

димо заметить, что хотя быстрая сходимость ряда в (1) и не вызывает сомнений, пренебрежение высшими членами s_n — пусть малыми, но зависящими от χ — до варьирования есть шаг, корректность которого нуждается, вообще говоря, в дополнительном обосновании.

Автор благодарит И. М. Соколова за многочисленные дискуссии и А. С. Михайлова — за обсуждение формальных моментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. I, гл. 7. М.: Мир, 1978. [2] Egelstaff P. A., Page D. I., Heard C. R. T. J. of Phys. C., 1971, 4, p. 1453. [3] Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., 1935, 3, p. 300. [4] Abe R. Progr. Theor. Phys., 1959, 21, p. 421. [5] Haymet A. D. J., Rrice S. A., Madden W. G. J. Chem. Phys., 1981, 75, p. 4696. [6] Sane R. N. Phys. Rev. A, 1982, 25, p. 1779. [7] Rahman A. Phys. Rev. Lett., 1964, 12, p. 575. [8] Krumhansl J. A., Wang S. S. J. Chem. Phys., 1972, 56, p. 2034. [9] Raceche H. J., Mountain R. D., Streett W. B. Ibid., 1972, 57, p. 4999. [10] Gupta S., Haile J. M., Steele W. A. Chem. Phys., 1982, 72, p. 425. [11] Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. [12] Richardson A. J. Chem. Phys., 1956, 23, p. 2304.

Поступила в редакцию
15.10.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 5

УДК 530.1; 532.782; 536.423

ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВА В ШИРОКОЙ ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Л. П. Филиппов

(кафедра молекулярной физики)

Содержание данной публикации продолжает цикл исследований, начатый работами [1—5]. В подходе автора важны: 1) принципиальный учет существования границы области термодинамической устойчивости — спинодали [6]; 2) введение переменных, характеризующих удаленности точки на ρT -диаграмме от спинодали и от ортогональной ей линии симметрии системы жидкость — пар; 3) аппроксимация уравнения спинодали, справедливая в широкой области состояний, и аналогичная аппроксимация для кривой сосуществования, бинадали; 4) ряд конкретных, простых и общих соотношений, существенно расширяющих известные формулы масштабной теории.

Первый из этих пунктов делает данное направление работ близким к исследованиям авторов [7, 8] и отчасти [9, 10]. Второй и третий пункты дают возможность ввести переменные, пригодные для описания свойств в *широкой области состояний*, четвертый демонстрирует высокую эффективность всего подхода.

Упомянутое уравнение спинодали имеет вид

$$\omega \equiv \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = (\text{sign } \omega) k B (-\vartheta)^\beta - (B - 1) \vartheta, \quad \vartheta \equiv \frac{T - T_k}{T_k}, \quad (1)$$

где ρ — плотность, а уравнение бинадали

$$\omega = (\text{sign } \omega) B (-\vartheta)^\beta - (B - 1) \vartheta, \quad (2)$$

индекс k относится к критической точке. Формально эти уравнения отличаются друг от друга множителем k в (1), играющим роль универсального параметра. По нашему анализу, основанному на фактиче-

ском материале из [11], $k=2/3$. К этому числу близки значения, полученные в [8] путем определения положения спинодали экстраполяцией PVT -данных в околоритической области. Показатель степени β в (1) и (2) — универсальный критический индекс масштабной теории. Величина B — единственный индивидуальный параметр вещества. Значение B согласно [1] однозначно определяется критическим фактором сжимаемости z_k

$$B = 0,505/z_k, \quad z_k \equiv P_k V_k / (RT_k)$$

и, как недавно выяснено автором, просто связано с определяющим критерием термодинамического подобия по Риделю A_R (см. [12]):

$$B = (A_R)^\beta.$$

Наличие вторых членов в правой части уравнений (1) и (2) — существенная особенность этих формул, отличающая их от рассматриваемых в [8] и [10] одночленных выражений. Простейшие двучлены (1) и (2) с $\beta=0,323$ дают вполне удовлетворительное описание жидкостных ветвей соответствующих кривых до $\phi \approx -1$ (для бинодали вплоть до тройной точки) и паровых до $|\omega| \geq 0,7$. На этой основе можно построить схему описания, справедливую не только в ближайшей окрестности критической точки, но и в широкой области состояний. В рассматриваемой схеме важная роль принадлежит линии «прямолинейного диаметра»

$$(\rho_{ж} + \rho_{п}) / (2\rho_k) = -(B-1)\phi, \quad (3)$$

общей для бинодали и спинодали, где $\rho_{ж}$ и $\rho_{п}$ — ортобарические плотности жидкости и пара. Прямая $\omega + (B-1)\phi = 0$ продолжается и за критическую точку ($\phi > 0$) и играет роль упомянутой выше характерной линии симметрии. Введенные в [2—5] переменные Y и X пропорциональны расстояниям от заданной точки до линии (3) и до спинодали вдоль этой линии:

$$Y \equiv \frac{1}{kB} [\omega + (B-1)\phi], \quad X \equiv \phi + |Y|^{1/\beta}.$$

В [2—4] было показано, что использование переменных X, Y дает возможность предложить простое уравнение состояния для метастабильной жидкости:

$$\pi - \pi_0 = \Pi X^\gamma Y, \quad (4)$$

где $\pi \equiv P/P_k$, π_0 — приведенное давление на соответствующей ветви спинодали, γ — критический индекс масштабной теории, Π — индивидуальный параметр. Уравнение (4) оказалось справедливым и для стабильной области, для жидкостей под давлением. Достоверность описания данных по плотности характеризуется при этом погрешностью в несколько сотых долей процента [2—4].

Ниже, в продолжение и развитие этого подхода, мы рассмотрим возможности описания термических свойств вещества в переменных Z, Y , где $Z \equiv X^\beta$.

Характерные линии системы жидкость—пар в этих переменных изображены на рис. 1, а. Начало координат на этой диаграмме — критическая точка. Спинодаль представляет собой ось Y . Ось Z — это прямолинейный диаметр (полусумма приведенных плотностей) бинодали и спинодали (см. [1, 2]). В критической точке сходятся лучи 1 и 1', изображающие бинодаль, и лучи 2 и 2' — критическая изотерма. На рис. 1, б для сравнения изображена $\omega - \phi$ -диаграмма для аргона.

Не требует объяснения, почему при анализе и использовании этой диаграммы рекомендуется введение полярных координат:

$$R \equiv B\sqrt{Y^2 + Z^2}, \quad \operatorname{tg} \theta \equiv Y/Z. \quad (5)$$

В полярных координатах уравнение линии прямолинейного диаметра: $\theta=0$, уравнение критической изотермы: $\theta=\pm\pi/4$, уравнение бинодали: $\theta=\pm 0,8393$ для $k=2/3$, уравнение спинодали: $\theta=\pm\pi/2$. Обращает на себя внимание то, что распо-

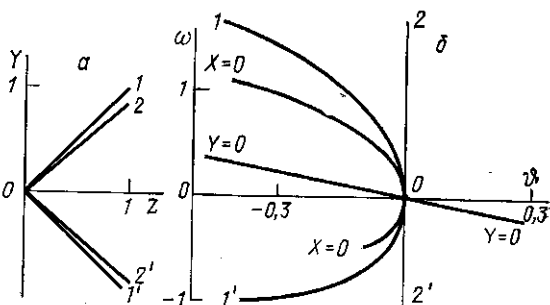


Рис. 1. Диаграммы состояния системы жидкость—пар в переменных $Y-Z$ (а) и $\omega-\phi$ (б)

ложение основных линий на диаграмме рис. 1, а является одинаковым для всех веществ, не зависит от значений индивидуального параметра B .

Критическая изотерма проходит ровно посередине (является биссектрисой) каждого из двух квадрантов. Значениям $\theta > \pi/4$ соответствует жидкость в узком смысле этого слова (liquid, жидкость при $T < T_k$), значениям $-\pi/4 < \theta < \pi/4$ — закритическая область; интервалу $\pi/2 > -\theta > \pi/4$ — пар. Стоит обратить внимание на то, насколько узкую «щель» в этих переменных занимает область стабильной жидкости, $0,84 < \theta < 0,79$ (интервал углов θ между линиями 1 и 2 на рис. 1) и, напротив, насколько протяженными являются метастабильные области.

Уравнение, обобщающее (4) в переменных (5), запишем в виде

$$(P - P_0)/P^* = CR^\delta \Phi(\theta), \quad (6)$$

где $P^* \equiv RT_k/V_k$

$$P_0 = \begin{cases} P_{sl} & \text{для } \theta \geq \pi/4, \\ P(\theta=0) & \text{для } -\pi/4 \leq \theta \leq \pi/4, \\ P_{sg} & \text{для } -\theta \geq \pi/4, \end{cases} \quad (7)$$

$$(8)$$

P_{sl} и P_{sg} — давление на жидкостной и паровой ветвях спинодали, $\delta \equiv \gamma/\beta + 1$. Выбор P_0 в формуле (8) позволяет «упереть» каждую из изотерм в одну из «доступных ей» фундаментальных линий. Уравнение (4) следует из (6), если

$$\Phi(\theta) = \Phi_0(\theta) \equiv \cos^{\delta-1} \theta \sin \theta, \quad (9)$$

причем $C = \Pi z_k B^{\delta-1}$ (согласно [5] C мало изменяется от вещества к веществу). В общем случае функция

$$F(\theta) = \Phi(\theta)/\Phi_0(\theta) \quad (10)$$

отлична от единицы.

Анализ уравнения состояния (6) мы проводим на основе массива данных для CO_2 . Для этого вещества имеются результаты очень тщательных исследований в окрестности критической точки [13], обобщенные данные в широкой области состояний [14], результаты изучения метастабильных состояний [15].

Рассмотрение зависимости $(P - P_0)/(P^* R^\delta)$ от θ для разных изотерм CO_2 до $\phi=0,01$ приводит к выводу, что для оптимального значения $\delta=4,6$ (в согласии с [13]) разные изотермы накладываются друг

на друга, так что разделение переменных R и θ в (6) оказывается справедливым.

Функция (10) изображена на рис. 2. Видно, что единой зависимостью от угла θ охвачены данные для околокритических изотерм, докритических изотерм, метастабильных состояний. Для охвата относительно далеких изотерм, до $\theta = 0,15$, нужно ввести в (6) эмпирический множитель $(1 + \theta)^{-1/2}$ (см. также [5]).

Для аналитической ап-

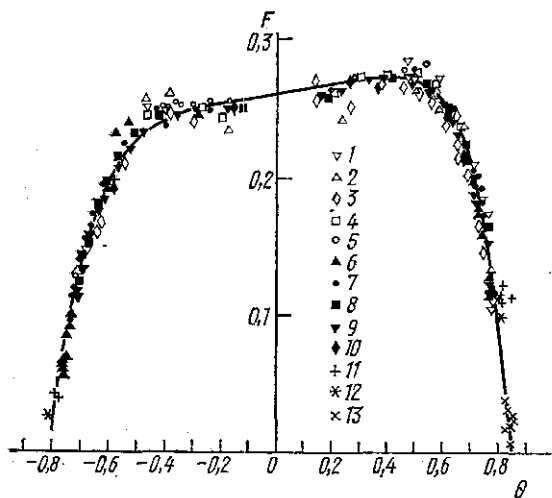


Рис. 2. Значения функции F в (11) для различных изотерм CO_2 . Околокритические изотермы $T - T_k$: 1 — 0,51 К, 2 — 1,0, 3 — 1,3, 4 — 2, 5 — 3,8 К. Закритические изотермы: 6 — 310 К, 7 — 320, 8 — 330, 9 — 340, 10 — 350, 11 — 300, 12 — 280 К, 13 — метастабильные состояния

проксимации функции $F(\theta)$ предлагается следующая формула:

$$F(\theta) = 1 + \frac{1}{7} \operatorname{tg} \theta - 1,39 |\operatorname{tg} \theta|^{1/6} \sin^2 \theta. \quad (11)$$

Формула (11) детально описывает сложную конфигурацию функции $F(\theta)$ (на рис. 2 — сплошная линия). Первый член этой формулы передает асимметрию функции, «перекос» кривой, отчетливо видный на рис. 2; второй член в (11) описывает крутой спад $F(\theta)$ для $|\theta| > 0,5 \div \div 0,6$. Формула (11) справедлива для $|\theta| < 0,80$ (вне этого интервала получаются заведомо заниженные и отрицательные значения).

Таблица 1

Расчет давления на околокритических изотермах

$\Delta \rho$, ммоль/см ³	$\Delta T = 1,0116 \text{ К}$			$\Delta T = 3,7741 \text{ К}$		
	ΔP , бар (11)	ΔP , бар [13]	δP , бар	ΔP , бар (11)	ΔP , бар [13]	δP , бар
-1,59151	1,510	1,477	+0,03	5,566	5,515	+0,05
-1,37726	1,550	1,531	+0,02	5,701	5,665	+0,04
-1,15260	1,587	1,570	+0,02	5,833	5,812	+0,02
-0,91679	1,622	1,612	+0,01	5,966	5,954	+0,01
-0,66892	1,654	1,654	0,00	6,101	6,096	0,00
-0,40807	1,685	1,688	0,00	6,242	6,241	0,00
-0,13324	1,718	1,713	0,00	6,404	6,398	+0,01
+0,15680	1,753	1,748	0,00	6,558	6,559	0,00
0,46333	1,793	1,787	+0,01	6,738	6,738	0,00
0,78770	1,841	1,836	0,00	6,940	6,949	-0,01
1,13168	1,904	1,902	0,00	7,179	7,199	-0,02
1,49695	1,994	1,994	0,00	7,474	7,508	-0,03
1,88569	2,130	2,145	-0,01	7,856	7,920	-0,06

О качестве описания PVT -данных с помощью формул (6) — (11) можно судить по табл. 1, где приведены результаты расчетов давления для минимальной $\Delta T = 1,0 \text{ К}$ и максимальной $\Delta T = 3,8 \text{ К}$ изотерм из

серии экспериментальных данных в [13]. Среднеквадратичное отклонение результатов расчетов от экспериментальных данных составляет 0,02 бар. Такая погрешность соответствует и аппроксимации в [13] для уравнения Скофилда. Для уравнения Мигдала в [13] получено $\delta P = 0,03$ бар, то же для $\rho > \rho_k$. Таким образом, расчеты на основе (7) по точности не уступают лучшим из имеющихся уравнений, но на вдвое большем интервале плотностей. Возможность успешного использования (11) для более широкого интервала температур иллюстрируется табл. 2, содержащей результаты вычисления плотности

Таблица 2

Расчеты плотности на изотерме 340 К

P, бар	ρ , кг/м ³		$\delta\rho$, кг/м ³	P, бар	ρ , кг/м ³		$\delta\rho$, кг/м ³
	(11)	[14]			(11)	[14]	
80	180,2	178,8	+1,4	140	487,4	488,0	-0,6
90	215,3	215,5	-0,2	150	537,1	537,1	0
100	257,2	258,7	-1,5	170	610,0	609,9	+0,1
110	308,3	309,7	-1,4	200	679,6	680,6	-1,0

для изотермы 340 К. Интервал значений ω здесь составляет $-0,6 \div +0,6$. Это уже не критическая, а далекая закритическая область. Среднеквадратичное отклонение расчетов плотности табличных данных здесь составляет 1 кг/м³, т. е. менее 0,02 ммоль/см³ — погрешности аппроксимации данных уравнением Мигдала в околоскритической области [13].

Итак, уравнение состояния в форме (6) описывает соотношения в критической и закритической областях для интервала изменений параметра на порядок более широкого, чем в уравнениях масштабной теории.

Найденное по данным для CO₂ уравнение состояния можно использовать и для других веществ. Так, расчеты плотности для далекой закритической изотермы n-гексана (300°C) для всего изученного в [16] диапазона давлений ($\omega > 0$) согласуются с результатами эксперимента в пределах 1%, причем без использования информации о PVT-данных. При расчетах использовалась формула, передающая температурную зависимость величины ρ_0 : $\rho_0 - 1 = 1,060 B^{1/8} \theta (1 - 1,126\theta)$, для $\theta > 0,05$. Полученные результаты позволяют говорить о возможности применения найденных закономерностей для априорных оценок PVT-данных в сверхкритической области с использованием алгоритмов определения V_k , T_k и B из [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Филиппов Л. П. ТВТ, 1984, № 4, с. 679. [2] Филиппов Л. П. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1984, 25, № 3, с. 18. [3] Филиппов Л. П. Теплоэнергетика, 1984, № 3, с. 75. [4] Филиппов Л. П. Изв. вузов. Энергетика, 1984, № 3, с. 51. [5] Филиппов Л. П. Деп. ВИНТИ № 1347-84. [6] Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. [7] Абдулагатов И. М. Автореф. канд. дис. Баку, 1983. [8] Абдулагатов И. М., Алибеков Б. Г. Журн. физ. химии, 1984, 58, № 4, с. 98. [9] Лысенков В. Ф., Платунов Е. С. Обзоры по теплофизическим свойствам. ИВТ АН СССР, М., 1984, № 1 (45). [10] Сысов В. М., Чалый А. В., Шиманский Ю. И. Тез. VII Всесоюз. конф. по теплофиз. свойствам вещества. Ташкент, 1982, с. 117. [11] Скрипов В. П. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. [12] Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. [13] Мартынец В. Г., Матизен Э. В. ЖЭТФ, 1974, 64, № 2 (8), с. 607. [14] Алтунин В. В. Теплофизи-

БИОФИЗИКА

УДК 581.132:58.035

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ
В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОМ АППАРАТЕ ЗЕЛЕННОГО ЛИСТА**

А. Вашарош (Венгрия), М. К. Солнцев, А. К. Кукушкин, В. А. Караваяев

(кафедра биофизики)

Введение. Впервые термолюминесценцию (ТЛ) зеленых растений наблюдали Арнольд и Шервуд в 1957 г. (цит. по [1]). С тех пор это явление активно изучается, высказываются различные гипотезы о механизме возникновения ТЛ, однако до сих пор не существует единого мнения о природе разноименных зарядов, ответственных за ТЛ.

Охлаждая образцы, облучая их при низких температурах, затем быстро замораживая и медленно нагревая, можно зарегистрировать излучение света листьями и изолированными хлоропластами при различных значениях температуры.

Существующие представления о механизме возникновения ТЛ в фотосинтезирующих объектах можно суммировать следующим образом. После возбуждения светом специального вида хлорофилла a_2 [2]

пигментного комплекса фотосистемы 2, P 680, на каком-то промежуточном этапе происходит высокоэффективное разделение зарядов [1], и возбужденное состояние P680*,

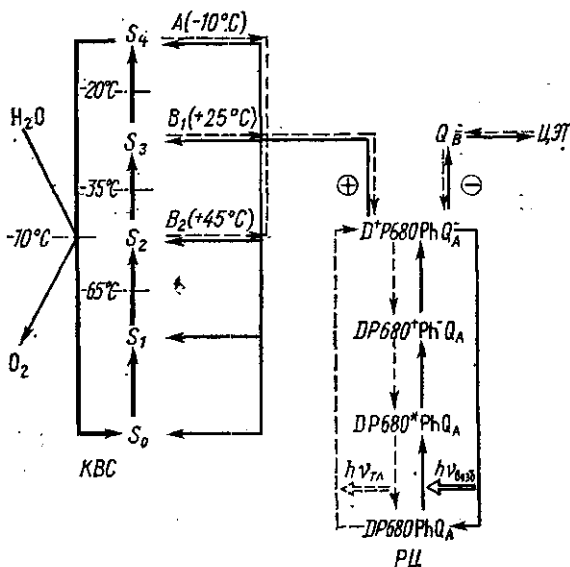


Рис. 1. Схема модели, объясняющей механизм возникновения ТЛ (по [2, 3, 5, 6]): P680 — специальный вид хлорофилла a_2 , KBC — кислород-выделяющая система, РЦ — реакционный центр, D — переносчик электронов между KBC и P680, Ph — феофетиновая молекула, Q_A и Q_B — первичный и вторичный хиноновые акцепторы, — — — — температура, при которой блокируется переход из S_i в S_{i+1} -состояние (объяснение S_i , A, B_1 , B_2 — в тексте)

перехода в заряженное P 680+, восстанавливает первичный акцептор цепи электронного транспорта (ЦЭТ) через феофетиновые (Ph), а возможно, и некоторые другие молекулы. Мигрируя на P680+ с кислород-выделяющей системы (KBC) через промежуточные переносчики (D),