Отзыв
официального оппонента д.ф.-м.н. Виктора Гавриловича Мартынца о диссертации Раджабовой Ларитты Магомедовны «Янг–Янг аномалия изохорной теплоемкости и сингулярного диаметра кривой сосуществования бутиловых спиртов вблизи критической точки жидкость–газ», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14. – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация Л.М. Раджабовой посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию Янг–Янг аномалии критического поведения C_V и сингулярного диаметра кривой сосуществования фаз для проверки основных идей и положений "завершенного" скейлинга критических явлений; исследованию природы асимметрии кривой сосуществования жидкость–газ вблизи КТ, определению асимптотических критических амплитуд изохорной теплоемкости и кривой сосуществования, универсальных соотношений между критическими амплитудами различных термодинамических функций.

Работа Л.М. Раджабовой безусловно является актуальной. Прецизионные экспериментальные результаты и их теоретическое осмысление важны для исследования фазовых переходов и критических явлений, исследования особенностей поведения систем вблизи критической точки, исследования структуры термодинамической поверхности вблизи критической точки. Л.М. Раджабова экспериментально изучала поведение изохорной теплоемкости, которая является чувствительным параметром даже для малых структурных изменений в системе, т.е. может служить детектором фазовых превращений, происходящих в системе. В случае жидкостей и газов измерения изохорной теплоемкости вблизи линии фазового перехода жидкость–газ позволяют точно определить температуру фазового перехода при фиксированной плотности и тем самым описать поведение формы кривой сосуществования фаз вблизи критической точки определить характер и природу асимметрии кривой сосуществования. Подробные измерения вблизи критической точки и линии фазового перехода позволяют точно определить критические параметры системы. С аномальным поведением C_v связаны многие особенности поведения других термодинамических свойств вещества вблизи критической точки и, следовательно, изучение изохорной теплоемкости позволяет описать их критическое поведение.

По теме диссертации опубликовано 28 работ. Из них 10 статей в рецензируемых журналах, 10 статей в трудах конференций и 8 тезисов докладов конференций.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, заключения и списка литературы из 174 наименований. Содержание работы изложено на 170 страницах, включая 60 рисунков и 29 таблиц.

Во **введении** Л.М. Раджабова обосновывает актуальность темы диссертации, формулирует цели и задачи проведенной работы, приводит основные положения, выносимые на защиту, раскрывает научную новизну и практическую ценность работы.

Первая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию теплоемкости при постоянном объеме (C_v) и параметров кривой сосуществования жидкость–газ вблизи критической точки. В ней приведено подробное описание экспериментальной установки и методики измерений C_v. Подробно описана конструкция адиабатического калориметра постоянного объема, являющегося основой экспериментальной установки для изучения термодинамики критического состояния жидкостей при высоких давлениях и температурах. Теплоемкость измерялась методом непрерывного нагрева. Это позволило Л.М. Раджабовой с высокой точностью определять температуру перехода системы из гетерогенного состояния в гомогенное, измерять скачок теплоемкости ΔC_v и получать надежные данные в области гомогенного и гетерогенного состояний вещества. Большое внимание уделено рассмотрению возможных погрешностей эксперимента. Убедительно показано, что общая ошибка измерения C_v составила: в критической области 2-3%; в жидкой фазе 1.0 - 1.5 %;в паровой фазе 3 - 4 %. Ошибка в определении плотности составляет 0.06%. Точность измерения температуры составляет 15 мК.

Вторая глава диссертации посвящена рассмотрению двух основных методов определения параметров фазового перехода жидкость-газ. Это метод квазистатических термо- и барограмм и метод излома *P-T* изохор и $P-\rho$ изотерм. Метод квазистатических термограмм основан на скачке C_v при пересечении точки фазового перехода. Этот метод очень чувствителен к изменению состояния системы вблизи КТ, поэтому он позволяет точно определять границы фазового перехода в критической области. Второй метод применяется вдали от критической точки, при большом различии плотностей системы до (жидкость-пар) и после (жидкость) перехода.

В третей главе представлен обширный экспериментальный материал, отражающий результаты измерений изохорной теплоемкости (C_V), *P,V,T*-данных и параметров кривой сосуществования ($T_S, P_S, \rho_S', \rho_S''$) жидкость-газ для чистого н-бутанола и его изомеров (изо-, втор-, трет-бутанола) в широкой области изменения параметров состояния. На рисунках этой главы показано

поведение изохорной теплоемкости исследованных систем как вблизи критической точки, так и при удалении от нее. Экспериментальные данные вблизи критических точек аппроксимированы асимптотическими скейлинговскими зависимостями с вегнеровскими поправками, позволяющими значительно расширить область описания. Для н-бутанола найдены асимптотические критические амплитуды теплоемкости, плотности на линии насыщения, давления вдоль критической изотермы, изотермической сжимаемости. Рассчитаны значения универсальных комплексов критических амплитуд. Они хорошо согласуются с предсказаниями скейлинга. Универсальные комбинации асимптотических критических амплитуд очень важны для проверки согласованности теории и эксперимента. Знание этих комплексов позволяет выразить значение одних амплитуд через другие, сокращая объем трудоемких экспериментальных исследований вблизи критической тоски.

Значительная часть этой главы посвящена изучению кривых лвухфазного равновесия (бинодали). Причем расхождение между измеренными автором значениями плотностей на линии насыщения и наиболее надежными данными находится в пределах от 0.05 % до 0.30 %, что подтверждает высокий уровень экспериментальных исследований автора. Полученные в работе экспериментальные данные о двухфазных теплоемкостях ($C_{V2}^{'}, C_{V2}^{''}$) и параметрах кривой сосуществования ($T_S, \rho_S^{'}, \rho_S^{''}$) позволили рассчитать вторые производные по температуре химического потенциала ($d^2\mu/dT^2$) и давления насыщенных паров (d^2P_s/dT^2) н-бутанола и его изомеров вблизи критических точек. Знание этих производных важно по следующей причине: М. Фишером с сотрудниками была предложена теория так называемого «завершенного» скейлинга. Развивая идею Griffiths'a и Wheeler'a о том, что при описании критических точек жидкостей не существует предпочтительных переменных, Фишер предположил, что при описании критической точки жидкость–пар химический потенциал, температура и давление должны рассматриваться как равноправные

переменные. Это предположение и привело к созданию так называемого «завершенного» скейлинга. Одним из следствий этой теории является появление в зависимости сингулярного диаметра члена $\sim \tau^{2\beta}$. Другим следствием является то, что вторая производная по температуре химического потенциала расходится как $\tau^{-\alpha}$. Как известно, в традиционном скейлинге эта производная конечна. Теория «завершенного» скейлинга, как подчеркивает профессор М. Анисимов, является феноменологической, т.е. не имеет микроскопического обоснования. Поэтому проверка следствий «завершенного» скейлинга является актуальной для подтверждения этой теории. Л.М. Раджабова выполнила большую работу по выяснению сингулярности диаметра кривой сосуществования. Ее результат с определенностью показывает наличие в этой зависимости члена $\sim \tau^{2\beta}$.

Далее Л.М. Раджабова с помощью полученных ею экспериментальных данных об изохорной теплоемкости и кривой сосуществования исследует вопрос о поведении производной $(d^2\mu/dT^2)$. И теплоемкость, и эта производная входят в известное соотношение Янга-Янга. Воспользовавшись экспериментальными значениями изохорной теплоемкости на пограничной кривой и в однофазной области Л.М. Раджабова вычисляет значения производной $(d^2\mu/dT^2)$ и ее поведение при приближении к критической точке. Таким образом в диссертации на основании экспериментальных измерений теплоемкости показано, что аномалия Янга-Янга, связывающая расходимость изохорной теплоемкости с расходимостями вторых производных давления и химпотенциала, определяется конкуренцией этих двух производных.

В этой же главе диссертации автором на основании знания поведения изохорной теплоемкости рассчитывается поведение других термодинамических величин: изобарной теплоемкости, восприимчивости, скорости звука и т.д.

Раздел **основные результаты и выводы** посвящен краткому перечислению полученных результатов. Сюда относятся и описание

экспериментальной установки на основе адиабатического калориметра, и полученные на ней значения изохорной теплоемкости, и результаты обработки эксперимента современными уравнениями. Здесь же перечисляются PVT измерения с помощью пьезометра постоянного объема. К основным результатам относится и применение метода квазистатических диаграмм для определения фазовых диаграмм исследованных систем.
Несомненно новым результатом является разработка нового, более точного, способа прямого экспериментального определения параметра аномалии Янга-Янга в теории "завершенного" скейлинга на основе прямых измерений двухфазных теплоемкостей и удельных объемов на линии насыщения. Предложенный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами, основанных на косвенных способах определения этого параметра.

В заключении диссертации перечисляются основные задачи работы и методы их решения. Подчеркивается научная и практическая важность проведенных исследований для физики фазовых переходов и критических явлений. Отмечается, что в работе подробно и всесторонне проанализирована роль экспериментальных исследований изохорной теплоемкости вблизи критической точки для научных приложений, особенно для изучений физики фазовых переходов и критических явлений. В частности показано как надежные экспериментальные данные об изохорной теплоемкости в одно- и двухфазных областях могут быть использованы для проверки правильности физических основ теории "завершенного" и "незавершенного" скейлингов, точности их предсказания поведения теплоемкости и других термодинамических свойств веществ вблизи критической точки жидкость-газ. Благодаря надежным измерениям изохорной теплоемкости и плотностей на линии насыщения вблизи критической точки было точно определено значение одного из важных универсальных критических показателей (α) и асимптотических критических амплитуд теплоемкости и кривой

сосуществования, экспериментально подтверждены универсальные соотношения между критическими индексами различных термодинамических свойств и их критическими амплитудами. Как продемонстрировано в работе, многие другие термодинамические свойства веществ вблизи критической точки могут быть с высокой точностью определены по данным изохорной теплоемкости. Поведение таких величин, как вторые производные давления насыщенных паров и химического потенциала по температуре или вторая производная давления по температуре в однофазной области, могут быть наиболее точно определены именно по измерениям изохорной теплоемкости. Отмечается, что даже по данным наиболее точных термических измерений (*PVT*) не могут быть точно рассчитаны значения вторых температурных производных давления насыщенных паров и в однофазной области, путем их двукратного дифференцирования по температуре. Поэтому надежные данные об изохорной теплоемкости крайне необходимы для разработки наиболее точных уравнений состояния, особенно вблизи критической точки, где кривизна изохор неаналитична.

Работа написана хорошим языком, однако не свободна от некоторых опечаток и других недостатков. Основные замечания таковы:

1. На рис. 1 и 2 не подписаны оси температур.
2. На стр. 26 – 11-я строка сверху. Очень неудачная фраза, в которой допущены описки, искажающие смысл: «Если наклон термограммы слабый, то это означает, что теплоемкость системы очень большая, что наблюдается вблизи критической точки, если же теплоемкость системы большая, то наклон термограммы очень высокий.» По-видимому первая часть фразы относится к $(\partial T/\partial \tau)$, а вторая – к $(\partial \tau/\partial T)$.
3. На стр. 35 в подписи к рис. 13 опечатка: «…по аналитическому … уравнений…»

4. На стр. 40 в подписи к рис. 19 не очень удачное выражение «Измеренные … значения второй производной…». Эти значения ведь все-таки не измеряются, а рассчитываются по экспериментальным данным изохорной теплоемкости.
5. На стр. 41 9-я строка снизу неудачное выражение «… криволинейная часть критической изохоры…». Ведь изохора это $\rho = const$.
6. На стр. 42 неудачное выражение «… асимметричный параметр…», лучше было бы сказать «параметр асимметрии».
7. На стр. 166 опечатка: вместо втор-бутанол напечатано вор-бутанол.

Кроме того, компоновка материала мне кажется не совсем удачной. Так в подписях к рисункам зачастую даются ссылки на уравнения, которые еще не приведены. И это немного затрудняет чтение работы.

Однако эти замечания ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления о работе, проделанной Л.М. Раджабовой.

Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

Диссертация Л.М. Раджабовой соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ларитта Магомедовна Раджабова, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Главный научный сотрудник ИНХ СО РАН

Д.ф.-м.н. В.Г. Мартынец

28.03.2014 г.