

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯННОГО СВЕТА
В ДОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ
ДЛЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ГРАВИТАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

А. В. Чалый

В работе рассматривается поведение интенсивности света, рассеянного на флуктуациях плотности вблизи критической точки в однокомпонентных системах при температуре ниже критической с учетом влияния гидростатического давления. На основании классической теории критических явлений получены формулы и проведен анализ высотной и температурной зависимостей интенсивности рассеянного света и Фурье-компоненты среднеквадратичной флуктуации плотности.

Экспериментальные исследования рассеяния света в однокомпонентных системах вблизи критической точки, проведенные в Киевском университете, обнаружили резкую высотную зависимость интенсивности рассеянного света [1]. Причиной этого явления является бесконечное возрастание изотермической сжимаемости по мере приближения к критической точке, из-за чего даже столь слабые силы, какими являются силы гравитационного поля, способны вызвать значительную пространственную неоднородность системы (гравитационный эффект). При этом собственно критическое состояние реализуется лишь в тонком слое, где плотность достигает критической ($\rho = \rho_k$), в связи с чем неоднородность свойств становится здесь особенно заметной. Эксперимент, проведенный в закритической области, получил объяснение в работе [1] в рамках классической теории критических явлений [2] и теории светорассеяния Релея-Эйнштейна [3].

Для расчета интенсивности рассеянного света при температуре ниже критической с учетом гравитационного эффекта, что является целью настоящей работы, воспользуемся следующей формулой, полученной в [1]:

$$I(h, t) = C \left(1 + \frac{t}{T_k}\right) \frac{1 - 3 \frac{v(h, t)}{V_k}}{At + Bv^2(h, t)} \left[1 - r\rho_k \left(1 - \frac{v(h, t)}{V_k}\right)\right]^{-n}. \quad (1)$$

Здесь $I(h, t)$ — интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности под углом 90° к направлению падающего пучка, на уровне, отстоящем от мениска на расстоянии h по высоте, и при температуре, отличной от критической на $t = T - T_k < 0$; $C = I_0 \frac{9\pi^2 k T_k r^2 \rho_k \mathcal{V}}{2\lambda^4 R^2 V_k^2}$ — коэффициент, не зависящий от h и t , где r — удельная рефракция вещества; V_k — критический мольный объем; \mathcal{V} — рассеивающий объем системы; $A = \left[-\frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T}\right]_k$ и $B = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T\right]_k$ — критические параметры вещества, а показатель n принимает значение $n = 4$ при расчете $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ по Эйнштейну и значение $n = 2$ по Рокару.

Величина $v(h, t) = V - V_k$ представляет собой отклонение мольного объема от критического значения, температурная и высотная зависимость

которого при $t < 0$ исследована в работе [4]¹ и в основном приближении описывается следующими выражениями:

$$v(h, -|t|) = (2ah)^{1/3} \left[1 + \frac{\beta |t|}{(2ah)^{2/3}} \right] \quad \text{при } (ah)^2 \gg (\beta |t|)^3, \quad (2)$$

$$v(h, -|t|) = \pm \sqrt{3\beta |t|} \left[1 \pm \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{ah}{(\beta |t|)^{3/2}} \right] \quad \text{при } (ah)^2 \ll (\beta |t|)^3, \quad (3)$$

где $\alpha = \frac{3}{2} \frac{\rho_k g}{B}$, $\beta = \frac{A}{B}$, причем верхний знак в (3) и $h > 0$ соответствует газовой фазе, а нижний знак и $h < 0$ — жидкой фазе.

Рассмотрим вначале случай температуры, настолько близкой к критической, и таких высот, что выполняется условие $(ah)^2 \gg (\beta |t|)^3$. Тогда по формулам (1) и (2) соответствующее выражение для интенсивности рассеяния принимает следующий вид:

$$I(h, -|t|) = C \left(1 - \frac{|t|}{T_k} \right) \frac{1 - \frac{3}{V_k} (2ah)^{1/3} \left[1 + \frac{\beta |t|}{(2ah)^{2/3}} \right]}{B (2ah)^{2/3} + A |t|} \times \\ \times \left\{ 1 - r_{\rho k} \left[1 - \frac{1}{V_k} (2ah)^{1/3} \left(1 + \frac{\beta |t|}{(2ah)^{2/3}} \right) \right] \right\}^{-n}. \quad (4)$$

Анализ полученного выражения показывает, что

1) в предельном случае критической температуры $t = 0$ интенсивность рассеянного света

$$I(h, 0) = C \frac{1 - \frac{3}{V_k} (2ah)^{1/3}}{B (2ah)^{2/3}} \left\{ 1 - r_{\rho k} \left[1 - \frac{1}{V_k} (2ah)^{1/3} \right] \right\}^{-n} \quad (5)$$

резко возрастает с приближением к уровню мениска $h = 0$, обращаясь в бесконечность непосредственно на этом уровне²;

2) в этом приближении интенсивность рассеяния при переходе через уровень мениска вдоль критической изотермы терпит скачок

$$I(-|h|, 0) - I(h, 0) = C \frac{2(3 + 4nr_{\rho k})}{BV_k (2ah)^{1/3}}, \quad (6)$$

величина которого неограниченно возрастает при $h \rightarrow 0$;

3) интенсивность рассеяния оказывается несимметричной относительно уровня мениска

$$I(-|h|, -|t|) > I(h, -|t|);$$

4) вдали от мениска $\left[h \gg \frac{(\beta |t|)^{3/2}}{\alpha} \right]$ интенсивность рассеянного света растет по мере приближения температуры системы к критической

$$\frac{\partial I}{\partial |t|} = -C \frac{1 - \frac{3}{V_k} (2ah)^{1/3}}{B (2ah)^{2/3} + A |t|} \left[\frac{1}{T_k} + \left(1 - \frac{|t|}{T_k} \right) \frac{A}{B (2ah)^{2/3} + A |t|} \right] \times \\ \times \left\{ 1 - r_{\rho k} \left[1 - \frac{1}{V_k} (2ah)^{1/3} \right] \right\}^{-n} < 0. \quad (7)$$

Остановимся теперь на противоположном предельном случае высот, лежащих вблизи уровня мениска, и таких температурных отклонений,

¹ Теория гравитационного эффекта развивалась также в работах [5-9].

² Возникновение этой расходимости естественно и связано с тем, что формула (1) не учитывает эффекта корреляции флуктуаций вблизи критической точки.

что $(\alpha h)^2 \ll (\beta |t|)^3$. В этом случае зависимость интенсивности рассеянного света от высоты и температуры на основании (1) и (3) описывается формулой

$$I(h, -|t|) = C \left(1 - \frac{|t|}{T_k}\right) \frac{1 \mp \frac{3}{V_k} \sqrt{3\beta|t|} \left[1 + \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\alpha|h|}{(\beta|t|)^{3/2}}\right]}{2A|t| + \frac{2}{\sqrt{3}} A \frac{\alpha|h|}{(\beta|t|)^{3/2}}} \times \\ \times \left\{1 - r\rho_k \left[1 \mp \frac{\sqrt{3\beta|t|}}{V_k} \left(1 + \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\alpha|h|}{(\beta|t|)^{3/2}}\right)\right]\right\}^{-n}, \quad (8)$$

откуда следует, что

1) асимметрия интенсивности рассеяния относительно уровня мениска сохраняется

$$I(-|h|, -|t|) > I(h, -|t|);$$

2) при переходе через уровень мениска значения интенсивности рассеяния сверху и снизу оказываются различными

$$I(O_-, -|t|) - I(O_+, -|t|) = C \left(1 - \frac{|t|}{T_k}\right) \frac{\sqrt{3\beta}(3 + 4nr\rho_k)}{AV_k \sqrt{|t|}}, \quad (9)$$

причем величина этого скачка с ростом $|t|$ уменьшается;

3) для областей, лежащих вблизи мениска ($h \ll \frac{(\beta|t|)^{3/2}}{\alpha}$), по мере приближения температуры системы к критической интенсивность рассеяния возрастает (это особенно отчетливо проявляется при $h=0$)

$$\frac{\partial I}{\partial |t|} \left(h \ll \frac{(\beta|t|)^{3/2}}{\alpha}\right) < 0. \quad (10)$$

Совместный учет условий (7) и (10) показывает, что в отличие от случая положительных температурных отклонений, для которого наблюдалось пересечение изотерм интенсивностей рассеяния при $(\alpha h)^2 \approx (\beta t)^3$, для температуры ниже критической такое пересечение отсутствует — изотермы, снятые при все больших $|t|$, располагаются одна под другой, не пересекая друг друга.³

Гравитационное поле оказывает существенное влияние и на распределение флуктуаций плотности по высоте системы. В релеевской области Фурье-компонента среднеквадратичной флуктуации плотности $\overline{\Delta\rho_q^2}$ определяется выражением вида

$$\overline{\Delta\rho_q^2} = C_1 \left(1 + \frac{t}{T_k}\right) \frac{1 - 3 \frac{v(h, t)}{V_k}}{At + Bv^2(h, t)}, \quad (11)$$

где

$$C_1 = \frac{kT_k \rho_k^2}{V_k^2}.$$

На основании почти полной эквивалентности формул (1) и (11) сделанные ранее выводы относительно температурной и высотной зависимости интенсивности рассеянного света полностью распространяются и на характер поведения $\overline{\Delta\rho_q^2}(h, t)$.

³ Проведенные недавно измерения светорассеяния в н.-пентане и в циклопентане при $T < T_k$ с учетом гравитационного эффекта подтверждают этот вывод [10].

Область применимости полученных здесь результатов определяется тем температурным интервалом, где еще пригодны классическая теория критических явлений Ландау [2] и теория светорассеяния Релея—Эйнштейна. Теория критических явлений [2], как и другие варианты теории самосогласованного поля, отказывает при температурах, более близких к критической, чем этого требует неравенство $\tau = \frac{|T - T_k|}{T_k} \gg \left(\frac{R}{r}\right)^6$, где R — радиус взаимодействия, а r — расстояние между молекулами в системе [11]. Оценки по этому критерию для критической точки жидкость—пар дают величину $\tau \gg 10^{-4}$. Следует отметить, однако, что еще раньше перестает быть пригодным приближение Релея—Эйнштейна. Экспериментальные исследования зависимости интенсивности рассеянного света от длины волны показывают, что релеевский характер светорассеяния нарушается при $\tau \leq 10^{-3}$ [10, 12].

Поэтому последовательная теория явления критической опалесценции с учетом гравитационного эффекта в непосредственной окрестности критической точки, где температурный параметр $\tau < 10^{-3}$, требует, вообще говоря, иного подхода. В основу такого подхода могут быть положены соображения, используемые в теории масштабных преобразований [13, 14].

Автор выражает благодарность А. З. Голику и Ю. И. Шиманскому за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] А. Д. Алехин, А. З. Голик, Н. П. Крупский, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский. УФЖ, 13, 1570, 1968.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Изд. «Наука», М., 1964.
- [3] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Изд. «Наука», М., 1965.
- [4] А. В. Чалый. УФЖ, 14, 777, 1969.
- [5] H. Ваегг. Z. Electrochem., 58, 416, 1954.
- [6] А. В. Воронель, М. Ш. Гитерман. ЖЭТФ, 39, 162, 1960.
- [7] С. А. Улыбин, С. П. Малышенко. Теплоэнергетика, № 1, 78, 1965; № 3, 59, 1965; № 6, 70, 1965.
- [8] М. Ш. Гитерман, С. П. Малышенко. ЖЭТФ, 53, 2077, 1967.
- [9] А. Д. Алехин, А. З. Голик, Н. П. Крупский, А. В. Чалый. УФЖ, 13, 2067, 1968.
- [10] А. З. Голик, А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский. УФЖ, 14, 474, 1969.
- [11] В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин. ЖЭТФ, 51, 361, 1966.
- [12] Сб. «Материалы к симпозиуму по релеевскому рассеянию света и строению жидкостей». Изд. МГУ, М., 1967.
- [13] R. Griffiths. Phys. Rev., 158, 176, 1967.
- [14] В. Л. Покровский. УФН, 94, 127, 1968.

Поступило в Редакцию 21 декабря 1968 г.