розміри, так і час релаксації мікрогетерогенних структур, що утворюються в водних розчинах спиртів в околі LLPT. Як показали наші дослідження, саме при цій температурі, яка була визначена, як температура особливої точки $T_s = (3130 \pm 2.0) \text{ K}$ спостерігається зміна поведінки і інших фізичних величин таких як коефіцієнт динамічної в'язкості, швидкість звуку. Аналогічна закономірність спостерігалась і для спиртових розчинів з важкою водою та водного розчину 1-пропанол.

Така поведінка, безперечно, пов'язана з утворенням мікрогетерогенних структур [91]. Тобто, при $(293 \div 303) \text{ K}$ для концентрації солі $x_{\text{ion}} = 0.03$

починаються помітні відхилення температурних залежностей від притаманного. При $T \cong 313$ К представлена залежності αf^2 від T проходять через мінімум, після чого, нетипово, зростає зі збільшенням температури. Як показали наші дослідження, саме при цій температурі, яка була визначена нами, як температура особливої точки, спостерігається зміна поведінки і інших фізичних величин таких як коефіцієнта динамічної в'язкості, швидкість звуку [12]. Аналогічна закономірність спостерігалась і для спиртових розчинів з важкою водою та водного розчину 1-пропанол.

Для усіх досліджуваних розчинів в області концентрацій $x_{\max 3}(c_0)_{C_3H_8O} = (0.050 \div 0.060)$ величина швидкості поширення звуку проходить через максимум. Причому, концентраційні залежності швидкості звуку є не симетричними відносно максимуму (рис. 7.16).

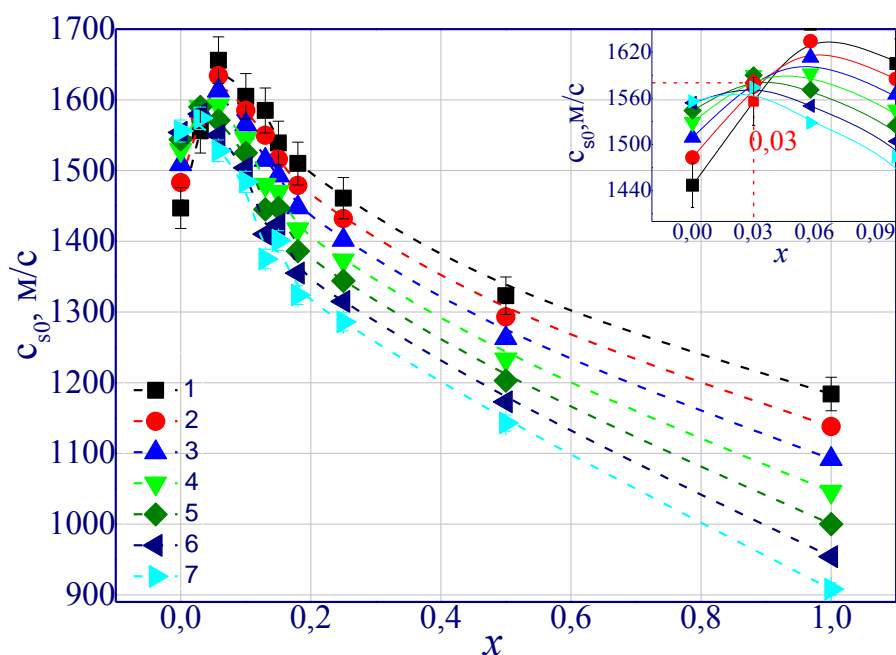


Рис. 7.16. Залежність низькочастотного значення c_{s0} швидкості поширення звуку водного розчину 2-пропіловий спирт уздовж ізотерм: 1– $T=283$ К, 2– $T=293$ К, 3– $T=303$ К, 4– $T=313$ К, 5– $T=323$ К, 6– $T=333$ К, 7– $T=343$ К [91]

Такий вигляд залежностей швидкості поширення звуку для водних розчинів спиртів зумовлений структурними перебудовами, що відбуваються в околі LLPT [293].

Наприклад, усебічний аналіз даних, наведених на рис. 7.16, дозволив встановити, що концентрація особливої точки бінарного розчину 2-

пропіловий спирт $x_s = 0.03 \pm 0.01$, зміщується та набуває значення $x_s = 0.04 \pm 0.01$ для розчину 2-пропанол-вода + 0,015 KCl.

Аналіз концентраційних залежностей швидкості поширення звуку вздовж ізотерм в усіх досліджуваних водних розчинах дозволив вперше встановити, що концентрація особливої точки майже лінійно зростає з додаванням іонів та збільшується при зміні H_2O на D_2O .

Перетин кривих зафіксовано за концентрацій, яка була визначена нами як концентрація особливої точки. Через це, проведений аналіз експериментальних концентраційних та температурних залежностей з додаванням іонів KCl дозволив визначити координати особливої точки для водного розчину 2-пропілового спирту: $T_s = 314,9 \pm 0,2$, $x_s = 0,03 \pm 0,005$, та 1-пропілового спирту: $T_s = 312,9 \pm 0,2$, $x_s = 0,036 \pm 0,005$. Існує і зворотна можливість дослідження розчинів: знаходження величини швидкості поширення звуку за концентрацією іонів, детально описана у роботі [515].

Варто зазначити, що критична концентрація та критична температура бінарних розчинів з критичною температурою розшарування, як зазначено в [349], лінійно зростає з додаванням іонів. Тобто, поведінка розчинів в околі особливої точки та розчинів поблизу критичної температури розшарування є різною [513,516,518,524,527].

Висновки до розділу 7

Характерні ознаки структурних перетворень, тобто наближення до особливих точок, на прикладі динамічних властивостей водних розчинів спиртів, полягають у наступному: 1) експериментально зафіксовано стрімке зростання коефіцієнта поглинання звуку, особливо за низьких частот ($\omega \tau_{pi} \ll 1$); 2) спостерігається перетин концентраційних залежностей швидкості поширення звуку за різних температур; 3) коефіцієнт динамічної в'язкості набуває максимального значення. Важливою відмінною рисою спостережуваного структурного фазового переходу від неперервного фазового переходу, в околі критичної точки розшарування, є те, що зафіксовані максимуми різних динамічних властивостей спостерігаються за різних малих концентрацій спирту [91, 93].

Встановлено, що концентрації, на які припадають максимуми різних фізичних величин не збігаються оскільки для структурного фазового переходу обов'язково потрібно витримувати час встановлення рівноваги. Величина ж часу встановлення рівноваги може становити від доби до тижня.

Показано, що максимуми досліджуваних аномальних динамічних властивостей водних розчинів 1,2-пропилових спиртів зафіксовано не за концентрації їхньої особливої точки (x_s), причому $x_s \neq x_{max1}(\eta_s) \neq x_{max2}(c_s) \neq x_{max3}(\alpha)$.

Згідно з теорією динамічного скейлінгу результати дослідження ефективного коефіцієнта поглинання звуку слід аналізувати окремо у трьох динамічних областях: $\omega \tau_{fl} \ll 1$; $\omega \tau_{fl} \gg 1$; $\omega \tau_{fl} \sim 1$, розміри мікронеоднорідностей у яких, відповідно, незначні, або суттєві, чи знаходяться на межі визначення.

Вперше визначено температуру особливої точки водних розчинів 1,2-пропилових спиртів, як точка перетину кривих температурних залежностей

коефіцієнта поглинання, швидкості поширення звуку та динамічної в'язкості за різних концентрацій: $T_S=(313,0\pm 2,0)$ [91, 93].

Вперше, за експериментальними даними динамічної в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку, визначено концентрацію особливої точки водних розчинів 1,2-пропілових спиртів, як точку перетину кривих концентраційних залежностей відповідних величин вздовж ізотерм: $x_s = 0.03 \div 0.006$ [91, 93].

Показано, що ступінь гідрофобності молекул водних розчинів спиртів змінюється при зміні температури. Гідрофобна взаємодія та водневі зв'язки відповідальні за структурний фазовий перехід LLPT. Перехід відбувається в околі 42°C , коли вода змінює свою структуру [91, 93].

Оцінені розміри та часи життя мікронеоднорідностей, що виникають в околі структурного фазового переходу у водних розчинах спиртів.

Вперше оцінено внесок в ефективний коефіцієнт поглинання звуку, який пов'язаний із розсіянням звуку на мікронеоднорідностях водних розчинів, що утворюються навколо молекул спирту поблизу особливих точок [93].

ВИСНОВКИ

Основні результати та висновки роботи можна сформулювати у вигляді таких тверджень.

1. Доведено ефективність застосування моделі для опису аномальної поведінки динамічної в'язкості та коефіцієнта поглинання звука в молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних бінарних розчинах, що належать до одного класу універсальності – 3-вимірної моделі Ізінга, як суми регулярної та флуктуаційної частин досліджуваних динамічних властивостей.
2. Показано, що вздовж критичної ізоконцентрати флуктуаційна частина як динамічної в'язкості, так і коефіцієнта поглинання звуку є меншою за їхню регулярну частину, а отже в експериментальних умовах, доступних для спостереження, не виконується припущення теорії динамічного скейлінгу.
3. Підтверджено висновок кінцево-розмірної теорії масштабних перетворень щодо скінченного значення в'язкості та коефіцієнта поглинання звуку за критичних значень концентрації та температури. Доведено ефективність застосування удосконаленого рівняння Фіксмана, що враховує просторову дисперсію системи при аналізі аномальних експериментальних даних динамічної в'язкості молекулярних, йонно-молекулярних та йонно-електронних розчинів, як у флуктуаційній, так і в кросоверній області вздовж різних термодинамічних напрямків.
4. Аналіз даних про динамічну в'язкість дозволив запропонувати метод визначення радіуса кореляції для йонно-електронних розчинів на кривій співіснування, критичній ізотермі та ізоконцентраті.
5. Розроблено метод визначення внеску у ефективний коефіцієнт поглинання звуку, який спричинений аномальним розсіянням звуку на мікронеоднорідностях, що утворюються у водних бінарних розчинах поблизу їхніх особливих точок чи на флуктуаціях концентрацій поблизу критичної точки розшарування.
6. Встановлено, що лише у флуктуаційній області $\omega \tau_{fl} \gg 1$ теорія

релаксуючої теплоємності Феррела-Бхатачаржи адекватно описує аномалії коефіцієнта та швидкості поширення звуку. При цьому збільшення частоти, як і відхід температури чи концентрації розчинів від їхніх критичних значень переводить систему в кросоверну, або навіть гідродинамічну область.

7. Знайдено, що час встановлення рівноваги у водних розчинах спиртів в околі точки структурного фазового переходу рідина-рідина значно більший за час встановлення рівноваги у бінарних розчинах поблизу критичної точки розшарування, що і є ключовою динамічною відмінністю мезомасштабного структурного фазового переходу рідина-рідина від критичного розшарування у бінарних розчинах.

8. Аналіз температурних залежностей швидкості поширення та коефіцієнта поглинання звуку при підході за температурою до критичної точки з боку гомогенного стану дозволив запропонувати метод, що дозволяє оцінити час життя флуктуацій концентрацій у досліджуваних бінарних розчинах.

9. Знайдено, що в досліджуваних водних розчинах 1,2-пропілових спиртів структурний фазовий перехід рідина-рідина відбувається в околі 42°C , що зумовлено температурними залежностями водневих зв'язків компонентів розчину.

10. Вперше, з експериментальних даних визначено температуру особливої точки системи вода-спирт, як точку перетину, за різних концентрацій, температурних залежностей та концентрацію особливої точки, як точку перетину концентраційних залежностей за різних температур динамічної в'язкості, коефіцієнта поглинання та швидкості поширення звуку.

11. Оцінені розміри та часи життя мікронеоднорідностей, що виникають в околі структурного фазового переходу у водних розчинах спиртів.

12. Доведено, що положення максимумів досліджуваних аномальних динамічних властивостей водних розчинів спиртів за концентрацією не відповідають значенню концентрацій їхніх особливих точок.

СПИСОК ЦИТОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Amani J. Phase behavior of Athabasca bitumen+water mixtures at high temperature and pressure / J. Amani, R. Gray Mohammad, Murray, M. Shaw // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2013. — V. 77. — P. 142–152.
2. Anisimov M. A. Universality versus nonuniversality in asymmetric fluid criticality / M. A. Anisimov // *Condens. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 23603:1–10.
3. Beysens D. A. The phase transition of gases and liquids / D.A. Beysens, Y. Garrabos // *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. — 2000. — V. 281. — P. 361–380.
4. Huber P. Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2015. — V. 27, №. 10. — C. 103102.
5. Gross M. Critical dynamics of an isothermal compressible nonideal fluid / M. Gross, F. Varnik // *Physical Review E*. — 2012. — V. 86. — P. 61119.
6. Agayan V.A. Crossover parametric equation of state for Ising-like systems / V.A. Agayan, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *Physical Review E*. — 2001. — V. 64. — P. 26125.
7. Kozlovskii M. P., Romanik R. V. Influence of an external field on the critical behavior of the 3D Ising-like model // *Journal of Molecular Liquids*. — 2012. — V. 167. — P. 14-17.
8. Corberi F. Singular behavior of fluctuations in a relaxation process / F. Corberi, G. Gonnella, A. Piscitelli // *Journal of Non-Crystalline Solids* — 2015. — V. 407. — P. 51 – 56.
9. Skibinsky A. Liquid-liquid phase transitions for soft-core attractive potentials / A. Skibinsky, S.V. Buldyrev, G. Franzese, et al // *Physical Review E*. — 2004. — V.69, №. 6. — P. 061206.
10. Cagniard L. V. Expose de quelques resultats obtenu par / L. T. Cagniard // *Annales de Chimie et de Physique* — 1822. — V. 21. — P. 127–132.

11. The Nobel Prize in Physics 2016 [Электронный ресурс]. URL: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2016/.
12. Arai Y. Supercritical fluids: molecular interactions, physical properties and new applications / Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi. — Springer science & business media, 2013. — 446 p.
13. Cuccoli A. Critical and paramagnetic spin dynamics in an antiferromagnetically coupled Heisenberg magnet: results for RbMnF_3 / A. Cuccoli, S.W. Lovesey, V. Tognetti // *Journal of Physics: Condensed Matter* — 1994. — V.6, №37 — P. 7553
14. Gaiduk E.A. Dynamical crossover in supercritical core-softened fluids / E.A. Gaiduk, Y.D. Fomin, V. N. Ryzhov, et al // *Fluid Phase Equilibria*. — 2016. — V.417. — P. 237–241.
15. Kandil M.E. Simulation and measurements of volumetric and phase behavior of carbon dioxide + higher alkanes at high pressure: $\{\text{CO}_2\}$ + n-decane at temperatures (313–410) K and pressures up to 76 {MPa} / M.E. Kandil, N.M. Al-Saifi, A.S. Sultan // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. — 2016. — V.53. — P.198–206.
16. Kats E. I. Theory of the anomalous critical behavior for the smectic-A–hexatic transition / E.I. Kats, V.V. Lebedev, A.R. Muratov // *Physical Review E*. — 2016. — V.93, №6 — P.62707.
17. McHugh M. Supercritical fluid extraction: principles and practice / M. McHugh, V. Krukonis. — Elsevier, 2013. — 512 p.
18. Metzler R. Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking / R. Metzler, J.-H. Jeon, A.G. Cherstvy, et al // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — V.16. — P. 24128–24164.
19. Radzhabova L.M. Experimental study of the isochoric heat capacity and coexistence-curve singular diameter of sec-butanol near the critical point and Yang-Yang anomaly strength / L.M. Radzhabova, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov, et al // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 2013. — V.51. — P. 75–101.

20. Talmaciu A.I. Isolation of bioactive compounds from spruce bark waste using sub- and supercritical fluids / A.I. Talmaciu, M. Ravber, I. Volf, Ž. Knez, et al // *The Journal of Supercritical Fluids* — 2016. — V.117. — P.243– 251.
21. Tarakowski R. {VIS} spectroscopy and pressure induced phase transitions – Chasing the olive oils quality / R. Tarakowski, A. Malanowski, R. Kościeszka, et al // *Journal of Food Engineering* — 2014. — V.122. — P.28– 32.
22. Горбатый Ю.Е. Сверхкритическое состояние воды / Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко // *Сверхкритические Флюиды: Теория и практика* — 2007. — Т.2. — С.5– 19.
23. Залепугин Д. Ю. Импрегнация пористых полимеров в сверхкритических средах и некоторые направления практического использования полученных композитных материалов / Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, В.С. Мишин, и др // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика.* — 2008. — Т.3, №4. — С. 56 - 65.
24. Залепугин Д. Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова и др. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и практика.* — 2006. — Т.1. — С.27– 51.
25. *The Journal of Supercritical Fluids* [Электронный ресурс]. URL: <http://www.journals.elsevier.com/the-journal-of-su>.
26. *Сверхкритические Флюиды: Теория и практика* [Электронный ресурс]. URL: <http://www.scf-tp.ru/>
27. Jedlovszky P. Structural and thermodynamic properties of different phases of supercooled liquid water / P. Jedlovszky, L.B. Pártay, A.P. Bartók, et al // *The Journal of Chemical Physics* — 2008. — V.128. — P.244503.
28. Koga K. First-order transition in confined water between high-density liquid and low-density amorphous phases / K. Koga, H. Tanaka, X.C. Zeng // *Nature* — 2000. — V.408. — P. 564–567.
29. Mishima O. The relationship between liquid, supercooled and glassy water / O. Mishima, H.E. Stanley // *Nature* — 2008. — V.396. — P. 329–335.

30. Poole P.H. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses / P. H. Poole, T. Grande, C.A. Angell, et al // *Science* — 1997. — V. 275. — P. 322–323.
31. Poole P. H. Phase behaviour of metastable water / P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, et al // *Nature* — 1992. — V.360. — P. 324–328.
32. Stanley H.E. Understanding static and dynamic heterogeneities in confined water / H.E. Stanley // *Zeitschrift für Physikalische Chemie International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics* — 2009. — V.223, №9. — P. 939 – 956.
33. Katayama Y. A first-order liquid–liquid phase transition in phosphorus / Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, et al // *Nature* — 2000. — V. 403, № 6766. — P.170– 173.
34. Fisher M.E. The theory of equilibrium critical phenomena / M.E. Fisher // *Reports on Progress in Physics* — 1967. — V. 30, № 2. — P. 615.
35. Ferrell R.A. Decoupled-mode dynamical scaling theory of the binary-liquid phase transition / R.A. Ferrell // *Physical Review Letters* — 1970. — V. 24, №21. — P. 1169.
36. Kadanoff L.P. Transport coefficients near the liquid-gas critical point / L.P. Kadanoff, J. Swift // *Physical Review*. — 1968. — V. 166, № 1. — P. 89.
37. Khelalfa R. Study of Fluid Flow Passing Through the Vicinity of the Critical Point / R. Khelalfa, P., O. Logerais, J. F. Durastanti, et al // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. — 2014. — V. 28, № 2. — P. 303– 312.
38. Onuki A. Phase transition dynamics / Onuki A. — Cambridge University Press, Cambridge, England 2002. — 605 p.
39. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. — М.: Наука, 1987. — 272 с.
40. Булавін Л.А. Критичні властивості рідин. — К.: РВЦ Київського університету, 2002. — 279 с.
41. Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука. — 1982. — 381 с.

42. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. — Пер. с англ. — М.: Мир, 1973. — 419 с.
43. Ма Ш. Современная теория фазовых переходов. — М.: Мир, 1980. — 298 с.
44. Gallo P. Water: A tale of two liquids / P. Gallo, K. Amann — Winkel, C.A. Angell, et al // *Chemical reviews*. — 2016. — V. 116, № 13. — P. 7463–7500.
45. Umirzakov I.H. The relation of the parameters of the critical point of liquid-gas transition with the Boyle temperature // *arXiv Preprint arXiv*. — 2013. — 1305.1586.
46. Ustyuzhanin E. E. Scaling models of thermodynamic properties on the coexistence curve: problems and some solutions / E.E. Ustyuzhanin, V.V. Shishakov, I.M. Abdulagatov, et al // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. — 2012. — V. 6, № 8. — P. 912–931.
47. Zappoli B. General Introduction to Near-Critical and Supercritical Fluids / B. Zappoli, D. Beysens, Y. Garrabos // *Heat Transfers and Related Effects in Supercritical Fluids*. — Springer Netherlands — 2015. — P. 1–48.
48. J. Zyss, *Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices*. — Academic press, 2013. — 479 p.
49. Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. Київ: Наукова думка: Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. — Киев: Наукова думка. — 1985. — 223 с., 1985. 223 с.
50. Иванов Д. Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. — М.: Физматлит, 2003. — 248 с.
51. Иванов Д. Ю. Критические явления в чистых жидкостях // *Вестник СИБГУТИ*. 2009. С. 94–104.
52. Новиков И.И. Фазовые переходы и критические точки между твердотельными фазами. : Наука М., 2008. 162 с.
53. Фишер М. Природа критического состояния. — Пер. с англ. — М.: Мир, 1968. — 221 с.

54. Чайкина Ю.А. Особенности локального движения в критических и сверхкритических флюидах / Ю.А. Чайкина // Сверхкритические флюиды: теория и практика. — 2011. — Т. 6, № 2. — С. 4–26.
55. Chalyi A.V. Non-homogeneous liquids near the critical point and the boundary of stability // *Sov. Sci. Rev. A. Phys.* 1992. Т. 16. С. 1—103.
56. Chalyi A.V. Critical phenomena in finite-size systems / A.V. Chalyi // *Journal of Molecular Liquids.* — 1993. — V. 58. — P. 179–195.
57. Kozlovskii M.P. Recurrence relations for the three-dimensional Ising-like model in the external field / M.P. Kozlovskii // *Condensed Matter Physics.* — 2005. — V. 8, № 3. — P. 473–506.
58. Альохін О. Д. Критичний стан речовини в полі гравітації Землі / О. Д., Альохін, А. К. Дорош, Є. Г. Рудников. — Київ: Політехніка, 2013. — 402 с.
59. Шиманская Е.Т. Форма кривой сосуществования вблизи критической точки неона и дейтероводорода / Е.Т. Шиманская, А.В. Олейникова, Ю.И. Шиманский // *Физика низких температур.* — 1990. — Т. 16, № 11. — С. 1377–1382.
60. Шиманская Е.Т. Экспериментальное определение критических показателей, асимметричных и неасимптотических поправок в уравнении кривой сосуществования фреона-113 / Е.Т. Шиманская, И.В. Безручко, Б. И. Басок, Ю.И. Шиманский // *ЖЭТФ.* 1981. Т. 80. № 1. С. 13.
61. Булавин Л.А. Расчет профиля плотности жидкости в плоских несмачиваемых порах / Л.А. Булавин, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сысоев // *Журн. физ. химии.*—1996. — V.70, №3. — С. 559–561.
62. Адаменко І. І. Фізика рідин та рідинних систем / І. І. Адаменко, Л. А. Булавін. — К.: АСМІ, 2006. — 650 с.
63. Булавін Л.А. Критичні явища в неоднорідних системах: Навч. посібник для студент / Л. А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоев. — К.: Наукова думка, 1999. — 270 с.
64. Булавін Л.А. Критичні явища розшарування в рідинах на землі та в

космосі / Л. А. Булавін, Ю. О. Плевачук, В. М. Склярчук. — К.: Наукова думка, 2011. — 278 с.

65. Das S.K. Critical dynamics in a binary fluid: simulations and finite-size scaling / S.K. Das, M.E. Fisher, J.V. Sengers, H. J. // *Physical review letters*. — 2006. — V. 97, № 2. — P. 025702.

66. Сперкач В. С. Акустичні властивості рідинних систем поблизу критичної температури / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // *УФЖ*. — 2004. — Т. 49, № 7. — С. 655-659.

67. Сперкач В. С. Акустичні властивості рідинних систем поблизу критичної температури / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // *УФЖ*. — 2004. — Т. 49, № 10. — С. 976-978.

68. Сперкач В. С. Поглинання звуку в розчинах поблизу критичної температури розшарування / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // *Вісник Національного авіаційного університету*. — 2005. — № 1. — С. 74-76.

69. Plevachuk Yu. Experimental studies of phase equilibria in high-temperature ternary immiscible metallic melts / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, **O. Bilous**, L. Bulavin // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2007. — №353. — P. 3310–3313.

70. Альохін О. Д. Поведінка в'язкості рідинних систем поблизу критичної температури розшарування / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // *УФЖ*. — 2007. — Т. 52, № 8. - С. 795 – 799.

71. Альохін О. Д. Експериментальна перевірка рівняння критичної в'язкості / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус**, Ю. В. Подкур // *Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки*. — 2007. — № 2. — С. 308– 310.

72. Альохін О. Д. Порівняльний аналіз рівнянь в'язкості рідин поблизу критичної точки / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // *Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки*. — 2007. — № 3. — С. 263 — 265.

73. Plevachuk Yu. Investigation of the critical region in monotectic systems by viscosity measurements / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, L. Bulavin, **O. Bilous** // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2008. — V. 98. — P. 022007.

74. Альохін О. Д. Теплоємність наносистем поблизу критичної точки / О. Д. Альохін, Б. Ж. Абдикарімов, Є. Г. Рудніков, **О. І. Білоус**, Ю. П. Складаров // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2009. — № 1. — С. 223 - 227.
75. Алехин А. Д. Анализ уравнений вязкости двойных растворов вблизи критической температуры / А. Д. Алехин, **О.И. Білоус**, Б. Т. Елеусинов, Абдикаримов Б. Ж. // Вестник КазНУ: Серия Физическая. — 2008. — № 27. — С. 10 – 19.
76. Рудніков Є.Г Застосування симетричної алгебри флуктуюючих величин до Ван-дер-Ваальсової моделі газу флуктуацій параметру порядку / Є. Г. Рудніков, Ю. Л. Остапчук, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико—математичні науки. — 2011. — № 3. — С. 273 - 278.
77. Алехин А. Д. Связь амплитуд параметрического уравнения состояния с критическим фактором сжимаемости вещества / А. Д. Алехин, **О.И. Білоус** // Мониторинг. Наука и технологии. — 2012. — № 1(10). — С. 68 - 73.
78. Алехин А. Д. Параметрическое представление гравитационного эффекта в критическом флюиде / А. Д. Алехин, **О.И. Білоус**, Е. Г. // Мониторинг. Наука и технологии. — 2012. — № 3(12). — С. 82 - 88.
79. Альохін О. Д. Розрахунки амплітуд параметричного рівняння стану різноманітних речовин поблизу критичної точки / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2012. — № 1. — С. 305 - 306.
80. Альохін О. Д. Аналіз величин критичних показників визначених різними теоретичними та емпіричними методами / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2013. — № 1. — С. 275 - 278.
81. Альохін О. Д. Визначення критичних температур речовини за даними критичної опелесценції / О. Д. Альохін, **О. І. Білоус**, А. М. Репула // Вісник

Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2014. — № 1. — С. 253 - 256.

82. Plevachuk Yu. Viscosity of liquid binary Pb-Zn alloys in the miscibility gap region / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, O. Alekhin, **O. Bilous** // Journal of Non-Crystalline Solids — 2014. — V. 391. — P. 12 - 16.

83. Алехин А. Д. Метод определения критических параметров вещества по данным критической опалесценции и кривой сосуществования / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус**, А. В. Войтешенко // Мониторинг. Наука и технологии. — 2014. — № 3(20). — С. 60 - 66.

84. Алехин А. Д. Феноменологический подход к оценке величин критических показателей критического флюида / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус** // ТВГ. — 2015. — Т. 53, вып. 2. — С. 204–211.

85. Альохін О. Д. Зіставлення рівнянь критичної в'язкості на основі теорії динамічного скейлінгу з урахуванням просторової дисперсії системи / О. Д. Альохін, А. В. Войтешенко, Є. Г. Рудніков, **О. І. Билоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2015. — № 1. — С. 199 - 202.

86. Alekhin A.D. A Critical Fluid in the Earth's Gravity Field / A.D.Alekhin, **O. I. Bilous** // Russian Journal of Physical Chemistry B. — 2015. — V. 9, № 7. — P. 1–8.

87. **Билоус О. И.** Аномалии коэффициента поглощения ультразвука бинарных сверхкритических флюидов / **О.И. Билоус** // Мониторинг. Наука и технологии. — 2016. — № 1(26). — С. 71 - 76.

88. Булавін Л. А. Аномальне послаблення ультразвуку поблизу критичної точки розшарування розчину н-пентанол-нітрометан / Л. А. Булавін, **О. І. Билоус**, О. С. Свечнікова // УФЖ. — 2016. — Т. 61, № 5. — С. 383 - 388.

89. Булавін Л. А. Швидкість та поглинання звуку в розчині нітробензол-н-гексан поблизу критичної температури розшарування / Л. А. Булавін, **О. І. Билоус**, О. С. Свечнікова // ДАН України. — 2016. — № 8. — С. 53 - 62.

90. Булавін Л. А. Час життя флуктуацій концентрацій поблизу критичної точки розшарування бінарного розчину н-пентанол-нітрометан / Л. А. Булавін, **О. І. Білоус**, О. С. Свечнікова // УФЖ. — 2016. — Т. 61, № 10. — С. 885 - 891.
91. **Білоус О. І.** Вплив додавання КСІ на динамічні властивості водних розчинів 1,2 - пропілового спирту в околі особливої точки / **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2016. — № 3. — С. 135 – 138.
92. **Білоус О. І.** Визначення радіуса кореляції на окремих гілках кривої співіснування за даними динамічної в'язкості бінарного розчину Ga-Pb / **О. І. Білоус** // Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. — 2016. — № 4. — С. 78 - 81.
93. Bulavin L. A. Anomalous propagation and scattering of ultrasound in 2-propanol water solution near its singular point / L. A. Bulavin, A. V. Chalyi, **O. I. Bilous** // Journal of Molecular Liquids. — [Електронний ресурс]: Available online 16 January 2017. — Режим доступу до журналу: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.040>.
94. Сперкач В. С. Определение критического динамического показателя поглощения звука / В. С. Сперкач, А. Д. Алехин, **О. И. Билоус**, С. А. Теренчук // Материалы конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, Республика Дагестан, 2004. – С. 215 - 218.
95. Алехин А. Д. Вязкость растворов и расплавов вблизи критической температуры расслоения / А.Д. Алехин, Л.А. Булавин, **О.И. Билоус** и др. // Сборник трудов международной конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, Республика Дагестан, 2004. – С. 219 - 222.
96. Sperkach V. S. Features of behaviour of an absorption coefficient of a sound near to a critical point / V. S. Sperkach, A. D. Alekhin, **O. I. Bilous** // Academic council on problem of liquid state physics at the presidium of national academy of sciences of Ukraine Ukrainian physical society. – Kyiv, 2005. – P. 107.

97. Алехин А. Д. Уравнение критической вязкости и его асимптотики / А. Д. Алехин, **О. И. Билоус** // Материалы конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, Республика Дагестан, 2004. – С. 162 - 165.
98. Алехин А. Д. Определение критического показателя вязкости / А. Д. Алехин, В. С. Сперкач, **О. И. Билоус** // Материалы конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, Республика Дагестан, 2000. – С. 205 - 206.
99. Алехин А. Д. Вязкость двойных растворов вблизи критической температуры. / А. Д. Алехин, **О. И. Билоус** // Сборник докладов первой международной научно-технической конференции «Производства гофрированного картона и гофротары» (Украина 21-23 березня, 2006). – Киев, 2006. – Р. 76– 82.
100. Сперкач В. С., Визначення критичного динамічного показника поглинання звуку для бінарних розчинів / В. С. Сперкач, А. Д. Алехин, **О. И. Билоус** // Тезисы докладов XXII научной конференции стран СНГ “Дисперсные системы”. – Одесса, Украина, 2006. – С. 312 - 313.
101. Сперкач В. С. Поглинання звуку поблизу критичної температури розшарування розчину ніробензол-гексан / В. С. Сперкач, О. Д. Альохін, А. К. Дорош, **О. И. Билоус** та ін. // Технологія та техніка друкарства, Київ: НТУУ КПІ. – 2007. – С. 76– 82.
102. Алехин А. Д. Вязкость двойных растворов вблизи критической температуры расслоения / А. Д. Алехин, **О. И. Билоус**, Б. Т. Елеуссинов, Ю. В. Подкур // XXIII научная конференция стран СНГ «Дисперсные системы». – Одесса, Украина, 2008. – С. 25–26.
103. Alekhin A. D. Equation of state for nano-systems / A. D. Alekhin, **О. I. Bilous**, Yu. Podkur // IX International Young Scientists Conference SPO, October 23-26, 2008. Optics and High Technology Material Science. Scientific Works. – Kyiv, 2008. – P. 36.
104. Алехин А. Д. Теплоемкость нанофлуктуационных систем вблизи критической точки / А. Д. Алехин, Б. Ж. Абдикаримов, Е. Г. Рудников, **О. И. Билоус**, Ю. Л. Остапчук, Л. Н. Гаркуша // Материалы конференции

“Физика фазовых переходов”. – Махачкала, Республика Дагестан, 2009. – С. 232–235.

105. Рудніков Є. Г. Термодинамічні потенціали та термодинамічні характеристики речовини поблизу критичної точки / Є.Г. Рудніков, О. Д. Альохін, **О. І. Білоус** та ін. // XXIV-ая научная конференция стран СНГ "Дисперсные системы". – Одеса, 2010. – С. 246 - 247.

106. Абдикаримов Б. Ж. Коэффициент диффузии раствора метанол-гексан вблизи критической температуры расслоения / Б. Ж. Абдикаримов, А. Д. Алехин, С. Г. Неделько, С. Г. Остапченко, Л. В. Поперенко, **О. И. Білоус** // Сборник трудов международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах". – Махачкала, 2010. – С. 371 - 374.

107. Alekhin O. D. Analysis of equations of the viscosity for substance at the critical state and the region of their application / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, B. T. Yeleusinov et al // Abstract of the 5th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 21-24, 2010). – Kyiv, 2010. – P. 156.

108. Алехин А. Д. Вязкость широкого класса двойных растворов вблизи критической температуры расслоения / А.Д. Алехин, **О.И. Білоус**, Ю.Л. Остапчук, Е.Г. Рудников, Л.Н. Гаркуша, Б.Т. Елеуссинов // Материалы конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, Республика Дагестан, 2010. – С. 379 - 382.

109. Алехин А. Д. Параметрическое представление уравнения состояния критического флюида / А. Д. Алехин, **О.И. Білоус**, Е. Г. // XXV международная научная конференция "Дисперсные системы" (17-21 сентября, 2012). – Одесса, 2012. – С. 20-21.

110. Алехин А. Д. Визуализация поверхностей параметров модели параметрического скейлинга / А.Д. Алехин, Е.Г. Рудников, **О.И. Білоус** / Тезисы Международного симпозиума «Физика сложных жидкостей» памяти Александра Всеволодовича Затовского (1942-2006). – Одесса, 2012. – С. 54.

111. Алехин А. Д. Viscosity of complex liquid system near the critical consolute temperature / A.D. Alekhin, O.I. Bilous, Y.L. Ostapchuk, E.G. Rudnikov, A.V. Kulinich, S.A. Makarchuk // Abstracts of POLYSOLVAT-9. Polymer-solvent Complexes and Intercalates. – Kiev, 2012. – С. 73.
112. Алехин А. Д. Фазовые диаграммы критического флюида в параметрическом представлении / А.Д. Алехин, Е.Г. Рудников, О.И. Билоус // Сборник трудов II Всероссийской школы-семинара молодых ученых «Физика фазовых переходов», посвященная 55-летию создания института и 105-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Х.И. Амирханова. – Махачкала, 2012. – С. 212–215.
113. Алехин А. Д. Зависимость амплитуд параметрического скейлинга от фактора сжимаемости широкого класса жидкостей / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус** // Сборник трудов II Всероссийской школы-семинара молодых ученых «Физика фазовых переходов», посвященная 55-летию создания института и 105-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР Х.И. Амирханова. – Махачкала, Республика Дагестан, 2012. – Р. 205–208.
114. Алехин А. Д. Уравнение состояния критических флюидов на основе Ван-дер-Ваальсовой модели газа флуктуаций параметра порядка / А.В. Кулинич, А.Д. Алехин, **О.И. Билоус**, Ю.Л. Остапчук, Е.Г. Рудников // Материалы Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья». – Архангельск, 2012. – С. 13–14.
115. Alekhin A. D. 3-Dimensional surfaces of correlation and thermal characteristics of homogeneous and inhomogeneous molecular liquids under the earth gravity / A. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, E.G. Rudnikov // XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals» (22-29 September, 2013). – Beregove, 2013. – P. 60.
116. Alekhin A. D. Equation of state of a critical fluid in a parametric representation / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous** // VI Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals,

technology, innovation" Book of Abstracts (16-21 September, 2013). – Zelenogradsk, 2013. – P. 266 - 267.

117. Alekhin O. D. Correlation and thermal characteristics of liquids in the field of gravitation of the earth near the critical point / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, E. G. Rudnikov, E.T. Shimanskaya // Abstract of the 6th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 23-27, 2014). – Kyiv, 2014. – P. 240.

118. Алехин А. Д. Флуктуационно-структурные характеристики критического флюида / А. Д. Алехин, **О.И. Билоус** // Материалы конференции «РКТС-14» с международным участием по теплофизическим свойствам веществ (15-17 октября, 2014). – Казань, 2014. – Т. 2. – С. 86 - 89.

119. Alekhin O. D. Properties of critical fluid are in the field of gravitation of Earth / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous** // Abstract of the 6th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 23-27, 2014). – Kyiv, 2014. – P. 250.

120. Алехин А. Д. Новый метод определения критических параметров индивидуальных веществ и двойных растворов / А.Д. Алехин, **О.И. Билоус**, А.В. Войтешенко, Е.Т. Шиманская // XXVI международная научная конференция 22-26 сентября 2014 года «Дисперсные системы». – Одесса, 2014. – С. 20–21.

121. Alekhin O. D. The determination value of critical parameters fluid on experimental dates of gravitational effect / A. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, E.T. Shimanskaya, A.N. Repula // Abstract of the 6th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 23-27, 2014). – Kyiv, 2014. – P. 251.

122. Alekhin O. D. Equation of state of small confined system near the critical point / A. D. Alekhin, **O. I. Bilous**, E.G. Rudnikov // Abstract of the 6th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 23-27, 2014). – Kyiv, 2014. – P. 252.

123. Алехин А. Д. Регулярная и флуктуационная составляющие критических показателей критического флюида / А.Д. Алехин, **О.И. Билоус** // XXVI

международная научная конференция 22-26 сентября 2014 года «Дисперсные системы». – Одесса, 2014. – С. 18–19.

124. Войтешенко А. В. Критическая вязкость растворов вдоль различных термодинамических направлений / А. В. Войтешенко, А. Д. Алехин, **О. И. Билоус** и др. // XXVI международная научная конференция "Дисперсные системы" (22-26 сентября, 2014). – Одесса, 2014. – С. 35 - 36.

125. Алехин А. Д. Флуктуационно-структурные характеристики критического флюида / А. Д. Алехин, О. И. Билоус // XIV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ с 15 по 17 октября 2014 года. – Казань, 2014. – С. 86–89.

126. Алехин А. Д. Параметрическое представление равновесных и кинетических свойств критического флюида / А. Д. Алехин, О. И. Билоус, Е. Г. Рудников // XIV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ с 15 по 17 октября 2014 года. – Казань, 2014. – С. 83–86.

127. Alekhin A. D. Experimental verification equation for a critical viscosity on basis of the theory of dynamic scaling and allowance for spatial dispersion system / O. D. Alekhin, E. G. Rudnikov, A. V. Voiteshenko, **O. I. Bilous** et. al // VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals, technology, innovation" Book of Abstracts (14-19 September, 2015). – Zelenogradsk, 2015. – CR-3, P. 278 - 279.

128. Alekhin A. D. Regular and fluctuation components of critical indices of a critical fluid / O. D. Alekhin, **O. I. Bilous** // VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals, technology, innovation" Book of Abstracts (14-19 September, 2015). – Zelenogradsk, 2015. – P. 275 - 277.

129. Alekhin A. D. Comparison of the critical viscosity equations based on the theory of dynamic scaling and taking into account of the system spatial dispersion / A. D. Alekhin, Y. L. Ostapchuk, A. V. Voyteshenko, V. I. Kovalchuk, B. T. Yeleussinov, A. G. Galichev, **O. I. Bilous**, Y. G. Rudnikov // 7th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems. – Kyiv, 2016. – P. 210.

130. Bulavin L.A. Dynamical anomalies near liquid-liquid phase transition / L.A. Bulavin, A.V. Chalyi, O.I., **O. I. Bilous** // Abstract of the 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 27-31, 2016). – Kyiv, 2016. – PL-5.9-5. – P. 6.
131. **Bilous O.I.** Anomalies of the critical concentration of the sound absorption solution n-pentanol nitromethane / **O. I. Bilous**, A. V. Chalyi // Abstract of the 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 27-31, 2016). – Kyiv, 2016. – 9-3. P. 197.
132. **Bilous O.I.** Temperature and concentration dependence of sound absorption of water solutions 1,2-propyl alcohol near their singular points / **O. I. Bilous** // Abstract of the 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 27-31, 2016). – Kyiv, 2016. – 9-4. P.197.
133. **Bilous O.I.** Behavior of viscosity and the speed of sound of water solutions 1,2-propyl alcohol near their singular points / **O. I. Bilous** // Abstract of the 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (May 27-31, 2016). – Kyiv, 2016. – 9-5. P.197.
134. Анисимов М. И Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ / М. Анисимов, В.А. Рабинович, В.В. Сычев. — М.: Энергоиздат, 1990. — 190 с.
135. Gibbs J.W. Elementary Principles in Statistical Mechanics / J.W. Gibbs // German translation by E. Zermelo: Elementare Grundlagen der statistische Mechanik. (New York: C. Scribner's Sons, 1902)
136. Ван-дер-Ваальс И. Д. Курс термостатики / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм // ОНТИ. — 1936. — Т. 1. — С. 452.
137. Ornstein L. S. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance / L.S. Ornstein, F. Zernike // Proc. Acad. Sci. Amsterdam — 1914. — V. 17, № 2. — P. 793 - 806.
138. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I / L. Onsager // Physical review. — 1931. — V. 37, № 4. — P. 405.
139. Fisher M.E. Theory of critical-point scattering and correlations. I. The Ising

- model / M.E. Fisher, R.J. Burford // *Physical Review*. — 1967. — V. 156, № 2. — P. 583.
140. Гуттенгейм Э. А. Современная термодинамика. — М., Л.: Гос- химиздат, 1941. — 188 с.
141. Berg B.A. Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions / B.A. Berg, T. Neuhaus // *Physical Review Letters*. — 1992. — V. 68, № 1. — P. 9.
142. Buice M.A., Field-theoretic approach to fluctuation effects in neural networks / M.A. Buice, J.D. Cowan // *Physical Review E*. — 2007. — V. 75, № 5. — P. 051919.
143. Fredrickson G.H. Field-theoretic computer simulation methods for polymers and complex fluids // *Macromolecules*. — 2002. — V. 35, № 1. — P. 16 – 39.
144. Janssen H.K. On the nonequilibrium phase transition in reaction-diffusion systems with an absorbing stationary state / H.K. Janssen // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. — 1981. — V. 42, № 2. — P. 151 – 154.
145. Parisi G. Field-theoretic approach to second-order phase transitions in two- and three-dimensional systems / G. Parisi // *Journal of Statistical Physics*. — 1980. — V. 23, №1. — P. 49 – 82.
146. Le Guillou J. C. Critical exponents from field theory / J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin // *Physical Review B*. — 1980. — V. 21, № 9. — P. 3976.
147. Krinitsyn A.S. Calculations of the dynamical critical exponent using the asymptotic series summation method / A.S. Krinitsyn, V.V. Prudnikov, P.V. Prudnikov // *Theoretical and mathematical physics*. — 2006. — V. 147, № 1. — P. 561 – 575.
148. Ландау Л.Д. Об аномальном поглощении звука вблизи точек фазового перехода второго рода / Л.Д. Ландау, И.М. Халатников // *ДАН СССР*. — 1954. — Т. 96, № 3. — С. 469-472.
149. Солдатов Е. Д. Термодинамічна стійкість і критичний стан // *Вестник Днепропетровского университета. Серия «Физика. Радиоэлектроника»*. — 2008. — Т. 16, вып. 15, №2. P. 23-31.

150. Анисимов М.А. Изоморфизм критических явлений / М.А. Анисимов, А.В. Воронель, Е.Е. Городецкий // Журн. Эксп. И Теор. Физ. — 1970. — Т. 60. — С. 1117–1130.
151. Anisimov M.A. A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points / M.A. Anisimov, E.E. Gorodetskii, V.D. Kulikov, et al // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 1995. — V. 220, №3 — 4. — P. 277–324.
152. Sperkach V.S. Structure of filled liquid crystals studied by acoustic methods / V.S. Sperkach, A.V. Glushchenko, O.V. Yaroshchuk // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2001. — V. 367, № 1. — P. 463-474.
153. Gillis K.A. Bulk viscosity of stirred xenon near the critical point / K.A. Gillis, I.I. Shinder, M.R. Moldover // *Physical Review E*. — 2005. — V. 72, №.5 — P. 051201.
154. Maksimochkin G.I. Ultrasonic studies of structural transformations and phase transitions in liquid crystal emulsions / G.I. Maksimochkin, S.V. Pasechnik, A.G. Maksimochkin // *Acoustical Physics*. — 2011. — V. 57, № 2. — P. 264–270.
155. Bhattacharjee J.K. Fluctuations Near the Critical Micelle Concentration. I. Premicellar Aggregation, Relaxation Rate, and Isentropic Compressibility / J.K. Bhattacharjee, U. Kaatze // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2013. — V. 117, № 14. — P. 3790–3797.
156. Malanoski A.P. Theory of the acoustic realignment of nematic liquid crystals / A.P. Malanoski, V.A. Greanya, B.T. Weslowski, et al // *Physical Review E*. — 2004. — V. 69. — P. 21705.
157. Mirzaev S.Z. Scaling function of critical binary mixtures: Nitrobenzene-n-hexane data revisited / S.Z. Mirzaev, U. Kaatze // *Chemical Physics*. — 2012. — V.393. — P. 129–134.
158. Mirzaev S.Z. Adiabatic Coupling Constant of Nitrobenzene–n-hexan / S.Z. Mirzaev, U. Kaatze // *International Journal of Thermophysics*. — 2016. — V. 37, № 9. — P. 1–15.
159. Reehan M., Abu-Jafar M., Abdelraziq I. Critical behavior of the ultrasonic

attenuation for the binary mixture of water and phenol // *Acta Acustica united with Acustica*. — 2017. — V. 103. — № 1. — С. 1-5.

160. Selinger J.V. Acoustic realignment of nematic liquid crystals / J.V. Selinger, M.S. Spector, V.A. Greanya, et al // *Physical Review E*. — 2002. — V. 66, № 5. — P. 051708.

161. Капустин А.П., Капустина О.А. Акустика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1986. — 248 с.

162. Fixman M. Viscosity of critical mixtures / M. Fixman // *The Journal of Chemical Physics*. — 1962. — V. 36, № 2. — P. 310–318.

163. Shiwa Y., Kawasaki K. The Mode-Coupling Approach to Sound Propagation in a Critical Fluid. I—Correction Due to Hydrodynamic Interactions / Y. Shiwa, K. Kawasaki // *Progress of Theoretical Physics*. — 1981. — Т. 66, № 2. — P. 406-420.

164. Harada Y. Breakdown of the validity of the mode-coupling theory for sound propagation in a critical binary mixture / Y. Harada, Y. Suzuki, Y. Ishida // *Physical Review A*. — 1980. — V. 21, № 3. — P. 928.

165. Garland C.W. Ultrasonic study of critical behavior in the binary liquid 3- methylpentane+ nitroethane / C.W. Garland, G. Sanchez // *The Journal of chemical physics*. — 1983. — V. 79, № 6. — P. 3090–3099.

166. Bhattacharjee J.K. Does the Viscosity Exponent Derive from Ultrasonic Attenuation Spectra? / J.K. Bhattacharjee, S.Z. Mirzaev, U. Kaatz // *International Journal of Thermophysics*. — 2012. — V. 33, № 3. — P. 469–483.

167. Bhattacharjee J.K. Bulk viscosity universality and scaling function near the binary liquid consolute point / J.K. Bhattacharjee, I. Iwanowski // *The Journal of chemical physics*. — 2009. — V. 131, №17. — P. 174502.

168. Булавін Л.А. Критичні явища розшарування в рідинах на землі та в космосі / Л. А. Булавін, В. М. Сисоєв. — К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2010. — 400 с.

169. Kawasaki K. High-frequency sound attenuation and dispersion in the critical region // *Phys. Rev.* — 1971. — V. 3A. — P. 1097-1104.

170. Kadanoff L.P. Wave-function fluctuations in finite superconductors // *Comments Solid State Phys.* - 1968. - V.1, №2. - P.52-55.
171. Kadanoff L.P., Swift J. Transport coefficients near the liquid-gas critical point // *Phys. Rev.* - 1968. - V.166, №1. - P.89 - 101.
172. Beysens D. Experimental determinations of universal amplitude combination for binary fluids. II. Dynamics / D. Beysens, A. Bourgois, G. Paladin // *Physical Review A*. — 1984. — V. 30, № 5. — P. 2686.
173. Nieuwoudt J.C. A reevaluation of the viscosity exponent for binary mixtures near the consolute point / J.C. Nieuwoudt, J.V. Sengers // *The Journal of chemical physics*. — 1989. — V. 90, № 1. — P. 457 – 462.
174. Ferrell R.A. Dynamic universality and the critical sound velocity in a binary liquid / R.A. Ferrell, J.K. Bhattacharjee // *Physical Review B*. — 1981. — V. 24, № 7. — P. 4095.
175. Fisher M.E. The renormalization group in the theory of critical behavior / M. E. Fisher // *Reviews of Modern Physics*. — 1974. — V. 46, № 4. — C. 597.
176. Folk R. Critical dynamics: a field-theoretical approach / R. Folk, G. Moser // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 2006. — V. 39, № 24. — P. 207.
177. Halperin B.I. Scaling laws for dynamic critical phenomena / B.I. Halperin, P.C. Hohenberg // *Physical Review*. — 1969. — V. 177, № 2. — P. 952.
178. Hegseth J.J. Imaging critical fluctuations of pure fluids and binary mixtures / J.J. Hegseth, A. Oprisan, Y. Garrabos, et al // *Physical Review E*. — 2014. — V. 90, № 2. — P. 022127.
179. Kawasaki K. Theory of early stage spinodal decomposition in fluids near the critical point. I // *Progress of Theoretical Physics*. — 1977. — V. 57. — №. 3. — P. 826-839.
180. Вильсон К.Д. Ренормализационная группа и критические явления / К.Д. Вильсон // *Успехи физических наук*. — 1983. — Т. 141, № 10. — С. 193 – 220.
181. Wilson K.G. Renormalization group and critical phenomena. I. Renormalization group and the Kadanoff scaling picture / K.G. Wilson // *Physical review B*. — 1971. — V. 4, № 9. — P. 3174.

182. Kaatze U. High-Frequency Shear Viscosity of Low-Viscosity Liquids / U. Kaatze, R. Behrends // *International Journal of Thermophysics*. — 2014. — V. 35, № 11. — P. 2088-2106.
183. Abdelraziq I.R. Rheology Properties of Castor Oil: Temperature and Shear Rate-dependence of Castor Oil Shear Stress / I. R. Abdelraziq, T. H. Nierat // *J Material Sci Eng*. — 2015. — T. 5, №. 220. — C. 2169-0022.10002.
184. Mirzaev S.Z. Does shear viscosity relaxation control the dynamics of critical fluctuations in polystyrene-cyclohexane? / S.Z. Mirzaev, U. Kaatze // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — V. 140, № 4. — P. 044508.
185. Oleinikova A. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity / A. Oleinikova, L.A. Bulavin, V. Pipich // *Chemical physics letters*. — 1997. — V. 278, №. 1 – 3. — P. 121 – 126.
186. Onuki A. Viscosity enhancement by domains in phase-separating fluids near the critical point: proposal of critical rheology / A. Onuki // *Physical Review A*. — 1987. — V. 35, № 12. — P. 5149.
187. Stephan K. Viscosity of dense fluids / Stephan, K.; Lucas, K. — Springer Science & Business Media, 1979. — 270 p.
188. Фабелинский И.Л. О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости / И.Л. Фабелинский // *Успехи физических наук*. — 1997. — Т. 167, № 7. — С. 721 – 733.
189. Porodko L.V. Influence on the physical properties of methanol-hexane near the critical temperature of bundles // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. — 2012. — V. 5, №. 6(59). — P. 17-20.
190. Zielesny A. Crossover behaviour and critical amplitude of the viscosity of binary liquid mixtures of critical composition / A. Zielesny, D. Woermann et al // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — 1994. — V. 90, №. 15. — P. 2215-2222.
191. Zhu Q. Prediction of mutual diffusion coefficients in binary liquid systems with one self-associating component from viscosity data and intra-diffusion coefficients at

infinite dilution / Q. Zhu, C. D'Agostino, M. Ainte, et al // *Chemical Engineering Science*. — 2016. — V. 147. — P. 118–127.

192. Uno T. Molecular Dynamics Simulation of Phase Transitions: Thermodynamics and Transport Coefficients / T. Uno, K. Sogo // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2015. — V. 84, № 3. — P. 034005.

193. Sallavanti R. Anomalous Viscosity of Critical Mixtures and Its Dependence on Velocity Gradient / R. Sallavanti, M. Fixman // *The Journal of Chemical Physics*. — 1968. — V. 48, № 12. — P. 5326–5329.

194. Sada E. Viscosity of nitrobenzene-n-pentane and nitrobenzene-n-heptane systems / E. Sada, K. Takahashi, M. Hamada // *Journal of Chemical and Engineering Data*. — 1977. — V. 22, № 3. — P. 279–282.

195. Roy S. Finite-size scaling study of shear viscosity anomaly at liquid-liquid criticality / S. Roy, S.K. Das // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — V. 141, № 23. — P. 234502.

196. Roy S. Finite-size scaling study of shear viscosity anomaly at liquid-liquid criticality / Roy S., Das S. K. // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — V. 141, № 23. — P. 234502.

197. Vaz R.V. Prediction of binary diffusion coefficients in supercritical CO₂ with improved behavior near the critical point / R. V. Vaz, A.L. Magalhães, C.M. Silva // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2014. — V. 91. — P. 24–36.

198. Quiñones-Cisneros S.E., Correlation for the Viscosity of Sulfur Hexafluoride (SF₆) from the Triple Point to 1000 K and Pressures to 50 MPa / S.E. Quiñones-Cisneros, M.L. Huber, U.K. Deiters // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2012. — V. 41, № 2. — P. 23102.

199. Ouerfelli N. Excess molar volume and viscosity of isobutyric acid+ water binary mixtures near and far away from the critical temperature / N. Ouerfelli, M. Bouanz // *Journal of solution chemistry*. — 2006. — V. 35, № 1. — P. 121–137.

200. Ouerfelli N. Ionic self-diffusion coefficients of (III) in solutions in water-dioxan mixtures at / N. Ouerfelli, M. Ammar, H. Latrous // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1996. — V. 8, № 43. — P. 8173.

201. Fujitani Y. Effective Viscosity of a Near-Critical Binary Fluid Mixture with Colloidal Particles Dispersed Dilutely under Weak Shear / Y. Fujitani // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2014. — V. 83, № 8. — P. 084401.
202. Abdelraziq I.R. Ultrasonic absorption in critical binary mixture of perfluoromethylcyclohexane and carbon tetrachloride // *J. Acoust. Soc. Am.* - 2000. - V.107, №2. — P788-792.
203. Carini Jr G. Comparative measurements of viscosity near the critical point / G. Carini, G. Maisano, P. Migliardo, et al // *Physical Review A*. — 1975. — V.11, № 5. — P. 1755.
204. Castellanos P. Conformational change of poly (ethylene glycol) near the critical point of isobutyric acid+ water / P. Castellanos, A.I. Norman, Greer // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — V. 110, № 44. — P. 22172– 22177.
205. Halperin B. I. Scaling Laws for Dynamic Critical Phenomena / B. I. Halperin, P. C. Hohenberg // *Phys. Rev.* — 1969. — V. 177. — P. 952– 971.
206. Watanabe H. Critical Exponents of the Two Dimensional Melting / H. Watanabe, S. Yukawa, Y. Ozeki et al. // *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVI*. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. — P. 101-105.
207. Погорелов А.А. Оценка критических индексов из теоретико-полевой ренормгруппы: математический смысл стандартных значений / А.А. Погорелов, И.Ию Суслов // *ЖЭТФ*. — 2008. — Т. 133. — С. 1277.
208. Berg R.F. Critical exponent for the viscosity of four binary liquids / R. F. Berg, M. R. Moldover // *The Journal of chemical physics*. — 1988. — V. 89, №. 6. — P. 3694-3704.
209. Sengers J.V. Experimental critical-exponent values for fluids / J. V. Sengers, J. G. Shanks // *Journal of Statistical Physics*. — 2009. — V. 137, №. 5-6. — P. 857-877.
210. Folk R. Nonuniversal dynamical crossover in pure and binary fluids near a critical point / R. Folk, G. Moser // *Physical review letters*. — 1995. — V. 75, №. 14. — P. 2706.
211. Beysens D. Coexistence curve of the binary mixture nitroethane–isooctane

- //The Journal of Chemical Physics. — 1979. — V. 71. — №. 6. — P. 2557-2565.
212. Folk R. Critical sound in fluids and mixtures / R. Folk, G. Moser // *Condens. Matter Phys.* — 1999. — V. 2. — P. 243.
213. Алехин А. Д. Температурная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода вдоль критической изоконцентраты и границы раздела фаз / А. Д., Алехин, Ю. Л. Остапчук, Е. Г. Рудников и др. // *Физика Аэродисперсных систем.* — 2014. — V. 51. — С. 18-26.
214. Абдулагатов А.И. Критические свойства водных растворов. Ч. II / Абдулагатов А.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М. // *Теплоэнергетика.* — 2008. — №. 9. — С. 70-77.
215. Tanaka H. Adiabatic compressibility of critical binary mixtures of nitroethane/isooctane and nitroethane-3-methylpentane / H. Tanaka, Y. Wada // *Chemical Physics.* — 1983. — V. 78, №. 1. — P. 143-149.
216. Iwanowski I. Critical fluctuations near the consolute point of n-pentanol-nitromethane. An ultrasonic spectrometry, dynamic light scattering, and shear viscosity study / R. Behrends, U. Kaatze // *The Journal of chemical physics.* — 2004. — V. 120. — №. 19. — P. 9192-9198.
217. Larsen M. L. On the link between particle size and deviations from the Beer–Lambert–Bouguer law for direct transmission / M.L. Larsen, A.S. Clark // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 2014. — V. 133. — P. 646-651.
218. Mason W. *Physical Acoustics: Principles and Methods Academic* / W. Mason, R. Thurston. — New York. — 1976. — V. 12. — 309 p.
219. Михайлов И.Г. Основы молекулярной акустики / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников — М.: Наука, 1964. — 516 с.
220. Ноздрев В.П. Молекулярная акустика / И.В. Федорищенко — М.: Высш. школа, 1974. — 288 с.
221. Поль Р. В. *Механика, акустика и учение о теплоте.* — Рипол Классик, 2013. — 280 с.
222. Alekhin A. D., Critical indices for systems of different space dimensionality //

Journal of molecular liquids. — 2005. — V.120. — P. 43–45.

223. Brai M. Ultrasonic and hypersonic relaxations of monohydric alcohol/water mixtures / M.Brai, U.Kaatze // Journal of Physical Chemistry. — 1992. — V. 96, №. 22. — P. 8946

224. D'Arrigo G. Ultrasonic spectroscopy in nonionic micellar solutions far from and near to T_c / G.D'Arrigo, A. Paparelli // Physical Review E. — 1994. — V. 50, №. 6. — P. 4817.

225. Fenner D. B. Nonsingular absorption of ultrasound near the critical mixing point of a binary liquid // Physical Review A. — 1981. — V. 23, №. 4. — P. 1931.

226. Fixman M. Absorption and dispersion of sound in critical mixtures / M. Fixman // The Journal of Chemical Physics. — 1962. — V. 36, № 8. — P. 1961–1964.

227. Bhattacharjee J.K. Sound attenuation near the demixing point of binary liquids: interplay of critical dynamics and noncritical kinetics / J.K. Bhattacharjee, U. Kaatze., S. Z. Mirzaev // Reports on Progress in Physics. — 2010. — V. 73, № 6. — P. 066601.

228. Гасанов В. Г. Скорость звука в н-гептане, н-октане и их бинарных смесях при температуре 293.15–523.15 К и давлениях до 60 МПа / В.Г. Гасанов // Теплофизика высоких температур. — 2012. — V. 50, №. 1. — P. 48–55.

229. Bolmatov D. Revealing the mechanism of the viscous-to-elastic crossover in liquids // arXiv preprint arXiv:1512.07202. — 2015.

230. Pharasi H. K. Dynamic scaling and large scale effects in turbulence in compressible stratified fluid / H.K. Pharasi, J.K. Bhattacharjee // Physics Letters A. — 2016. — V. 380, № 1. — P. 222–226.

231. Wolf M. Non-invasive and Locally Resolved Measurement of Sound Velocity by Ultrasound / M. Wolf, E. Kühnicke // Sensors & Transducers. — 2015. — V. 184, № 1. — P. 53.

232. Zhang Y. Measurement of thermal diffusivity and speed of sound of dibutyl ether from 303.15 K to 688.15 K and up to 7.5 MPa / Y. Zhang, X. Zheng, M. He, Y. Chen // Fluid Phase Equilibria. — 2016. — V. 427. — P. 320–327.

233. Неручев Ю.А. Исследования скорости ультразвука в органических жидкостях на линии насыщения / Ю.А. Неручев, М.Ф. Болотников, В.В. Зотов // Теплофизика высоких температур. — 2005. — Т. 43, № 2. — С. 274–316.
234. Reis J. C. R. Can the speed of sound be used for detecting critical states of fluid mixtures? / J.C.R. Reis, N. Ribeiro, A. Aguiar-Ricardo // The Journal of Physical Chemistry B. — 2006. — V. 100, № 1. — P. 478–484.
235. Esperança J.M. Acoustic Determination of Thermophysical Properties and Critical Parameters for R404A and Critical Line of $x \text{CO}_2 + (1-x) \text{R404A}$ / J.M.S.S. Esperança, P.F. Pires, H.J.R. Guedes, et al // Journal of Chemical & Engineering Data. — 2006. — V. 51, № 3. — P. 1148–1155.
236. Bolmatov D. Thermodynamic behaviour of supercritical matter / D. Bolmatov, V. Brazhkin, K. Trachenko // Nature communications. — 2013. — V. 4. — P. 2331.
237. Palakodaty S. Phase behavioral effects on particle formation processes using supercritical fluids / S. Palakodaty, P. York // Pharmaceutical research. — 1999. — V. 16, № 7. — P. 976–985.
238. West C. A unified classification of stationary phases for packed column supercritical fluid chromatography / C. West, E. Lesellier // Journal of Chromatography A. — 2008. — V. 119, № 1. — P. 21–39.
239. Махова С.Н. Четвёртое агрегатное состояние // Наука и современность. — 2012, №. 19-2. — С. 136-138.
240. Gaiduk E.A. Dynamical crossover in supercritical core-softened fluids / E. A. Gaiduk, Y.D. Fomin, V.N. Ryzhov, et al // Fluid Phase Equilibria. — 2016. — V. 417. — P. 237–241.
241. DeSimone J. M. Practical approaches to green solvents // Science. — 2002. — V. 297, №. 5582. — P. 799-803.
242. Pascual C. D. Supercritical Fluid Nanotechnology: Advances and Applications in Composites and Hybrid Nanomaterials / C. D. Pascual, P. Subra-Paternault. — CRC Press, 2015. — 539 p.
243. Edison J.R. Critical Casimir forces and colloidal phase transitions in a near-critical solvent: A simple model reveals a rich phase diagram / J. Edison, N. Tasios, S.

- Belli, et al // Physical review letters. — 2015. — V. 114, № 3. — P. 038301.
244. Binder K. Nucleation barriers, spinodals, and the Ginzburg criterion // Physical Review A. — 1984. — V. 29. — P. 341–349.
245. Sengers J. V. Equations of state for fluids and fluid mixtures / J. V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White. — Elsevier, 2000. — 443 p.
246. Stanley H.E. Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena / H.E. Stanley // Reviews of modern physics. — 1999. — V. 71, № 2. — P. 358.
247. Sengers J.M. Coexistence Curves of CO₂, N₂O, and CClF₃ in the Critical Region / J.M. Sengers, J. Straub, M. Vicentini-Missoni // The Journal of Chemical Physics. — 1971. — V. 54, № 12. — P. 5034 — 5050.
248. Алехин А.Д. Критический флюид в поле гравитации земли / А.Д. Алехин, **О.И. Билоус** // Сверхкритические флюиды. Теория и практика — 2014. — Т. 9, № 2. — С. 74– 82.
249. Cardenuto M.H. Chapter Thirteen-Electronic Properties in Supercritical Fluids: The Absorption Spectrum of p-Nitroaniline in Supercritical Water / M.H. Cardenuto, K. Coutinho, B.J.C. Cabral // Advances in Quantum Chemistry. — 2015. — V. 71. — P. 323 – 339.
250. Nováková L. Fast and sensitive supercritical fluid chromatography–tandem mass spectrometry multi-class screening method for the determination of doping agents in urine / L. Nováková, V. Desfontaine, F. Ponzetto, et al // Analytica chimica acta. — 2016. — V. 915. — P. 102– 110.
251. Ruttarattanamongkol K. Stability and rheological properties of corn oil and butter oil emulsions stabilized with texturized whey proteins by supercritical fluid extrusion / K. Ruttarattanamongkol, M.N. Afizah, S. S. H. Rizvi // Journal of Food Engineering. — 2015. — V. 166. — P. 139– 147.
252. Spiekermann G. Structural and dynamical properties of supercritical H₂O–SiO₂ fluids studied by ab initio molecular dynamics / G. Spiekermann, M. Wilke, S. Jahn // Chemical Geology. — 2016. — V. 426. — P. 85– 94.
253. Andrews T. Bakerian Lecture: On the Continuity of the Gaseous and Liquid

- States of Matter / T. Andrews // Proceedings of the Royal Society of London. — 1869. — V. 18, № 114 — 122. — P. 42 – 45.
254. Chakraborty I. Computational investigation on bubble detachment from submerged orifice in quiescent liquid under normal and reduced gravity / I. Chakraborty, B. Ray, G. Biswas, et al // Physics of Fluids. — 2009. — V. 21, № 6. — P. 062103.
255. Nahra H. K. Prediction of bubble diameter at detachment from a wall orifice in liquid cross-flow under reduced and normal gravity conditions / H.K. Nahra, Y. Kamotani // Chemical Engineering Science. — 2003. — V. 58, № 1. — P. 55 – 69.
256. Zappoli B. Thermoacoustic and buoyancy-driven transport in a square side-heated cavity filled with a near-critical fluid / B. Zappoli, S. Amiroudine, P. Carles // Journal of Fluid Mechanics. — 1996. — V. 316. — P. 53 – 72.
257. Gandikota G. Frozen-wave instability in near-critical hydrogen subjected to horizontal vibration under various gravity fields / G. Gandikota, D. Chatain, S. Amiroudine, et al. // Physical Review E. — 2014. — V. 89, № 1. — P. 012309.
258. Barmatz M. Critical phenomena in microgravity: Past, present, and future / M. Barmatz, I. Hahn, J.A. Lipa, et al / Reviews of modern physics. — 2007. — V. 79, № 1. — P. 1.
259. Dohm V. Diversity of critical behavior within a universality class / V. Dohm // Physical Review E. — 2008. — V. 77, № 6. — P. 061128.
260. Henkel M. Non-Equilibrium Phase Transitions / M. Henkel, H. Hinrichsen, S. Lbeck: Volume 1: Absorbing Phase Transitions. — Springer, 2009. — 538 p.
261. Henkel M. Non-Equilibrium Phase Transitions, Volume 2: Ageing and Dynamical Scaling far from Equilibrium / M. Henkel, Pleimling M. (Theoretical and Mathematical Physics). — 2010. — p. 544.
262. Onuki A. Bulk viscosity near the critical point / A. Onuki // Journal of the Physical Society of Japan. — 1997. — V. 66, № 3. — C. 511 – 513.
263. Abdelraziq I. R. Critical Amplitude of Acoustical Attenuation in Mode-Coupling Theory for the Binary Mixture Aniline and Cyclohexane / I.R. Abdelraziq // An-Najah Univ. J. Res. — 2001. — V. 15. — P. 11 — 20.

264. Assael M.J. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VIII. Mixtures of alkyl benzenes with other hydrocarbons / M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.E. Kakosimos // *International Journal of Thermophysics* V. 30, № 6. — P. 1733.
265. Лукьянова А.С. Объемная вязкость флюидов: современные физико-аналитические представления и перспективы их развития / А.С. Лукьянова // *Холодильна техніка та технологія*. — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 21–29.
266. Алехин А.Д. Свойства сверхкритического флюида в поле гравитации Земли / А.Д. Алехин // *Мониторинг. Наука и технологии*. — 2011. — № 1. — С. 69–78.
267. Атамась О.О. Дослідження аномальних структурних ефектів у розведених водних розчинах етилового спирту / О.О. Атамась, Н.О. Атамась, Л.А. Булавін // *Укр. фіз. журн.* — 2003. — Т. 48, № 10. — С. 1068-1071.
268. Chalyu K.A. Heat capacity of cylindrically confined helium: theoretical predictions versus experimental data / K.A. Chalyu // *Low temperature physics*. — 2004. — V. 30, № 9. — P. 686–690.
269. Рощина Г. П. Исследование флуктуаций методом светорассеяния, в: В кн.: Критические явления и флуктуации в растворах / Г.П. Рощина. — 1960. — С. 109–116.
270. Голик А.З. Исследование гравитационного эффекта вблизи критической точки индивидуальных веществ и растворов / А.З. Голик, Ю. И. Шиманский, А. Д.Алехин, Л.А. Булавин // В сб.: Уравнение состояния газов и жидкостей. К 100 — летию уравнения Ван-дер-Ваальса / — М.: Наука, 1975. — С. 189-217.
271. Иванов А.В. Расчет динамического критического индекса / А.В. Иванов, В.В. Прудников, А.А. Федоренко // *Вестник Омского университета*. — 1997, № 4. — С. 27–29.
272. Алехин А. Д. Поведение радиуса корреляции в гравитационном поле / А. Д. Алехин // *ЖЭТФ*. — 1977. — Т. 72. — С. 1880–1884.
273. Le Neindre B. *Experimental Thermodynamics. Volume II. Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids*. — London: Elsevier, 2013. — 1318 p.

274. Folk R. Field theory of bicritical and tetracritical points. IV. Critical dynamics including reversible terms / R. Folk, Y. Holovatch, G. Moser // *Physical Review E*. — 2012. — V. 85, № 2. — P. 021143.
275. Лисичкин Ю.В. Анализ трансляционной части закона рассеяния медленных нейтронов надкритической водой / Ю.В. Лисичкин, А.Г. Новиков, Н.К. Фомичев // *Ж. физ. химии*. — 1987. — Т. 61. — С. 250–253.
276. Лисичкин Ю.В. Взаимодействие медленных нейтронов с водой в надкритической области. Сравнение с предсказаниями кинетической теории / Ю.В. Лисичкин, А.Г. Новиков, Н.К. Фомичев // *Ж. физ. химии*. — 1987. — Т. 61. — С. 510–512.
277. Бондаренко Г.В. Влияние температуры и давления на колебательно-вращательные спектры надкритической фазы воды / Г.В. Бондаренко, Ю.Э. Горбатый, В.М. Эдельштейн // *ДАН СССР*. — 1974. — Т. 214. — С. 365–368.
278. Бондаренко Г.В. Колебательно-вращательные спектры дейтероаналогов воды при давлениях до 500 бар и температурах до 550° С / Г.В. Бондаренко, Ю.Э. Горбатый // *Очерки физико-химической петрологии*. — 1977. — Т. 6. — С. 46–53.
279. Чайкина Ю. А. Развитие локальных конечных флуктуаций плотности, коллективной скорости и температуры в реальных флюидах // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. — 2012. — №7. — С. 47–63.
280. Камиллов И.К. Исследование фазовых переходов и критических явлений методами Монте-Карло / И.К. Камиллов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев // *Успехи физических наук*. — 1999. — Т. 169, № 7. — С. 773–795.
281. Lacaze L. Transient surface tension in miscible liquids / L. Lacaze, P. Guenoun, D. Beysens et al. // *Physical Review E*. — 2010. — V. 82, № 4. — P. 041606.
282. Abramovich A. I. Analysis of water solutions isopropanol based on optical and volume-elastic properties / A. I. Abramovich, L. V. Lanshina // *Journal of Physical Chemistry*. — 2015. — V.89. — P. 1116–1121.
283. Abdulkadirova K. S. Thermodynamic properties of mixtures of H₂O and D₂O

in the critical region / K.S. Abdulkadirova, A. Wyczalkowska, Kostrowicka, M.A. Anisimov // *The Journal of chemical physics*. — 2002. — V. 116. — №. 11. — P. 4597-4610.

284. Ito K. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water / K. Ito, C.T. Moynihan, C.A. Angell // *Nature*. — 1999. — V. 398, №. 6727. — P. 492-495.

285. Authelin J. R. Water clusters in amorphous pharmaceuticals / J.R. Authelin, A.P. MacKenzie // *Journal of pharmaceutical sciences*. — 2014. — V. 103, №. 9. — P. 2663-2672.

286. Debenedetti P.G. Supercooled and glassy water // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — V. 15, №. 45. — P. R1669.

287. Errington J. R. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water / J.R. Errington, P. G. Debenedetti // *Nature*. — 2001. — V. 409, №. 6818. — P. 318-321.

288. Katayama Y. A first-order liquid–liquid phase transition in phosphorus / Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al. // *Nature*. — 2000. — V. 403, №. 6766. — P. 170-173.

289. Yamada M. Interplay between time-temperature transformation and the liquid-liquid phase transition in water / M. Yamada, S. Mossa, H.E. Stanley et al. // *Physical review letters*. — 2002. — V. 88, №. 19. — P. 195701.

290. Cervený S. Confined water as model of supercooled water / S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson et al. // *Chemical reviews*. — 2016. — V. 116, №. 13. — P. 608-7625.

291. Soprunyuk V. Dynamic mechanical analysis of supercooled water in nanoporous confinement / V. Soprunyuk, W. Schranz P. Huber // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2016. — V. 115, №. 4. — P. 46001.

292. Soper A.K. Supercooled water: Continuous trends // *Nature materials*. — 2014. — V. 13, №. 7. — P. 671-673.

293. Palmer J. C. Metastable liquid-liquid transition in a molecular model of water / J.C. Palmer, F. Martelli, Y. Liu et al. // *Nature*. — 2014. — V. 510, №. 7505. —

P. 385-388.

294. Ignatov I. Structural mathematical models describing water clusters / I. Ignatov, O. V. Mosin // *Mathematical Theory and Modeling*. — 2013. — V. 3, № 11. — P. 72-88.

295. Royall C.P. The role of local structure in dynamical arrest / C. P. Royall, S.R. Williams // *Physics Reports*. — 2015. — V. 560. — P. 1-75.

296. Brondz I. Review: Discovering the Cluster World. Clusters' Hidden Parameters Extraction from Thermophysical Data and the Wonders of Molecular Interactions. The Experimentally Based Molecular Interaction Features // *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*. — 2016. — V. 4, № 02. — P. 34.

297. Limmer D. T. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water / D.T. Limmer, D. Chandler // *The Journal of chemical physics*. — 2011. — V. 135, № 13. — P. 134503.

298. Саркисов Г. Н. Структурные модели воды // *Успехи физических наук*. — 2006. — Т. 176, № 8. — С. 833-845.

299. Anisimov M.A. Nature of the blue-phase-III–isotropic critical point: an analogy with the liquid-gas transition / M.A. Anisimov, V.A. Agayan, P.J. Collings // *Physical Review E*. — 1998. — V. 57, № 1. — P. 582.

300. Holten V. Thermodynamics of supercooled water / V. Holten, C. Bertrand, M. Anisimov et al. // *The Journal of chemical physics*. — 2012. — V. 136, № 9. — P. 094507.

301. Chandler D. Metastability and no criticality // *Nature*. — 2016. — V. 531, № 7593. — P. E1-E2.

302. Greaves G.N. Detection of first-order liquid/liquid phase transitions in yttrium oxide-aluminum oxide melts / G.N. Greaves, M.C. Wilding, S.D. Fearn // *Science*. — 2008. — V. 322, № 5901. — P. 566-570.

303. Sastry S. Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon / S. Sastry, C. Austen Angell // *Nature materials*. — 2003. — V. 2, № 11. — P. 739-743.

304. Kurita R. Critical-like phenomena associated with liquid-liquid transition in a

- molecular liquid / R. Kurita, H. Tanaka // *Science*. — 2004. — V. 306, №. 5697. — P. 845-848.
305. Liu Y. Low-temperature fluid-phase behavior of ST₂ water / Y. Liu, A.Z. Panagiotopoulos, P.G. Debenedetti // *The Journal of Chemical Physics*. — 2009. — V. 131, №. 10. — P. 104508.
306. Munetoh S. Interatomic potential for Si-O systems using Tersoff parameterization / S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi // *Computational Materials Science*. — 2007. — V. 39, №. 2. — P. 334-339.
307. Ketov S.V. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain / S.V. Ketov, Y.H. Sun, S. Nachum et al. // *Nature*. — 2015. — V. 524., №. 7564. — P. 200-203.
308. Liu S. T. A quasi-phase perspective on flow units of glass transition and plastic flow in metallic glasses / S.T. Liu, W. Jiao, B.A. Sun et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2013. — V. 376, P. 76-80.
309. Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу // СПб.: Тип. В. Демакова, СПб. — 1887. — №. 5. — С. 461-464.
310. Gotsul'skii V. Y. The role of two-particle effects in the behavior of refraction of single-component liquids and two-component solutions / V.Y. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko // *Optics and Spectroscopy*. — 2016. — V. 120, №. 4. — P. 615-621.
311. Gotsulskiy V.Y. Particular points of water-alcohol solutions / V.Y. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — V. 89, №. 2. — P. 207-213.
312. Ali A. Volumetric, ultrasonic and viscometric studies of molecular interactions in binary mixtures of aromatic+ aliphatic alcohols at different temperatures / A. Ali, A.K. Nain, D. Chand et al. // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 2005. — V. 43, №. 2. — P. 205-224.
313. Almeida G.G. Conformational Changes of the Alanine Dipeptide in Water-Ethanol Binary Mixtures / G.G. Almeida, J. Cordeiro, M.E. Martín, // *Journal of chemical theory and computation*. — 2016. — V. 12, №. 4. — P. 1514-1524.

314. Anisimov M.A. Near-critical behavior of aqueous systems / M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*. — 2004. — V. 1. P. 29-71.
315. Banerjee S. Stability of fluctuating and transient aggregates of amphiphilic solutes in aqueous binary mixtures: Studies of dimethylsulfoxide, ethanol, and tert-butyl alcohol / S. Banerjee, B. Bagchi // *The Journal of chemical physics*. — 2013. — V. 139, №. 16. — P. 164301.
316. Alekhin A. D. Properties of substance in the points of susceptibility extremums at constant fields in the vicinity of critical state / A.D. Alekhin, N.P. Krupskii, A.V Chalyi // *Sov. Phys.—JETP*. — 1972. — V. 63, №. 4. — P. 1417–1420.
317. Chatteraj S. Effect of ethanol-water mixture on the structure and dynamics of lysozyme: A fluorescence correlation spectroscopy study / S. Chatteraj, A.K. Mandal, K. Bhattacharyya // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — V. 140, №. 11. — C. 03B619_1.
318. Chechko V.E. On the nature of relaxation processes in dilute water-glycerol solutions / V.E. Chechko, V.Y. Gotsulskiy, V.G. Zarembo // *Journal of molecular liquids*. — 2003. — V. 105, №. 2-3. — P. 211-214.
319. Gong Y. Hydrogen bond network relaxation resolved by alcohol hydration (methanol, ethanol, and glycerol) / Y. Gong, Y. Xu, Y. Zhou et al. // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2017. V. 48, № 3. — P. 393–398.
320. Martys N.S. Critical properties and phase separation in lattice Boltzmann fluid mixtures / N.S. Martys, J.F. Douglas // *Physical Review E*. — 2001. — V. 63, №.3. — P. 031205.
321. Рощина Г. П. Изотопный эффект в рассеянии света на флуктуациях концентрации / Г.П. Рощина, М.Г. Антонова, Э.Д. Ищенко // *Украинский физический журнал*. — 1967. — Т. 12, №. 2. — P. 315.
322. Popov I. The puzzling first-order phase transition in water-glycerol mixtures / I. Popov, A. Greenbaum, A.P. Sokolov et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — V. 17, №. 27. — P. 18063-18071.
323. Sarkar S. Composition dependent non-ideality in aqueous binary mixtures as a

signature of avoided spinodal decomposition / S. Sarkar, S. Banerjee, S. Roy, R. Ghosh, P.P. Ray // *Journal of Chemical Sciences*. — 2015. — V. 127, №.1. — P. 49-59.

324. Sarma R. Effect of pressure on the solution structure and hydrogen bond properties of aqueous N-methylacetamide / R. Sarma, S. Paul // *Chemical Physics*. — 2012. — V. 407. — P. 115-123.

325. Sato T. The cooperative dynamics of the H-bond system in 2-propanol/water mixtures: Steric hindrance effects of nonpolar head group / T. Sato, R. Buchner et al. // *The Journal of chemical physics*. — 2003. — V. 119, №. 20. — P. 10789-10800.

326. . Large-scale inhomogeneities in solutions of low molar mass compounds and mixtures of liquids: supramolecular structures or nanobubbles? / M. Sedláč, D. Rak // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2013. — V. 117, №. 8. — P. 2495-2504.

327. Subramanian D. Resolving the mystery of aqueous solutions of tertiary butyl alcohol / D. Subramanian, M.A. Anisimov // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2011. — V. 115, №. 29. — C. 9179-9183.

328. Takaizumi K. The freezing process in methanol-, ethanol-, and propanol-water systems as revealed by differential scanning calorimetry / K. Takaizumi, T. Wakabayashi // *Journal of solution chemistry*. — 1997. — V. 26, №. 10. — P. 927-939.

329. Tomza P. Microheterogeneity in binary mixtures of propyl alcohols with water: NIR spectroscopic, two-dimensional correlation and multivariate curve resolution study / P. Tomza, M.A. Czarnecki // *Journal of Molecular Liquids*. — 2015. — V. 209. — P. 115-120.

330. Truszkowska D. Effect of ionic additives on critical exponents of 2, 6-dimethylpyridine-water / D. Truszkowska, M. Dzida, U. Kaatz // *Chemical Physics Letters*. — 2014. — V. 604. — P. 53-59.

331. Zarei H.A. Volumetric properties of binary and ternary liquid mixtures of 1-propanol (1)+ 2-propanol (2)+ water (3) at different temperatures and ambient pressure (81.5 kPa) / H.A. Zarei, S. Shahvarpour // *Journal of Chemical &*

- Engineering Data. — 2008. — V. 53, №. 7. — P. 1660-1668.
332. Zausch J. Statics and dynamics of colloid-polymer mixtures near their critical point of phase separation: A computer simulation study of a continuous Asakura-Oosawa model / J. Zausch, P. Virnau, K. Binder et al. // The Journal of chemical physics. — 2009. — V. 130, №. 6. — P. 064906.
333. Базаев Э.А. Экспериментально исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов / Э.А. Базаев, А.Р. Базаев, А.А. Абдурашидова // Теплофизика высоких температур. — 2009. — Т. 47, №. 2. — P. 215-220.
334. Абрамович А.И. Анализ структуры водных растворов изопропанола на основе данных по оптическим и объемно-упругим свойствам / А.И. Абрамович, Л.В. Ланшина // Журнал Физической Химии. — 2015. — Т. 89, №. 7. — С. 1116-1121.
335. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. — 320 с.
336. Vuks M.F. The scattering of light and phase transition in solutions of tertiary butyl alcohol in water / M.F. Vuks, L.V. Shurupova // Optics Communications. — 1972. — V. 5, №. 4. — P. 277-278.
337. Эскин В.Е. Аномальное рассеяние света в нерасслаивающихся растворах и уровень флуктуаций / В.Е. Эскин, А.Е. Нестеров // УФЖ. — 1964. — Т. 9. — P. 540-544.
338. Булавин Л.А. Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов / Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульский, Н.П. Маломуж и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2016, №. 4. — С. 851-876.
339. Kaatze U. Non-critical Fluctuations of Liquids: Cinderella of Ultrasonic Spectroscopy? // International Journal of Thermophysics. — 2014. — V. 35, №. 11. — P. 1976-1989.
340. Iwanowski I. Critical dynamics at the col point of the ternary system methanol-n-hexane-cyclohexane / I. Iwanowski, S.Z. Mirzaev, K. Orzechowski et al. // Journal of Molecular Liquids. — 2009. — V. 145, №. 2. — P. 103-108.

341. Ahmad S. Kinetics of phase separation in fluids: A molecular dynamics study / S. Ahmad, S.K. Das, S. Puri // *Physical Review E*. — 2010. — V. 82, № 4. — P. 040107.
342. Сперкач В.С. Акустична спектроскопія водних розчинів ізопропілового спирту / В.С. Сперкач, А.О. Семенов // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем*. — Рівне. — 1998. — Вип. 6. — С.121-123.
343. Багровская Н.А. Сольватирующая способность водно-спиртовых растворов хлорида натрия / Н.А. Багровская, Л.Э. Шмуклер, С.А. Лилин и др. // *Журн. физ. химии*. -1994. - Т.68, № 9. — С.1600-1602.
344. Huddle T. Pseudo fluid modelling used in the design of continuous flow supercritical water oxidation reactors with improved corrosion resistance / T. Huddle, A. Al-Atta, S. Moran et al. // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2017. — V. 120. — P. 355-365.
345. Leybros A. Supercritical CO₂ extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants / A. Leybros, L. Hung, A. Hertz et al. // *Chemical Engineering Journal*. — 2017. — V. 316. — P. 196-203.
346. Marizza P. Supercritical impregnation of polymer matrices spatially confined in microcontainers for oral drug delivery: Effect of temperature, pressure and time / P. Marizza, L. Pontoni, T. Rindzevicius et al. // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2016. — V. 107. — P. 145-152.
347. *Supercritical fluids: Theory and practice*. — Moscow, 2008, V.3, № 2. P.1 - 101.
348. Булавін Л.А. Фізика іонно-електронних рідин / Л.А. Булавін, В.І. Лисов, С.Л. Рево, Київ.: “Київський університет”, 2008. — 367 с.
349. Войтешенко А.В. Вплив додавання наночастинок лапоніту на в'язкість розчину поблизу критичної температури розшарування // *Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки*. —2014, №4. — С. 291–294.
350. Плевачук Ю.О. Макро- і мікророзшарування в монотектичних та евтектичних металевих розплавах: Дис... докт. фіз.-мат. наук: 01.04.14. — Львів, 2011. 306 с.

351. Plevachuk Y.O, Microsegregation in liquid Pb-based eutectics / Y.O. Plevachuk, V.M. Sklyarchuk, A. Yakymovych et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2008. — V. 354, №. 35. — P. 4443-4447.
352. Plevachuk Y.O. Viscosity of liquid binary Pb–Zn alloys in the miscibility gap region / Y.O. Plevachuk, V.M. Sklyarchuk, O.D. Alekhin // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — V. 391. — P. 12-16.
353. Oleinikova A. The viscosity anomaly near the lower critical consolute point / A. Oleinikova, L.A. Bulavin, V. Pipich // International journal of thermophysics. — 1999. — V. 20, №. 3. — P. 889-898.
354. Aguiar-Ricardo A. A visual acoustic high-pressure cell for the study of critical behavior of nonsimple mixtures / A. Aguiar-Ricardo, M. Temtem, T. Casimiro et al. // Review of scientific instruments. — 2004. — V. 75, №. 10. — P. 3200-3202.
355. Omar S. G. Adiabatic Coupling Constant g of the Binary Liquid Mixture Methanol—Cyclohexane: Thesis is Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Physics, Faculty of Graduate Studies, An-Najah National University, 2014. — 75 p.
356. Сперкач В.С. Механизмы акустической релаксации в жидкостях: Дисс... докт. физ.-мат. наук: 01.04.14. — Ташкент, 1990. — 340 с.
357. Руденко О.П. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах / О.П. Руденко, В.С. Сперкач // Метод. рекомендації для студ. фізичн. спеціальностей. — Полтава, 1992. — 68 с.
358. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. — М.: Высш. школа, 1980. — 352 с.
359. **Білоус О.І.** Акустичні та реологічні властивості ряду рідинних систем поблизу критичної точки. Дисс... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.14. — Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2003. — 173 с.
360. Krall A.H. Experimental studies of the rheology of a simple liquid mixture during phase separation / A.H. Krall, J.V. Sengers, K. Hamano // Physical Review E. — 1993. — V. 48, №. 1. — P. 357.

361. Hertlein C. Direct measurement of critical Casimir forces / C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi et al. // *Nature*. — 2008. — V. 451, №. 7175. — P. 172-175.
362. Соловьев А.Н. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей / А.Н. Соловьев, А.Б. Каплун. — 1970. — Новосибирск: Наука. — 140 с.
363. Odenbach S. Shear dependence of field-induced contributions to the viscosity of magnetic fluids at low shear rates / S. Odenbach, H. Störk, // *Journal of magnetism and magnetic materials*. — 1998. — V. 183, №. 1. — P. 188-194.
364. Shah V.V. Measuring Newtonian viscosity from the phase of reflected ultrasonic shear wave / V.V. Shah, K. Balasubramaniam // *Ultrasonics*. — 2000. — V. 38, №.9. — P. 921-927.
365. Sheen S.H. Method for measuring liquid viscosity and ultrasonic viscometer / S.H. Sheen, W.P. Lawrence, H.T. Chien et al. — Argonne National Laboratory (ANL), Argonne, IL. -1994. — №. US 5365778.
366. Альохін О.Д. Розширене рівняння стану речовини та висотна асиметрія гравітаційного ефекту поблизу межі поділу фаз / О.Д. Альохін, Є.Г. Рудніков // *Укр. фіз. журн.* — 2000. — Т. 45, №. 1. — С. 57-61.
367. Альохін О.Д. Кореляційні властивості просторово неоднорідних систем у гравітаційному полі поблизу лінії екстремумів сприйнятливості / О.Д. Альохін, Є.Г. Рудніков // *Укр. фіз. журн.* — 2002. — Т. 47, №. 8. — С. 745-750.
368. Barlow N.S. Communication: Analytic continuation of the virial series through the critical point using parametric approximants / S. Barlow, Nathaniel, J. Schultz et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — V.143, №. 7. — 1.4929392.
369. Рыков С.В. Обобщенная модель масштабного уравнения, основанная на феноменологической теории критических явлений / С.В. Рыков, В.А. Рыков // *Фундаментальные исследования*. — 2014. — №. 11-9. — С. 1916-1920,
370. Pelissetto A. Critical phenomena and renormalization-group theory / A. Pelissetto, E. Vicari // *arXiv preprint cond-mat/0012164*. — 2000. — 150 p.
371. Алехин А.Д. Уравнения кривой сосуществования и регулярной составляющей вязкости раствора вблизи критической температуры расслоения

/ А.Д. Алехин, Е.Г. Рудников, Ю.Л. Остапчук и др. // Мониторинг. Наука и технологии. — 2015. — №. 1. — С. 52-59.

372. Wheeler J.C. Behavior of a solute near the critical point of an almost pure solvent // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1972. — V.76, №. 3- 4. — P. 308-318.

373. Tassaing T. The structure of liquid and supercritical benzene as studied by neutron diffraction and molecular dynamics / T. Tassaing, M.I. Cabaço, Y. Danten et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — V. 113, № 9. — P. 3757-3765.

374. Chalyi A. V. Dimensional Crossover in Liquids in Reduced Geometry / A.V. Chalyi // *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*. — Springer International Publishing. — 2015. — V. 171. — P. 31-49.

375. Traube K. Measurements of the variation of density with height in substance near the critical point (liquid-gas) by means of an optical method. // *VDI-Forschungsheft 487. Beilage zu «Forschung auf dem Gebiete des ingenieur wessens»*. Ausgabe B. Band. — 1961. — P. 1-45.

376. Denny D.L. Models of low-speed flow for near-critical fluids with gravitational and capillary effects / D.L. Denny, R.L. Pego // *Quarterly of Applied Mathematics*. — 2000. — V. 58, №.1. — P. 103-125.

377. Hohenberg P.C. Gravity effects near the gas-liquid critical point / P.C. Hohenberg, M. Barmatz // *Physical Review A*. — 1972. — V. 6, №. 1. — P. 289.

378. Straub J. Measurements of the isochoric heat c_v at the critical point of SF₆ under microgravity: Results of the German Spacelab Mission D₂ / J. Straub, A. Haupt, L. Eicher // *International journal of thermophysics*. — 1995. — V. 16. — P. 1033–1049.

379. Span R. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple- point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa / R. Span, W. Wagner // *Journal of physical and chemical reference data*. — 1996. — V. 25, №. 6. — P. 1509-1596.

380. Aimoli C.G. Transport properties of carbon dioxide and methane from molecular dynamics simulations / C.G. Aimoli, E.J. Maginn, C.R.A. Abreu // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — V. 141, №.13. — P. 134101.
381. Žilnik L.F. Phase-equilibrium measurements with a novel multi-purpose high-pressure view cell: CO₂+ n-decane and CO₂+ toluene / L. Fele Žilnik, M. Grilc, J. Levec et al. // *Fluid Phase Equilibria*. — 2016. — V. 419. — P. 31-38.
382. Beysens D. Critical point in space: a quest for universality // *Microgravity Science and Technology*. — 2014. — V. 26, №. 4. — P. 201-218.
383. Kiselev S.B. Computer simulations and crossover equation of state of square-well fluids / S.B. Kiselev, J.F. Ely, L. Lue et al. // *Fluid phase equilibria*. — 2002. — V. 200, №.1. — P. 121-145.
384. Span R. Multiparameter equations of state: an accurate source of thermodynamic property data. — Springer Science & Business Media, 2013. — 366 p.
385. Алехин А.Д. Уравнение кривой сосуществования алканов вблизи критической температуры на основе модели ван-дер-ваальса / А.Д. Алехин, Ю.Л. Остапчук, Е.Г. Рудников // *Журнал Физической Химии*. — 2011. — №. 4. — С. 613-617.
386. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // *Physical Review Letters*. — 1969. — V. 22, №. 12. — P. 606.
387. Morimatsu O. Dynamic Critical Exponent from One-and Two-Particle Irreducible 1/N Expansions of Effective and Microscopic Theories / O. Morimatsu, H. Fujii, K. Itakura et al. // *arXiv preprint arXiv:1411.1867*. — 2014. — P. 1-18.
388. Pogorelov A.A. Estimate of the critical exponents from the field-theoretical renormalization group: mathematical meaning of the “Standard Values” / A.A. Pogorelov, I.M. Suslov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2008. — V. 106, 6. — P. 1118-1129.
389. Patashinski A.Z. Rapid temperature changes near a critical point // *Physics Letters A*. — 1996. — V. 219, №. 1. — P. 131-135.

390. Perkins R.A. Simplified model for the critical thermal-conductivity enhancement in molecular fluids / R.A. Perkins, J.V. Sengers, I.M. Abdulagatov et al. // *International Journal of Thermophysics*. — 2013. — V. 34, №. 2. — P. 191-212.
391. Täuber U.C. Phase Transitions and Scaling in Systems Far From Equilibrium // arXiv preprint arXiv:1604.04487. — 2016. — P. 1-27.
392. Bertrand C.E. Asymmetric fluid criticality: Dissertation Doctor of Philosophy. — Maryland, 2011. — 104 p.
393. Sinai Y. G. Theory of phase transitions: rigorous results. — Pergamon Press, New York, 1982. — 153 p.
394. Kleinert H. Critical properties of ϕ^4 -theories / H. Kleinert, V. Schulte-Frohlinde. — World Scientific, 2001. — 506 p.
395. Воронель А.В. Особенность теплоемкости C_p в критической точке рассеяния бинарного раствора / А.В. Воронель, Т.М. Оводова // *Письма в ЖЭТФ*. — 1969. — Т. 9, № 5. — С. 290-293.
396. Анисимов М.А. Теплоемкость воды вблизи точки плавления и флуктуационные поправки Орнштейна-Цернике / М.А. Анисимов, А.В. Воронель, Н.С. Заугольникова // *Письма в ЖЭТФ*. — 1972. — Т. 15, №. 8. — С. 449-452.
397. Булавін Л.А. Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ / Л.А. Булавін, Т.В. Кармазіна, В.В. Клепко, В.І. Слісенко. — Київ: Академперіодика, 2005. — 640 с.
398. Susnar S.S. Pressure dependence of the density of n-alkanes / S.S. Susnar, C.J. Budziak, H.A. Hamza et al. // *International Journal of Thermophysics*. — 1992. — V. 13. — P. 443–452.
399. Born M. General Kinetic Theory of Liquids. III. Dynamical Properties / M. Born, H.S. Green // *A Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 1947. — V. 190. — P. 455–474.
400. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 589 с.

401. Van Beijeren H. Kinetic theory of hard spheres / H.V. Beijeren, M.H. Ernst // *Journal of Statistical Physics*. — 1979. — V. 21, №2. — P. 125-167.
402. Ferrell R. A. Dynamic scaling theory of the critical attenuation and dispersion of sound in a classical fluid: The binary liquid / R.A. Ferrell, J.K. Bhattacharjee // *Physical Review A*. — 1985. — V. 31, № 3. — P. 1788.
403. Binney J.J. The theory of critical phenomena: an introduction to the renormalization group / J.J. Binney, N.J. Dowrick, M.E. Fisher et al. — Oxford University Press, Inc., 1992
404. Schröer W. Apparent mean-field criticality of liquid–liquid phase transitions in ionic solutions / W. Schröer, M. Wagner, O. Stanga // *Journal of molecular liquids*. — 2006. — V. 127, № 1. — P. 2-9.
405. Bonn D. Direct observation of colloidal aggregation by critical Casimir forces / D. Bonn, J. Otwinowski, S. Sacanna et al. // *Physical review letters*. — 2009. — V. 103, № 15. — P. 156101.
406. Pendyala K.S. Poly (α -methylstyrene) in methylcyclohexane: Densities and viscosities near the liquid–liquid critical point / K.S. Pendyala, S.C. Greer, D.T. Jacobs // *The Journal of Chemical Physics*. — 2001. — V. 115, №21. — P. 9995-10000.
407. Andrade E.N. C. LVIII. A theory of the viscosity of liquids.—Part II // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. — 1934. — V. 17, № 113. — P. 698-732.
408. Nguyen C.T. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids—hysteresis phenomenon / C.T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy et al // *International Journal of Heat and Fluid Flow*. — 2007. — V. 28, № 6. — P. 1492-1506.
409. Ohta T. Multiplicative renormalization of the anomalous shear viscosity in classical liquids // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1977. — V. 10, № 6. — P. 791.
410. Behrends R. Sound attenuation, shear viscosity, and mutual diffusivity behavior in the nitroethane-cyclohexane critical mixture / R. Behrends, I. Iwanowski,

M. Kosmowska // The Journal of chemical physics. — 2004. — V. 121, № 12. — P. 5929-5934.

411. Izumi Y. Shear viscosity measurements in the binary mixture butyl cellosolve-water near its upper and lower critical consolute points / Y. Izumi, A. Dondos, C. Picot et al. // Journal de Physique. — 1981. — V. 42, № 2. — P. 353-358.

412. Jaschull G. Scaling of Shear Viscosity of Nitro- benzene/Isooctane Mixtures in the Critical Region / G. Jaschull, T. Müller- Kirschbaum // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. — 1988. — V. 92, № 10. — P. 1140-1146.

413. Kim K.Y. Fits of Scaling and UNIQUAC Equations to Liquid- Liquid Equilibrium (LLE) Phase Compositions of the Binary Amphiphile 2-Butoxyethanol (1)+ Water (2) Measured by the Phase Volume Method / Kim K. Y., Lim K. H. // Journal of Chemical & Engineering Data. — 2001. — V. 46, № 4. — P. 967-973.

414. Kouissi T. Density and refractive index measurements of critical mixture 1, 4-dioxane+ water+ saturated KCl in homogenous phase region / T. Kouissi, M. Bouanz // Fluid Phase Equilibria. — 2010. — V. 293, №1. — P. 79-86.

415. Алехин А. Д. Анализ уравнений вязкости жидкостей вблизи критической точки / А.Д. Алехин, **О.И. Билоус** // Материалы конференции “Физика фазовых переходов”. – Махачкала, Республика Дагестан, 2007. – С. 246–249.

416. Martins R.J. Excess Gibbs free energy model for calculating the viscosity of binary liquid mixtures / R.J. Martins, M.J.E. de M. Cardoso, O.E. Barcia // Industrial & engineering chemistry research. — 2000. — V. 39, №3. — P. 849-854.

417. Лешаков О.Э. Моделирование критических явлений в пятистадийной реакции каталитического окисления оксида углерода / О.Э. Лешаков, Е.А. Мамаш // Сибирский журнал индустриальной математики. — 2012. — Т. 15, № 3. — С. 70-76.

418. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. — Москва: Наука, 1979. — 248 с.

419. Сперкач В.С. Теория вязкости жидкостей. Механизм вязкости воды / В.С. Сперкач, М.И. Шахпаронов // Журнал физической химии. — 1981. — Т.55, № 7. — С.1732-1736.
420. Mathcad Prime 3.0 / Mathcad Prime 2.0. Полнофункциональные 30-ти дневные демо — версии + PTC Mathcad Express (не требует лицензии). - [Электронный ресурс], <http://mathcad.com.ua/down-math.php>
421. Alekhin A.D. Effect of electrolytes on the critical temperature of separation and physicochemical properties of binary liquid systems / A.D. Alekhin, Y.L. Ostapchuk, E.G. Rudnikov et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2014. — V. 88, №. 9. — P. 1519-1526.
422. Leys J. Mesoscale phenomena in solutions of 3-methylpyridine, heavy water, and an antagonistic salt / J. Leys, D. Subramanian, E. Rodezno et al. // Soft Matter. — 2013. — V. 9, №39. — P. 9326-9334.
423. Cherif E. Coexistence curves of electrical conductivity in critical solution: isobutyric acid–water with added ions / E. Cherif, M. Bouanz // Physics and Chemistry of Liquids. — 2006. — V. 44, №. 4. — P. 419-429.
424. Costa M.C. Adjusting the low critical solution temperature of poly (N-isopropyl acrylamide) solutions by salts, ionic surfactants and solvents: A rheological study / M. Costa, S. Silva, F. Antunes // Journal of Molecular Liquids. — 2015. — V. 210. — P. 113-118.
425. Drozd-Rzoska A. Shear viscosity studies above and below the critical consolute point in a nitrobenzene-decane mixture // Physical Review E. — 2000. — V. 62, № 6. — P. 8071.
426. Альохін О.Д. Рівняння критичної в'язкості і межі його застосування // Укр. фіз. журн. — 2004. — Т. 49. — С. 138–140.
427. Izumi Y. Shear viscosity measurements near a multicomponent fluid tricritical point / Y. Izumi, Y. Miyake // The Journal of Chemical Physics. — 1983. — V. 78, №. 1. — P.432-434.

428. Kostko A.F. Dynamics of critical fluctuations in polymer solutions / A.F. Kostko, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *Physical Review E*. — 2007. — V.76, № 2. — P. 021804.
429. Kouissi T. KCl-Induced phase separation of 1, 4-dioxane+ water mixtures studied by electrical conductivity and refractive index / T. Kouissi, M. Bouanz, N. Ouerfelli // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2009. — V. 54, № 2. — P. 566-573.
430. Bayrakci S.P. Lifetimes of antiferromagnetic magnons in two and three dimensions: experiment, theory, and numerics / S.P. Bayrakci, D.A. Tennant, P. Leininger et al. // *Physical review letters*. — 2013. — V. 111, № 1. — P. 017204.
431. Ishikawa A. Dynamics of spinodal decomposition in finite-lifetime systems / A. Ishikawa, T. Ogawa, V.I. Sugakov // *Physical Review B*. — 2001. — V. 64, № 14. — P. 144301.
432. Lim K.H. Localized structural fluctuations promote amyloidogenic conformations in transthyretin / K.H. Lim, H.J. Dyson, J.W. Kelly et al. // *Journal of molecular biology*. — 2013. — V. 425, № 6. — P. 977-988.
433. Yoshida K. Concentration fluctuations and cluster dynamics of 2-butoxyethanol–water mixtures by small-angle neutron scattering and neutron spin echo techniques / K. Yoshida, T. Yamaguchi, T. Otomo et al. // *Journal of molecular liquids*. — 2005. — V. 119, № 1. — P. 125-131.
434. Лисичкин Ю.В. Взаимодействие медленных нейтронов с водой в околокритической и надкритической области и механизм перехода жидкость пар / Ю.В. Лисичкин, С.М. Искендеров, А.Г. Новиков и др. // *Ж. физ. химии*. — 1985. — Т.59, № 7. — С. 1671.
435. Маслов В.П. Критические показатели как следствие винеровского квантования термодинамики // *Теоретическая и математическая физика*. — 2012. — Т. 170, № 3. — С. 457-467.
436. Шелудяк Ю.Е. О зависимости критических показателей от размерности пространства и числа компонентов параметра порядка / Ю.Е. Шелудяк, В.А.

Рабинович // Теплофизика высоких температур. — 1993. — Т. 31, № 6. — С. 915-919.

437. Шиманская Е.Т. О критическом индексе β кривой сосуществования азота / Е.Т. Шиманская, Шиманский Ю.И., Олейникова А.В. // Журнал физ. химии. — 1992. — Т. 66. — С. 1054-1061.

438. Koster J.N. Low-gravity fluid dynamics and transport phenomena / J.N. Koster, R.L. Sani // Progress in Astronautics and Aeronautics. V. 130. — 1990.

439. Plevachuk Y. Liquid–liquid phase equilibrium in ternary immiscible In–Tl–Te melts / Y.O. Plevachuk, V.M. Sklyarchuk, O.D. Alekhin // Journal of molecular liquids. — 2006. — V. 127, № 1. — P. 33-36.

440. Kattner U. R. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria // JOM. — 1997. — V. 49, № 12. — P. 14-19.

441. Vassilev G.P. Reaction kinetics and phase diagram studies in the Ti–Zn system / G.P. Vassilev, X.J. Liu, K. Ishida // Journal of alloys and compounds. — 2004. — V. 375, № 1. — P. 162-170.

442. Vollmann J. The viscosity of liquid Bi-Ga alloys / J. Vollmann, D. Riedel // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1996. — V. 8, № 34. — P. 6175.

443. Sun X. Liquid–liquid phase equilibrium in ternary immiscible Al–Bi–Sn melts / X Sun, M Li, P Jia et al. // Physics and Chemistry of Liquids. — 2016. — V. 54, № 6. — P. 740-746.

444. Nestler B. Phase-field model for solidification of a monotectic alloy with convection / B. Nestler, A.A. Wheeler, L. Ratke et al. // Physica D: Nonlinear Phenomena. — 2000. — V. 141, № 1. — P. 133-154.

445. Wang C.P. Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure / C.P. Wang, X.J. Liu, I. Ohnuma et al. // Science. — 2002. — V. 297, № 5583. — P. 990-993.

446. Zhao J.Z. A model describing the microstructure evolution during a cooling of immiscible alloys in the miscibility gap / J.Z. Zhao, L. Ratke // Scripta Materialia. — 2004. — V. 50, № 4. — P. 543-546.

447. Алехин А. Д. Связь амплитуд параметрического уравнения состояния с критическим фактором сжимаемости вещества / А. Д. Алехин, О.И. Билоус // Мониторинг. Наука и технологии. — 2013. — № 1(11). — С. 58 - 65.
448. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Том 6. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М: Наука, 1986. — 508 с.
449. Kaatze U. High-frequency ultrasonic absorption spectroscopy on aqueous suspensions of phospholipid bilayer vesicles / U. Kaatze, K. Lautscham // Biophysical chemistry. — 1988. — V. 32, № 2-3. — P. 153-160.
450. Liu J. Dynamic scaling analysis of Binary fluid model. — 2012. — P. 1-10.
451. Сперкач В.С. Акустическая релаксация в спиртах и кинетика перестройки их структуры: Дисс... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. — М., 1972. — 125 с.
452. Hill R.M. Plastic Behaviour of Sheet Metal // Phys. Stat. Sol. — 1981. — V. 1. — P. 231–243.
453. Tanaka H. Acoustic anomaly in a critical binary mixture of aniline and cyclohexane at low and ultrasonic frequencies / H. Tanaka, Y. Wada, H. Nakajima // Chemical Physics. — 1982. — V. 68, № 1-2. — P. 223-231.
454. Mistura L. Sound Propagation near a Critical Point in Multicomponent Fluid Systems // The Journal of Chemical Physics. — 1972. — V. 57, № 6. — P. 2311-2317.
455. Сперкач В.С. Теория вязкости жидкостей, объемная и сдвиговая вязкость жидких аргона, криптона, ксенона, азота и кислорода / В.С. Сперкач, М.Н. Шапаронов // Журн. физ. Химии. — 1986. — Т. 60. — С. 1891–1894.
456. Jagannathan K. Dynamics of fluids near the consolute critical point: A molecular-dynamics study of the Widom–Rowlinson mixture / K. Jagannathan, A. Yethiraj // The Journal of chemical physics. — 2005. — V. 122, № 24. — P. 244506.
457. Widom B. Equation of state in the neighborhood of the critical point // The Journal of Chemical Physics. — 1965. — V. 43, № 11. — P. 3898-3905.
458. Wallace D.C. Statistical mechanics of monatomic liquids // Physical Review E. — 1997. — V. 56, № 4. — P. 4179.

459. Исмагилов Р.Г. Скорость звука в некоторых перегретых органических жидкостях / Р.Г. Исмагилов, Г.В. Ермаков // Теплофизика высоких температур. — 1982. — Т. 20, № 4. — С. 677-682.
460. Аладьев И.Т. Влияние теплообмена на скорость звука в турбулентном потоке жидкости / И.Т. Аладьев, Н.Н. Дышель, Н.Л. Кафенгауз // Теплофизика высоких температур. — 1981. — Т. 19, № 5. — С. 1108-1111.
461. Povey M. J. Ultrasonic techniques for fluids characterization. — Academic Press, 1997. — 214 p.
462. Holmes M.J. Temperature dependence of bulk viscosity in water using acoustic spectroscopy / M. Holmes, N. Parker // Journal of Physics: Conference Series. — IOP Publishing, 2011. — V. 269, № 1. — P. 012011.
463. Coupland J.N. Low intensity ultrasound // Food Research International. — 2004. — V. 37, № 6. — P. 537-543.
464. Dukhin A.S. Characterization of liquids, nano-and microparticulates, and porous bodies using ultrasound. — Elsevier, 2010. — V. 24. — 503 p.
465. Fortin T.J. Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer / T. Fortin, A. Laesecke, M. Freund et al. // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2013. — V. 57. — P. 276-285.
466. Awad T.S. Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review / T. Awad, H. Moharram, O. Shaltout et al. // Food Research International. — 2012. — V. 48, № 2. — P. 410-427.
467. Schröder T.B. Pressure-energy correlations in liquids. III. Statistical mechanics and thermodynamics of liquids with hidden scale invariance / T.B. Schröder, N.P. Bailey, U.R. Pedersen // The Journal of chemical physics. — 2009. — V. 131. — № 23. — P. 234503.
468. Brazhkin V.V. Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram / V. Brazhkin, Y. Fomin, A. Lyapun et al. // Physical Review E. — 2012. — V. 85, № 3. — P. 031203.

469. Correa A.A. First-principles multiphase equation of state of carbon under extreme conditions / A. Correa, L. Benedict, D. Young et al. // *Physical Review B*. — 2008. — V. 78, № 2. — P. 024101.
470. Castier M. Modeling and simulation of supersonic gas separations // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. — 2014. — V. 18. — P. 304–311.
471. Бражкин В.В. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжов и др. // *Успехи физических наук*. — 2012. — Т.182, № 11. — С. 1137-1156.
472. Sengers J.M. The state of the critical state of fluids // *Pure and Applied Chemistry*. — 1983. — V. 55, № 3. — P. 437-453.
473. Oleinikova A. Thermodynamic properties of hydration water around solutes: effect of solute size and water–solute interaction / A. Oleinikova, I. Brovchenko // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2012. — V. 116, № 50. — P. 14650-14659.
474. Comez L. Molecular properties of aqueous solutions: a focus on the collective dynamics of hydration water / L. Comez, M. Paolantoni, P. Sassi et al. // *Soft matter*. — 2016. — V. 12, № 25. — P. 5501-5514.
475. M. Large-scale inhomogeneities in solutions of low molar mass compounds and mixtures of liquids: supramolecular structures or nanobubbles? / M. Sedláč, D. Rak // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2013. — V. 117, № 8. — P. 2495-2504.
476. Katsuko Takaizumi. Liquid-Solid Phase Diagrams of PrOH-Water and BuOH-Water Systems from Differential Scanning Calorimetry // *J. Solut. Chem.* — 2000. — V.29, № 4. — P.377-388.
477. Robertson A.E. Mesoscale solubilization and critical phenomena in binary and quasi-binary solutions of hydrotropes / A.E. Robertson, D.H. Phan, J.E. Macaluso // *Fluid Phase Equilibria*. — 2016. — V. 407. — P. 243-254.
478. Бойко В.И. Оценка размеров сольватной оболочки катионных аквакомплексов в растворах солей // *Известия Томского политехнического университета*. — 2006. — Т. 309, № 4. — С. 81-85.

479. Смирнов А.Н. Надмолекулярные комплексы воды: «Эмулоны» // Физика живого. — 2010. — Т. 18, № 2. — С. 23-33.
480. Kobayashi M. The reversibility and first-order nature of liquid–liquid transition in a molecular liquid / M. Kobayashi, H. Tanaka // Nature Communications. — 2016. — V. 7, № 14. — P. 13438.
481. Murata K., Tanaka H. Liquid–liquid transition without macroscopic phase separation in a water–glycerol mixture / K. Murata, H. Tanaka // Nature materials. — 2012. — V. 11, № 5. — P. 436-443.
482. Suzuki Y. Effect of water polyamorphism on the molecular vibrations of glycerol in its glassy aqueous solutions / Y. Suzuki, O. Mishima // The Journal of Chemical Physics. — 2016. — V. 145, № 2. — P. 024501.
483. Huber M.L. New international formulation for the viscosity of H₂O / M.L. Huber, R.A. Perkins, A. Laesecke // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 2009. — V. 38, № 2. — P. 101-125.
484. Dehaoui A. Viscosity of deeply supercooled water and its coupling to molecular diffusion / A. Dehaoui, B. Issenmann, F. Caupin // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2015. — V. 112, № 39. — P. 12020-12025.
485. Banerjee S. Structural transformations, composition anomalies and a dramatic collapse of linear polymer chains in dilute ethanol–water mixtures / S. Banerjee, R. Ghosh, B. Bagchi // The Journal of Physical Chemistry B. — 2012. — V. 116, 12. — P. 3713-3722.
486. Rankin B.M. Contacts between alcohols in water are random rather than hydrophobic / B.M. Rankin, D. Ben-Amotz // The journal of physical chemistry letters. — 2015. — V. 6, № 4. — P. 688-692.
487. Onuki A. Phase transitions in soft matter induced by selective solvation / A. Onuki, R. Okamoto, T. Araki // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 2011. — V. 84, № 6. — P. 569-587.
488. M. On the origin of mesoscale structures in aqueous solutions of tertiary butyl alcohol: the mystery resolved / M. Sedláč, D. Rak // The Journal of Physical Chemistry B. — 2014. — V. 118, № 10. — P. 2726-2737.

489. Ghosh R. Solvent Sensitivity of Protein Unfolding: Study of Chicken Villin Headpiece Subdomain in Water-Ethanol and Water-DMSO Mixtures / R. Ghosh, S. Roy, B. Bagchi // arXiv preprint arXiv:1307.2737. — 2013.
490. Mochizuki K. Influence of Cononsolvency on the Aggregation of Tertiary Butyl Alcohol in Methanol–Water Mixtures / K. Mochizuki, S.R. Pattenaude, D. Ben-Amotz // Journal of the American Chemical Society. — 2016. — V. 138, № 29. — P. 9045-9048.
491. Bazaev E.A. Phase transformations in water-aliphatic alcohol binary systems / E.A. Bazaev, A.R. Bazaev // High Temperature. — 2013. — V. 51, № 2. — P. 224-230.
492. Mallamace F. A singular thermodynamically consistent temperature at the origin of the anomalous behavior of liquid water / F. Mallamace, C. Corsaro, H.E. Stanley // Scientific reports. — 2012. — V. 2. — P. 993.
493. Kurita R. Critical-like phenomena associated with liquid-liquid transition in a molecular liquid / R. Kurita, H. Tanaka // Science. — 2004. — V. 306, № 5697. — P. 845-848.
494. Mallamace F. et al. Dynamical properties of water-methanol solutions // The Journal of chemical physics. — 2016. — V. 144, № 6. — P. 064506.
495. Lam R.K. Communication: Hydrogen bonding interactions in water-alcohol mixtures from X-ray absorption spectroscopy / R.K. Lam, J.W. Smith, R.J. Saykally // The Journal of Chemical Physics. — 2016. — V. 144, № 19. — P. 10.1063/1.4951010.
496. Parveen S. Ultrasonic velocity, density, viscosity and their excess parameters of the binary mixtures of tetrahydrofuran with methanol and o-cresol at varying temperatures / S. Parveen, D. Shukla, S. Singh et al. // Applied acoustics. — 2009. — V. 70, № 3. — P. 507-513.
497. Huber M. L. New international formulation for the thermal conductivity of H₂O / M.L. Huber, R.A. Perkins, D.G. Friend. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 2012 — V. 41, № 3. — P. 033102.

498. Булавін Л. А. Зміна енергетичних та структурних властивостей водного розчину етанолу при різних концентраціях / Л.А. Булавін, Н.О. Атамась // Доп. НАН України. — 2009. — № 6. — С. 85-89.
499. Corradini D. The Widom line and dynamical crossover in supercritical water: Popular water models versus experiments / D. Corradini, M. Rovere, P. Gallo // *The Journal of chemical physics*. — 2015. — V. 143, № 11. — P. 114502.
500. Onori G. Dynamical and structural properties of water-alcohol mixtures / G. Onori, A. Santucci // *Journal of molecular liquids*. — 1996. — V. 69. — P. 161-181.
501. Matheson A.J. Molecular acoustics // *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A: General Physical and Inorganic Chemistry*. — 1971. — V. 68. — P. 27-45.
502. Bertrand C.E. Peculiar thermodynamics of the second critical point in supercooled water / C.E. Bertrand, M.A. Anisimov // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2011. — V. 115, 48. — P. 14099-14111.
503. Chalyi A.V. Universality classes and critical phenomena in confined liquid systems / A.V. Chalyi, L.A. Bulavin, V.F. Chekhun et al. // *Condensed Matter Physics*. — 2013. — V. 16. — P. 1-12.
504. Chalyi A.V. Critical Phenomena in Confined Binary Liquid Mixtures / A.V. Chalyi, K.A. Chalyi, L.M. Chernenko et al. // *Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids*. — Springer Netherlands, 2004. — P. 143-152.
505. Banerjee S. Fluctuating micro-heterogeneity in water-tert-butyl alcohol mixtures and lambda-type divergence of the mean cluster size with phase transition-like multiple anomalies / S. Banerjee, J. Furtado, B. Bagchi // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — V. 140, № 19. — P. 194502.
506. Hawley S. Ultrasonic- Absorption and Sound- Speed Data for Nine Liquids at High Pressures / S. Hawley, J. Allegra, G. Holton // *The Journal of the Acoustical Society of America*. — 1970. — V. 47, № 1B. — P. 137-143.

507. Resa P. Concentration control in alcoholic fermentation processes from ultrasonic velocity measurements / P. Resa, L. Elvira, F. Montero de Espinosa // *Food Research International*. — 2004. — V. 37, № 6. — P. 587-594.
508. Malomuzh N.P. Abnormal increase of the Landau-Placzek ratio near the pseudospinodal in diluted aqueous-alcoholic solutions / N.P. Malomuzh, E.L. Slinchak // *Ukr. J. Phys.* — 2008. — P. 966–970.
509. Murata K. Liquid–liquid transition without macroscopic phase separation in a water–glycerol mixture / K. Murata, H. Tanaka // *Nature materials*. — 2012. — V. 11, № 5. — P. 436-443.
510. Dimitroulis C. Molecular dynamics study of the local structure and diffusivity of partially miscible water/n-alcohols binary mixtures / C. Dimitroulis, E. Kainourgiakis, V. Raptis et al. // *Journal of Molecular Liquids*. — 2015. — V. 205. — P. 46-53.
511. Давидович Л.А. Исследование свойств растворов в области слияния верхних и нижних критических точек расслаивания / Л.А. Давидович, И.И. Шиндер // *ЖЭТФ*. — 1989. — V. 95. — P. 1289–1301.
512. Фабелинский И.Л. Спектры света молекулярного рассеяния и некоторые их применения // *Успехи физических наук*. — 1994. — Т. 164, № 9. — С. 897-935.
513. Sengers J.M. 17 Ionic fluids near critical points and at high temperatures / J.M. Sengers, A.H. Harvey, S. Wiegand // *Experimental Thermodynamics*. — 2000. — Т. 5. — С. 805-847.
514. Messaâdi A. Correspondence between Grunberg–Nissan, Arrhenius and Jouyban–Acree parameters for viscosity of Isobutyric acid+ water binary mixtures from 302.15 to 313.15 K / A. Messaâdi, N. Ouerfelli, D. Das, H. Hamda // *Journal of solution chemistry*. — 2012. — V. 41, № 12. — P. 2186-2208.
515. Денисов Д.А. Метод расчета скорости звука во взаимных системах по известным концентрациям ионов // *Акуст. журнал*. — 2007. — Т. 53. — С. 672–677.

516. Sebe F. Excess Partial Molar Absorptivity of Aqueous Solutions of KCl, KBr, CsCl and CsBr: Are There Three Universal Chromophores in the Excess Molar Absorptivity of the $\nu_2 + \nu_3$ Band of H₂O for Aqueous Salt Solutions? / F. Sebe, K. Nishikawa, Y. Koga // *Journal of Solution Chemistry*. — 2015. — V. 44, № 9. — P. 1833-1843.

517. Iliuta M.C. Effect of calcium chloride on the isobaric vapor– liquid equilibrium of 1-propanol+water / M.C. Iliuta, F.C. Thyrión, O.M. Landauer // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1996. — V. 41, № 3. — P. 402-408.

518. Pinho S.P. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents / S.P. Pinho, E.A. Macedo // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2005. — V. 50, № 1. — P. 29-32.

519. Buchecker T. The impact of the structuring of hydrotropes in water on the mesoscale solubilisation of a third hydrophobic component / T.K. Buchecker, W. Sebastian, R. Grillo et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — V. 19. — P. 806-1816.

520. Pereira A.B. Ionic liquids in separations of azeotropic systems—A review / A.B. Pereira, J.M.M. Araújo, J. Esperança // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2012. — V. 46. — P. 2-28.

521.

-
// *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2012. —

V. 116, № 16. — P. 5002-5018.

522. Pereira A. B. Solubility of inorganic salts in pure ionic liquids / A.B. Pereira, J.M.M. Araújo, F.S. Oliveira // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2012. — V. 55. — P. 29-36.

523. Batista M.L. Computational and experimental study of the behavior of cyano-based ionic liquids in aqueous solution / M. Batista, K.A. Kurnia, S.P. Pinho // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2015. — V. 119, № 4. — P. 1567-1578.

524. Maruyama K. QENS Studies on the Dynamics in Aqueous One-Propanol Solutions with KCl / K. Maruyama, S. Ohno, M. Nakada // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2013. — V. 82. — №. Suppl. A. — P. SA012.
525. Koga Y. Spectroscopy vs. thermodynamics, or G vs. G^E in studies of aqueous solutions // *Journal of Molecular Liquids*. — 2016. — V. 219. — P. 1006-1009.
526. Sato T. Structural difference between liquidlike and gaslike phases in supercritical fluid / T. Sato, M. Sugiyama, K. Itoh et al. // *Physical Review E*. — 2008. — V. 78, № 5. — P. 051503.
527. Schroer W. Liquid–liquid phase separation in solutions of ionic liquids: phase diagrams, corresponding state analysis and comparison with simulations of the primitive model / W. Schroer, V.R. Vale // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — V. 21, № 42. — P. 424119.