
УДК 535.337: 539.2

КРИТИЧЕСКАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ CO₂: МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ

Ю.А. Чайкина

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

jchaikina@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2017 г.

Впервые сформулирована молекулярная модель критического CO₂, в рамках которой проведен расчет интенсивности рэлеевского рассеяния света, учитывающий факт малости дисперсии плотности критического CO₂. Полученное выражение для интенсивности рэлеевского рассеяния отличается от функции Орнштейна—Цернике более сложной зависимостью от угла рассеяния и от дифракционного параметра. Соответствующее рассеяние обладает необходимыми признаками критической опалесценции. Впервые удалось учесть вклад теплового движения молекул в рэлеевское рассеяние света критической средой.

Ключевые слова: статистическая физика, критические явления, теория молекулярного рассеяния.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе проведен расчет рэлеевского рассеяния света критическим CO₂; при этом мы не будем предполагать флюид сплошной средой и, соответственно, не будем прибегать к термодинамическим моделям, таким как модель капли [1], модель «газ капель» [2], модель гидродинамических мод [3] и т. п.

Причины, побудившие автора выполнить такой расчет, следующие. В 2010 году авторы работы [4], обрабатывая оригинальные экспериментальные данные по критическому уширению колебательных полос Ферми-диады CO₂, провели прямую оценку критической дисперсии плотности CO₂. Она оказалась малой величиной ~0,01, и эта оценка была подтверждена аккуратным расчетом спектрального профиля комбинационного рассеяния света критическим CO₂, выполненным в [5].

Указанный результат весьма необычен. Начиная с работы Орнштейна и Цернике [6] полагали, что единственной причиной критической опалесценции — аномального рэлеевского рассеяния света критическими средами — является неограниченный рост дисперсии плотности флюида по мере приближения его состояния к критической точке. Предположение о росте дисперсии плотности диктуется термодинамической теорией критического состояния [7], в рамках которой критический флюид рассматривается как сплошная среда.

В данной работе мы откажемся от модели сплошной среды и будем рассматривать критический флюид как среду молекулярную. Немногочисленные работы, связанные с молекулярным подходом к проблеме критической опалесценции, были выполнены в основном в первой половине 20 века, их краткий обзор можно найти в [8]. В этих работах флюид рассматривался как жидкость — среда с ограниченным (финитным) поступательным движением молекул. Среди работ, упомянутых в [8], следует отметить [9]: эта работа, по-видимому, единственная, где автор

Критическая опалесценция CO₂: молекулярная модель

вычисляет интенсивность рассеянного излучения, суммируя вклады от отдельных молекул. К сожалению, молекулярные расчеты не дали новых результатов: полученные выражения для интенсивности рэлеевского рассеяния практически не отличаются от формулы Орнштейна — Цернике.

В данной работе мы будем рассматривать критический CO₂ как молекулярную среду с инфинитным поступательным и «почти свободным» вращательным движением каждой молекулы. Поступательное движение молекул будем моделировать термической диффузией [10]. Мы обоснуем эту модель, исходя из факта малости дисперсии плотности критического CO₂ и основываясь на иерархии характерных длин и времен, которая реализуется в критическом CO₂ согласно экспериментальным данным.

Собственно критическое состояние будем моделировать наличием крупномасштабных долгоживущих флуктуаций плотности. Характерный линейный масштаб критических флуктуаций CO₂, который обозначим ℓ , предполагаем мезоскопическим: от тысяч до десятков тысяч нанометров. Это соответствует значениям дифракционного параметра окологритического CO₂, оцененным в [11] по результатам обработки оригинальных экспериментальных данных в рамках модели «газ капель», и косвенно подтверждается данными ультразвуковых измерений. Время жизни критических флуктуаций CO₂ оценим снизу по результатам [5] как 10–100 нс. Критическую дисперсию плотности CO₂ примем по данным [4] равной 0,01.

Поскольку критическая дисперсия плотности CO₂ мала, мы не можем полагать ее причиной критической опалесценции CO₂. По-видимому, в отношении CO₂ мы не можем полагать такой причиной и многократное рассеяние света [12–14]: многократно рассеянный свет имеет характерные спектральные особенности, которые не подтверждаются экспериментом [11] по малоугловому рассеянию в окологритическом CO₂. Само же явление критической опалесценции в [11] наблюдалось весьма отчетливо.

Поэтому интенсивность критической опалесценции CO₂ определим следующим образом. Интенсивность рассеянного излучения вычисляем как вектор Пойнтинга, как и в [9] суммируя излучение, рассеянное каждой молекулой. Учитываем только однократное рассеяние. Процедуру усреднения вектора Пойнтинга построим исходя из иерархии характерных масштабов критического CO₂, используя те же приемы, что и в [5].

Будет показано следующее. Из-за особенностей распространения света в среде с крупномасштабными, но малодисперсными флуктуациями плотности, основной вклад в интенсивность рассеянного света вносит интерференция от пар молекул, которые находятся в одном локальном объеме — малой пространственно-однородной области флюида. Вычисляя число таких пар, мы увидим, что оно пропорционально величине $\bar{n}^2\ell^6$, где \bar{n} — критическая плотность; оценкой снизу для $\bar{n}^2\ell^6$ является $\bar{n}^2\lambda^6$, где λ — длина волны падающего света. В случае CO₂ $\bar{n}^2\ell^6 \gg 10^{20}$, что и делает рэлеевское рассеяние света критическим CO₂ наблюдаемым явлением, то есть критической опалесценцией.

Таким образом, критическую опалесценцию CO₂ определяет не величина дисперсии плотности и не многократность рассеяния света на флуктуациях плотности, а факт крупномасштабности критических флуктуаций плотности.

«Парный» характер рассеяния света критическим CO₂ приводит к тому, что угловое распределение интенсивности рассеяния света критическим CO₂ заметно

отличается от функции Орнштейна — Цернике: в отличие от [15], сложнее оказалась и зависимость от дифракционного параметра, и зависимость от угла рассеяния. При прочих равных условиях оно в несколько раз шире, чем функция Орнштейна — Цернике, и имеет характерную плоскую форму максимума, что отвечает нашему представлению о «помутнении» критической среды.

Впервые был получен вклад в интенсивность рассеяния света от теплового движения молекул.

Сложившееся в процессе расчета интенсивности рэлеевского рассеяния представление о критическом CO₂ как о молекулярной среде будет сформулировано в Заключении.

Критический CO₂: выбор модели среды

Критическая плотность CO₂ \bar{n} равна 6,41 нм⁻³. Локальное значение плотности, равное

$$n = \bar{n}(1 + \xi),$$

отличается от критического значения на величину критической флюктуации плотности ξ , и $\xi \in (-1\dots1,28)$: нижняя граница интервала соответствует полному опусканию локального объема, верхняя — плотности CO₂ как насыщенной жидкости при температуре ~30 °C (критическая температура CO₂ — 31,1 °C).

Критическую дисперсию CO₂ оценим как $\langle \xi^2 \rangle \approx 0,01$ [4]. Символом $\langle \dots \rangle$ обозначим усреднение по критическим флюктуациям. Наиболее вероятное значение критической флюктуации плотности, равное $\langle |\xi| \rangle$, оценим как

$$\langle |\xi| \rangle \approx \sqrt{\langle \xi^2 \rangle} \approx 0,1.$$

В настоящее время мы располагаем двумя моделями неупорядоченных сред: молекулярная среда (молекулярно-кинетическая теория) и сплошная среда (термодинамика, гидродинамика). Чтобы выбрать модель для критического CO₂, оценим число частиц в сфере, построенной на среднем межмолекулярном расстоянии r_0 , которое в критическом CO₂ равно 5,38 Å (для сравнения: радиус первой координационной сферы равен 3,99 Å, второй — 5,65 Å). Видим: в сфере радиуса r_0 в среднем находятся 4 молекулы, с учетом критических флюктуаций плотности — от 3 до 5 молекул. В насыщенной жидкости при окологритической температуре их было бы 9, в твердой фазе (сухой лед средней плотности) — 13.

Отсюда следует: трудно считать обоснованным рассматривать критический CO₂ как сплошную среду, но есть достаточно оснований рассматривать его как молекулярную среду, т. е. совокупность отдельных молекул с инфинитным поступательным и достаточно свободным вращательным движением. Поскольку критическая температура CO₂ невысока, колебаниями молекул мы пренебрежем.

Отсюда следует: элементарным рассеивателем в критическом CO₂ является не малый элемент сплошной среды, а непосредственно молекула CO₂. Поскольку ее собственный дипольный момент равен нулю, рассеяние света определяется индуцированным дипольным моментом d , компоненты которого равны

$$d_i = \alpha_{ik} E_k, \quad (1)$$

где E — напряженность электрической компоненты падающего света в точке рассеяния; α_{ik} — тензор поляризуемости молекулы относительно неподвижной системы отсчета.

В направлении, заданном единичным вектором \mathbf{e} , в волновой зоне рассеяния (на расстоянии $R \gg \lambda$ от точки рассеяния, где λ — длина волны падающего света) напряженность магнитного поля света, рассеянного одной молекулой, будет равна [16]

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c^2 R} [\ddot{\mathbf{d}}_{t-t'} \mathbf{e}] \quad (2)$$

двумя точками отмечена производная по времени t ; t' — время запаздывания.

По причинам, указанным во Введении, ограничиваемся рассмотрением однократного рассеяния света каждой молекулой. Интенсивность света (вектор Пойнгтига), рассеянного флюидом в направлении вектора \mathbf{e} , будет равна

$$I = \frac{c}{4\pi} \overline{\sum_{j=1}^N \mathbf{H}_j^* \cdot \sum_{k=1}^N \mathbf{H}_k} = I_1 + I_2, \quad (3)$$

где \mathbf{H}_j и \mathbf{H}_k — напряженность магнитного поля (2), рассеянного молекулами с номерами j и k в область наблюдения; N — полное число молекул флюида.

Первый, одиночественный ($j = k$, собственный) вклад в интенсивность (3), равный

$$I_1 = \frac{c}{4\pi} \overline{\sum_{j=1}^N \mathbf{H}_j^* \mathbf{H}_j},$$

представляет собой сумму интенсивностей света, рассеянного каждой молекулой в зону наблюдения. Мы покажем, что этот вклад вносит в интенсивность рассеяния (3) своеобразный малый фон, не зависящий от степени близости состояния флюида к критической точке.

Второй, парный ($j \neq k$, несобственный) вклад, равный

$$I_2 = \frac{c}{4\pi} \overline{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1, k \neq j}^N \mathbf{H}_k^* \mathbf{H}_j},$$

есть результат интерференции излучения, рассеянного каждой парой молекул флюида в зону наблюдения. Далее будет показано, что именно он обеспечивает существование критической опалесценции среды и определяет ее особенности.

В (3) напряженности \mathbf{H}_j и \mathbf{H}_k берутся в один и тот же момент времени t ; верхняя черта обозначает усреднение по времени. Если в среде имеется некоторый случайный процесс, распределение вероятностей которого не зависит от времени, мы должны выполнить также и соответствующее усреднение, которое обозначим символом $\langle \dots \rangle'$. Так что

$$\overline{\dots} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \langle \dots \rangle' dt, \quad (4)$$

где τ — время усреднения.

Распространение света в критическом CO₂

Для того чтобы вычислить магнитное поле (2), рассеянное одной молекулой, нам надо рассчитать индуцированный дипольный момент (1). А для этого необходимо

димо определить электрическую компоненту падающего света E : ее величину, ориентацию и фазу в точке рассеяния.

Прежде всего покажем, что несмотря на критические флуктуации, приводящие к флуктуациям показателя преломления, распространение света в критическом CO₂ происходит практически прямолинейно.

В неупорядоченной среде вращающихся линейных молекул с нулевым дипольным моментом, к которым относится молекула CO₂, связь между показателем преломления и плотностью среды определяется формулой Лоренц — Лорентца как частным случаем соотношения Клаузиуса — Моссотти [17]. Поскольку мы предполагаем критические флуктуации крупномасштабными, эта формула применима к локальным состояниям флюида:

$$\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha \bar{n} (1 + \xi),$$

где η — локальное значение показателя преломления; α — средняя поляризуемость молекулы CO₂, равная $2,64 \cdot 10^{-24}$ см³. Видим, что

$$\frac{4\pi}{3} \alpha \bar{n} \simeq 0,07.$$

Проведя разложение соотношения Лоренц — Лорентца в ряд по этому малому параметру, получим отклик показателя преломления на критическую флуктуацию плотности в виде ряда по степеням критической флуктуации плотности ξ . Выражения для коэффициентов разложения достаточно громоздки, здесь приведем их численные значения:

$$\eta \simeq \bar{\eta} (1 + 0,1\xi + 0,003\xi^2 + 0,0003\xi^3 \dots),$$

где $\bar{\eta} = 1,107$ — показатель преломления CO₂, вычисленный по критическому значению плотности.

Сохраним сначала в полученном выражении члены до ξ^2 включительно и выясним, сильно ли меняют направление распространения света в CO₂ критические флуктуации показателя преломления. Воспользуемся законом Снеллиуса и свяжем угол падения χ_1 и угол преломления χ_2 на границе двух соседних локальных объемов, которые пронумеруем индексами 1 и 2.

Заметим, что мы не предполагаем локальные объемы макроскопическими, так что можно считать, что свет, проходя через флюид, «перебирает» практически весь ансамбль локальных плотностей. Поэтому, чтобы оценить изменение направления луча на больших расстояниях, усредним полученный результат по флуктуациям плотности. Учтем, что

- $\langle \xi \rangle = 0$ (локальные флуктуации не меняют полного числа молекул флюида);
- как и любой парный коррелятор, коррелятор критических флуктуаций плотности удовлетворяет условию $\langle \xi_1 \xi_2 \rangle < \langle \xi^2 \rangle$;
- для критического CO₂ $\langle \xi^2 \rangle < 0,05$ [4, 5].

Видим, что

$$\left\langle \frac{\sin \chi_2 - \sin \chi_1}{\sin \chi_1} \right\rangle \simeq 0,01 (\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi_1 \xi_2 \rangle) < 5 \cdot 10^{-4}.$$

Это пренебрежимо малая величина.

Отсюда следует: в критическом CO₂ направление распространения света практически не меняется. Используем этот факт и определимся с процедурой расчета фаз с учетом пространственной неоднородности критического CO₂, вызванной критическими флуктуациями плотности.

Пусть критический CO₂ представляет собой плоскопараллельный слой, расположенный так, что одна из его границ совпадает с координатной плоскостью x0z, а вторая граница проходит параллельно x0z на расстоянии L по оси 0y. По этой границе, перпендикулярно ей, во флюид входит плоская монохроматическая волна частоты ω , линейно поляризованная вдоль оси 0z.

$$\mathbf{E}_0 = (0, 0, E_0 e^{-i\omega t}).$$

В точке рассеяния

$$\mathbf{E} = (0, 0, E_0 \exp(-i\omega t + i\delta)),$$

где δ — фаза, «набежавшая» в процессе распространения волны от границы среды. Поскольку критические флуктуации CO₂ малы по дисперсии и крупномасштабны, пространственная неоднородность критического CO₂ невелика и крупномасштабна, и вычисление δ можно провести в приближении «оптического пути»:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^{L-y} \eta_l dl,$$

где y — координата рассеивающей молекулы по оси 0y; $(L-y)$ — длина линии распространения падающей волны; η_l — локальные значения показателя преломления вдоль этой линии распространения. Собственно оптическим путем является интеграл, стоящий в правой части последнего соотношения.

Соответственно, индуцированный дипольный момент \mathbf{d} рассеивающей молекулы будет равен

$$\mathbf{d} = E_0 \exp(-i\omega t + i\delta) \cdot (\alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}),$$

где [17]

$$\begin{aligned} \alpha_{xz} &= \frac{1}{2}(\alpha_{aa} - \alpha_{bb}) \sin 2\theta \cos \varphi; \\ \alpha_{yz} &= \frac{1}{2}(\alpha_{aa} - \alpha_{bb}) \sin 2\theta \sin \varphi; \\ \alpha_{zz} &= \alpha_{bb} + (\alpha_{aa} - \alpha_{bb}) \cos^2 \theta, \end{aligned} \tag{5}$$

$\alpha_{aa} \neq \alpha_{bb} = \alpha_{cc}$ — ненулевые компоненты тензора поляризуемости аксиально-симметричной молекулы CO₂ относительно оси симметрии в оптическом диапазоне; $\theta \in [0, \pi]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ — полярный и аксиальный углы поворота оси симметрии молекулы относительно лабораторной системы координат 0xyz.

Вычисление рассеянного поля

Вычислив индуцированный дипольный момент \mathbf{d} рассеивающей молекулы, перейдем к вычислению поля (2), рассеянного этой молекулой:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c^2 R} (\ddot{\mathbf{d}}_i - \mathbf{e}),$$

где R — расстояние от точки рассеяния до области наблюдения.

Определимся с направлением рассеяния — вектором \mathbf{e} . Вспомним, что ось 0y мы направили против направления распространения падающего излучения, так что направление рассеяния зададим полярным углом $\pi - \vartheta$, где ϑ — собственно угол рассеяния, и азимутальным углом ϕ :

$$\mathbf{e} = (-\cos \vartheta \cos \phi, -\cos \vartheta \sin \phi \sin \vartheta, \sin \vartheta \sin \phi).$$

Наблюдение будем вести в плоскости, параллельной нижней границе флюида — плоскости x0z и находящейся на расстоянии $R_0 \gg L$ от этой плоскости, так что

$$R = \frac{R_0 + y}{\cos \vartheta},$$

где y — координата рассеивающей молекулы. Заметим, что в силу условия $R_0 \gg L$ область наблюдения — это волновая зона.

Определимся со временем запаздывания t' . В вакууме $t' = R/c$; в пространственно-неоднородной среде вычислим t' , заменив в соотношении $t' = R/c$ расстояние R на соответствующий ему оптический путь. Учтем, что расстояние $y/\cos \vartheta$ рассеянный свет проходит в пространственно-неоднородном флюиде, а расстояние $R_0/\cos \vartheta$ — выйдя из флюида, то есть практически в вакууме. Получим

$$d_{t-t'} = E_0 \exp \left(-i\omega t + i\delta + i \frac{2\pi R_0}{\lambda \cos \vartheta} \right) \cdot (\alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}),$$

где

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^{L-y} \eta_l dl + \frac{2\pi}{\lambda} \int_{L-y}^{\frac{y}{\cos \vartheta}} \eta_{l'} dl',$$

η_l — пространственное распределение показателя преломления вдоль линии распространения падающего света, а $\eta_{l'}$ — вдоль линии распространения рассеянного света.

Вычисляя в этом выражении оптический путь, в разложении показателя преломления по степеням флуктуации плотности сохраним только линейную часть:

$$\eta_l \simeq \bar{\eta}(1 + \beta \cdot \xi_l),$$

где $\beta \simeq 0,1$; ξ_l — пространственное распределение критических флуктуаций плотности вдоль линии распространения света. Поскольку флюид в целом находится в однородных стационарных внешних условиях, распределение ξ_l должно быть

однородно и изотропно. А значит, интеграл вида $\int_a^b \xi_l dl$ не зависит ни от направления линии интегрирования, ни от пределов интегрирования a и b по отдельности, но зависит от разности $b - a$. Отсюда сразу следует:

$$d_{t-t'} = E_0 \exp \left(-i\omega t + \frac{2\pi i}{\lambda} \left(\bar{\eta} L + \frac{R_0}{\cos \vartheta} \right) + i\delta \right) \cdot (\alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}),$$

где

$$\delta = -\frac{2\pi\bar{\eta}}{\lambda} y \left(1 - \frac{1}{\cos \vartheta} \right) + \frac{2\pi\beta\bar{\eta}}{\lambda} \int_0^{L+y\left(\frac{1}{\cos \vartheta}-1\right)} \xi_j d\xi. \quad (6)$$

Проводим вычисление второй производной $\ddot{\mathbf{d}}_{t-t'}$. Учитываем, что свет распространяется через флюид практически мгновенно, а значит — на фоне замороженного поля флуктуаций плотности. Так что, дифференцируя d , считаем фазу δ постоянной. Угловая скорость вращения молекулы CO₂ при критической температуре на тепловых вращательных уровнях $\Omega \sim 10^{13}$ с⁻¹, частота света $\omega \sim 5 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, так что, дифференцируя d , углы ориентации оси молекулы также считаем постоянными.

Окончательно получим: поле (2), рассеянное одной молекулой в область наблюдения, равно

$$\mathbf{H} = \frac{\omega^2 E_0}{c^2} \cdot \frac{\cos \vartheta}{(R_0 + y)} \exp \left(-i\omega t + \frac{2\pi i}{\lambda} \left(\bar{\eta} L + \frac{R_0}{\cos \vartheta} \right) + i\delta \right) [\alpha e].$$

И, наконец, выпишем полную интенсивность рассеянного поля (3). Выполним векторные преобразования и получим:

$$I = I_0 \cdot \frac{\omega^4}{c^4} \cos^2 \vartheta \sum_{j,k=1}^N \frac{\exp(i\delta_k - i\delta_j)}{y_j y_k} ((\alpha_j \alpha_k) - (\alpha_j e)(\alpha_k e)), \quad (7)$$

где $I_0 = \frac{cE_0^2}{4\pi}$ — интенсивность падающего света; координаты y_j , y_k и фазы δ_j , δ_k

относятся к молекулам j и k , так что значение этих фаз получим, пропавив соответствующие индексы у координат y в выражении (6). Векторы α_j и α_k также относятся к молекулам с номерами j и k , и компоненты этих векторов получим, проиндексировав углы θ , ϕ в соотношениях (5).

В соотношении (7) нам необходимо выполнить процедуру усреднения (4).

Иерархии

Величинами, зависящими в (7) от времени, являются координата y каждой молекулы, а также полярный и азимутальный углы θ , ϕ , задающие ориентацию оси симметрии молекулы относительно лабораторной системы отсчета. Вспомним: в критическом CO₂ размер области межмолекулярного взаимодействия примерно равен межмолекулярному расстоянию r_0 и эту область заполняют 3—5 молекул. Поэтому зависимость координат и углов каждой молекулы от времени определяется динамикой малой группы молекул, весьма сложной для аналитического расчета. Ситуация осложняется еще и тем, что при критической температуре 31,1 °C тепловые вращательные уровни CO₂ как ротора соответствуют вращательным числам ~23, так что между молекулами группы идет интенсивный поступательно-вращательный и вращательно-вращательный обмен.

Возникшую сложность обойдем с помощью приема, традиционного для статистической теории [10]. Выбором физически бесконечно малых масштабов мы перейдем от описания y , θ , ϕ как динамических переменных к описанию их как случайных переменных, значения которых задаются некоторым распределением вероятностей.

Заметим, что фактически мы уже потребовали, чтобы характерный пространственный масштаб критических флюктуаций ℓ как минимум превосходил длину волны падающего света λ — в противном случае нам трудно бы было обосновать приближение «оптического пути». В то же время у нас нет оснований предполагать масштаб ℓ макроскопическим, так что $\ell \ll L$, где L — размер слоя флюида. Вспоминаем, что расстояние до области наблюдения $R_0 \gg L$, и видим, что выполнена следующая иерархия характерных длин:

$$r_0 \ll \lambda < \ell \ll L \ll R_0,$$

где $r_0 = \bar{n}^{-\frac{1}{3}}$ — среднее межмолекулярное расстояние.

В критическом CO₂ среднее межмолекулярное расстояние равно $r_0 = 0,54$ нм; поскольку в сфере радиуса r_0 находятся от 3 до 5 частиц, роль длины свободного пробега играет само r_0 . Так что частоту столкновений мы можем оценить как

$$v = C/r_0,$$

где $C = \left(\frac{2\bar{T}}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ — тепловая скорость; \bar{T} — критическая температура. В критиче-

ском CO₂ $C \sim 4 \cdot 10^{11}$ нм/с, так что $v \sim 10^{12}$ с⁻¹. Соответственно, оценкой снизу для времени корреляции импульса молекулы τ_p будет $\tau_0 \sim 10^{12}$ с, эта же оценка верна и для времени корреляции импульсов соседних молекул.

Вспомним, что время корреляции критических флюктуаций плотности CO₂ $\tau_c > 10^{-8}$ с [5]. Вспомним, что при критической температуре 31,1 °С скорость вращения молекулы CO₂ как ротора на тепловых вращательных уровнях равна $\Omega \sim 10^{13}$ с⁻¹. Получим:

$$\Omega^{-1} \ll \tau_0 < \dots < \tau_p \dots \ll \tau_c.$$

Приступим к выбору физически бесконечно малых масштабов. Вспомним, что разница между временами τ_0 и τ_c составляет минимум 4 порядка. Это дает нам возможность дополнить иерархию времен следующим образом:

$$\Omega^{-1} \ll \tau_0 < \dots < \tau_p < dt \ll \tau_c.$$

Интервал времени dt используем в качестве физически бесконечно малого интервала времени при переходе от динамического описания поведения каждой молекулы как члена малой группы к статистическому описанию. Воспользовавшись элементарной теорией случайных блужданий, мы легко оценим соответствующий dt характерный пространственный масштаб: $dr \sim (\tau_p/\tau_0)^{1/2} r_0$.

Окончательно иерархия характерных масштабов примет вид:

$$r_0 < dr \ll \lambda < \ell \ll L \ll R_0, \quad (8)$$

$$\Omega^{-1} \ll \tau_0 < \tau_p < dt \ll \tau_c,$$

в качестве физически бесконечно малых выбраны масштабы dr и dt .

Усреднение вращений

Из иерархии (8) следует: выбор физически бесконечно малых масштабов дает нам возможность рассматривать координаты и углы ориентации и каждой моле-

кулы, и любой пары молекул как независимые случайные величины. Более того, ориентацию оси симметрии каждой молекулы мы можем рассматривать как равновероятную, с плотностью вероятности, равной

$$w_1(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta d\phi.$$

Используя это приближение, выполним в (4) процедуру $\langle \dots \rangle'$, проведя в (7) усреднение по вращениям. Учтем (5). Учтем условие $y < L \ll R_0$. Ответ запишем отдельно для одночастичного и парного вкладов в интенсивность рассеяния:

$$I_1 = I_0 \frac{\omega^4}{c^4} \cdot \frac{\alpha^2 N}{R_0^2} \cos^4 \vartheta \cdot \left(1 + \frac{2(\alpha_{aa} - \alpha_{bb})^2}{15\alpha^2} \left(\frac{7}{6} + \operatorname{tg}^2 \vartheta \right) \right), \quad (9)$$

$$I_2 = I_0 \cdot \frac{\omega^4}{c^4} \frac{\alpha^2}{R_0^2} \cos^4 \vartheta \sum_{j=1}^N \sum_{k=1, k \neq j}^N \exp(i\delta_k - i\delta_j), \quad (10)$$

где $\alpha = (\alpha_{aa} + 2\alpha_{bb})/3$ — средняя поляризуемость молекулы CO₂.

Мы полностью определили I_1 — одночастичный вклад в интенсивность рассеяния света критическим CO₂. Чтобы выяснить, является ли рассеяние I_1 наблюдаемым, вычислим, какая доля мощности падающего излучения $W_0 = I_0 \sigma$ была рассеяна средой, характерное сечение падающего излучения оценим как $\sigma \sim 1 \text{ см}^2$. Мощность одночастичного вклада в рассеяние W_1 найдем, проинтегрировав I_1 по поверхности полусфера радиусом R_0 . Получим:

$$W_1 \sim 10^{-6} W_0,$$

и эта величина слишком мала, чтобы наблюдавшись как критическая опалесценция.

Вычисление парного вклада в интенсивность I_2 требует расчета фазовых множителей $\exp(i\delta_k - i\delta_j)$ для каждой пары молекул флюида. Сейчас мы покажем, что парный вклад в интенсивность рассеяния вносится в основном те пары молекул, которые находятся в одном локальном объеме — локальной пространственно-однородной области флюктуирующего флюида. Именно этот факт определит и аномальный рост интенсивности рассеяния света вблизи критической точки, и своеобразие его углового распределения.

Оценки для парных вкладов

Рассмотрим разность фаз ($\delta_j - \delta_k$). Мы видим (6), что эта разность существенно зависит от того, являются ли пространственные распределения критических флюктуаций плотности вдоль линии распространения падающего и рассеянного света ξ_j (для молекулы j) и ξ'_k (для молекулы k) одинаковыми или разными.

Покажем, что в том случае, если пара молекул j и k находится в одном локальном объеме, то $\xi_j = \xi'_k$.

Для этого заметим, что из элементарных стереометрических соображений следует: в геометрии «плоский слой флюида и падающая перпендикулярно его границе световая волна» расстояние между линиями распространения света при рассеянии на паре молекул не превышает расстояния между молекулами пары. Очевидно, что в молекулярной среде с инфинитным поступательным движением молекул локальные объемы не имеют четко определенных границ. Иерархия ха-

рактерных длин (8) позволяет провести эти границы таким образом, чтобы для пары молекул, попавших в один локальный объем, линии распространения падающего и рассеянного света проходили по одним и тем же локальным объемам, так что $\xi_j = \xi'_j$. Для таких пар

$$\delta_j - \delta_k = -\frac{2\pi\bar{\eta}}{\lambda}(y_j - y_k)\left(\frac{1}{\cos\vartheta} - 1\right)(1 + \beta\xi), \quad (11)$$

где ξ — критическая флюктуация плотности в объеме, где находится пара.

Если же молекулы j и k находятся в разных локальных объемах, то

$$\delta_j - \delta_k = -\frac{2\pi\bar{\eta}}{\lambda}(y_j - y_k)\left(1 - \frac{1}{\cos\vartheta}\right) + \frac{2\pi\bar{\eta}\beta}{\lambda} \int_0^{L+y_j\left(\frac{1}{\cos\vartheta}-1\right)} \xi_j dl - \frac{2\pi\bar{\eta}\beta}{\lambda} \int_0^{L+y_k\left(\frac{1}{\cos\vartheta}-1\right)} \xi'_k dl.$$

Покажем, что у нас есть основания рассматривать пространственные распределения ξ_j и ξ'_j как независимые.

Пусть флюктуация ξ принадлежит распределению ξ_j , а флюктуация ξ' — распределению ξ'_j . Вспомним: мы рассматриваем критический флюид как молекулярную среду с инфинитным поступательным движением молекул. В такой среде наиболее эффективным механизмом корреляции плотности является непосредственный обмен частицами между соседними локальными объемами [18], так что характерная длина корреляции критических флюктуаций есть величина порядка характерного масштаба критических флюктуаций ℓ . Поэтому вдоль линий, разделенных расстоянием большим, чем ℓ , пространственные распределения ξ_j и ξ'_j практически независимы.

Пусть теперь флюктуации ξ_j и ξ'_j принадлежат либо распределению ξ_j , либо распределению ξ'_j . Вспомним, что пространственное распределение критических флюктуаций плотности мы предполагаем однородным и изотропным. А значит, пространственный коррелятор $\langle \xi_1 \xi_2 \rangle$ зависит только от расстояния между соответствующими локальными объемами. И мы уже знаем, что характерная длина коррелятора $\langle \xi_1 \xi_2 \rangle$ есть величина порядка характерного масштаба критических флюктуаций ℓ .

Сделанные предположения позволяют выполнить в (10) усреднение фазового множителя $\exp(i\delta_k - i\delta_j)|_{\xi_j \neq \xi'_j}$, по распределениям ξ_j и ξ'_j в технике разложения по кумулянтам, заменив в стандартной процедуре [19, 20] переменную интегрирования «время» на переменную интегрирования «длина». Поскольку критическая дисперсия плотности CO₂ мала, нам будет вполне достаточно второго порядка разложения. Получим:

$$\exp(i\delta_k - i\delta_j)|_{\xi_j \neq \xi'_j} \sim \exp\left(-\frac{\ell L}{\lambda^2}\right) \cdot \exp(i\delta_k - i\delta_j)|_{\xi_j = \xi'_j}.$$

Пользуемся иерархией (8) и видим: вклад в интенсивность света, рассеянного критическим CO₂, вносят преимущественно те пары молекул, которые находятся в одном локальном объеме.

Отбор таких пар проведем, сконструировав w_{jk} — вероятность события «в течение некоторого времени молекулы с номерами j и k находятся в одном локальном

объем». Соответственно, фазовый вклад в парную интенсивность рассеяния (10) примет вид:

$$I_2 = I_0 \cdot \frac{\omega^4}{c^4} \cdot \frac{\alpha^2}{R_0^2} \cdot \cos^4 \vartheta \cdot \overline{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1, k \neq j}^N \langle w_{jk} \exp(i\delta_k - i\delta_j) \rangle_w}, \quad (12)$$

где разность фаз ($\delta_j - \delta_k$) определяется соотношением (11), символом $\langle \dots \rangle_w$ отмечены дополнительные усреднения, связанные с выбором w_{jk} .

Отбор рассеивающих пар и вычисление интенсивности парного рассеяния

Пусть в некоторый момент времени t_0 молекула с номером j находится в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}_j^{(0)}$, а молекула k — в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}_k^{(0)}$. Вероятность такого события равна [10]

$$P(\mathbf{r}_j^{(0)}, \mathbf{r}_k^{(0)}) \frac{d\mathbf{r}_j^{(0)} d\mathbf{r}_k^{(0)}}{V^2},$$

где $P(\mathbf{r}_j^{(0)}, \mathbf{r}_k^{(0)})$ — парная корреляционная функция; V — объем флюида.

Пусть в момент времени t_0 указанная пара частиц попала в один локальный объем Ω с локальной плотностью, равной $\bar{n}(1 + \xi)$. Заметим, что в молекулярной среде с инфинитным поступательным движением молекул и неопределенностью в границах локальных объемов факт попадания двух молекул в один локальный объем является случайным событием независимо от расстояния между молекулами пары. Вероятность этого события примем равной

$$\exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_j^{(0)} - \mathbf{r}_k^{(0)}|}{\ell}\right).$$

Заметим, что если пара молекул, находящихся в точках $\mathbf{r}_j^{(0)}, \mathbf{r}_k^{(0)}$, действительно попала в один локальный объем, то в силу иерархии (8) $P(\mathbf{r}_j^{(0)}, \mathbf{r}_k^{(0)}) = 1$.

Пусть с вероятностью, которую примем равной $\exp[-(t - t_0)/\tau_c]$, в момент времени $t > t_0$ обе молекулы j и k все еще находятся в объеме Ω . В течение времени $t - t_0$ молекулы пары участвуют в поступательном движении внутри Ω , переместившись соответственно на δy_j и δy_k вдоль оси Oy . В силу иерархии (8) поступательное движение молекул j и k независимо и в проекции на ось Oy может быть моделировано одномерной термической диффузией [10]. Так что распределение вероятностей для δy — приращения y — координаты каждой из молекул пары за время $t - t_0$ равно

$$w_{t-t_0}(\delta y) = \left(\frac{1}{4\pi D(t - t_0)}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(\delta y)^2}{4D(t - t_0)}\right) d\delta y,$$

где $\delta y = \delta y_j, \delta y_k$; коэффициент термической диффузии D равен

$$D = \frac{T\tau_p}{m},$$

где m — масса молекулы; T — температура локального объема Ω , в котором находится пара.

Таким образом, вероятность w_{kj} , с помощью которой мы будем отбирать в (12) пары молекул, попавшие в один локальный объем, имеет вид

$$w_{kj} = w_\xi \cdot w_{t-t_0}(\delta y_j) w_{t-t_0}(\delta y_k) \cdot \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_c}\right) \cdot \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_j^{(0)} - \mathbf{r}_k^{(0)}|}{\ell}\right) \frac{d\mathbf{r}_j^{(0)} d\mathbf{r}_k^{(0)}}{V^2},$$

где w_ξ — распределение вероятностей для критических флуктуаций плотности. Соответственно, операция усреднения $\langle \dots \rangle_w$ сводится к интегрированию по $d\mathbf{r}_j^{(0)} d\mathbf{r}_k^{(0)}$, $d\delta y_j d\delta y_k$ и усреднению по w_ξ .

Приступим к вычислению парного вклада в интенсивность рассеяния (12). Заметим, что в (11) текущие y — координаты молекул пары равны

$$y_j = y_j^{(0)} + \delta y_j,$$

$$y_k = y_k^{(0)} + \delta y_k.$$

Так что удобно сначала провести усреднение тепловых переменных δy_j , δy_k . В силу иерархии (8) пределы интегрирования считаем бесконечными.

Затем перейдем от переменных $\mathbf{r}_j^{(0)}$, $\mathbf{r}_k^{(0)}$ к переменным $\mathbf{r}_j^{(0)}$, $\mathbf{r}_k^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}$ и выполним усреднение по вероятности попадания пары в один локальный объем, выполнив интегрирование по $\mathbf{r}_k^{(0)} - \mathbf{r}_j^{(0)}$ в сферических переменных. Затем выполняем суммирование по k , умножив полученное выражение на число частиц в локальном объеме Ω .

Заметим, что в стационарных внешних условиях мы можем рассматривать критические флуктуации плотности как стационарный случайный процесс и менять порядок усреднения по времени и по критическим флуктуациям. Так что приступим к усреднению по времени, заметив, что в нашем случае в процедуре усреднения (4) $\tau = \tau_c$; пользуясь быстрым убыванием стоящей под интегралом экспоненты, интегрирование проведем в пределах (t_0, ∞) .

Полученное выражение будет зависеть от критических флуктуаций: как критической флуктуации плотности ξ , так и критической флуктуации температуры. Однако «лоренцеобразный» характер этой зависимости говорит о том, что она слаба даже в том случае, если критическую флуктуацию плотности мы оценим как $|\xi| \sim 1$, а критическую флуктуацию температуры как $|\delta T| \sim \bar{T}$, где \bar{T} — критическая температура. Поэтому правильное представление о парном вкладе I_2 мы получим, даже если не будем учитывать в нем вклад от критических флуктуаций. Так что выполняем суммирование по j , умножив полученное выражение на полное число частиц системы.

Результаты

Влияние теплового движения на рассеяние света критическим CO₂

Выпишем полученное выражение для интенсивности света, рассеянного критическим CO₂ по парному механизму, представив его как функцию угла рассеяния ϑ и дифракционного параметра $k\ell$, где $k = \frac{2\pi\bar{\eta}}{\lambda}$ — среднее волновое число света во флюиде, ℓ — характерный линейный масштаб критических флуктуаций:

$$\frac{I_2}{I_0} = \frac{16\pi^2 \bar{n}^2 \alpha^2}{\lambda^4 R_0^2} \cdot 8\pi^3 \ell^6 \cdot \frac{\cos^4 \vartheta}{\left(1 + (k\ell)^2 \left(\frac{1 - \cos \vartheta}{\cos \vartheta}\right)^2\right)^2} \cdot \frac{1}{1 + (k\Delta r)^2 \left(\frac{1 - \cos \vartheta}{\cos \vartheta}\right)^2}, \quad (13)$$

где R_0 — расстояние до точки наблюдения.

Заметим, что последний множитель в этом выражении определяет вклад в интенсивность рассеяния света критическим CO₂ от теплового движения молекул; такой вклад получен впервые. Он зависит от величины среднего смещения

молекулы $\Delta r = \sqrt{\frac{2\bar{T}\tau_p\tau_c}{m}}$, которое она получает за время жизни критических флюктуаций τ_c в результате теплового движения, проходящего внутри одного локального объема, так что $0 < \Delta r \leq \ell$.

Выписанные выше оценки характерных времен τ_p и τ_c не позволяют достоверно оценить величину Δr в критическом CO₂. Мы можем только утверждать, что реальное угловое распределение интенсивности I_2 лежит между кривыми 1 и 2 (см. рис. 1), отвечающими $\Delta r = 0$ и $\Delta r = \ell$ для дифракционного параметра $k\ell = 50$

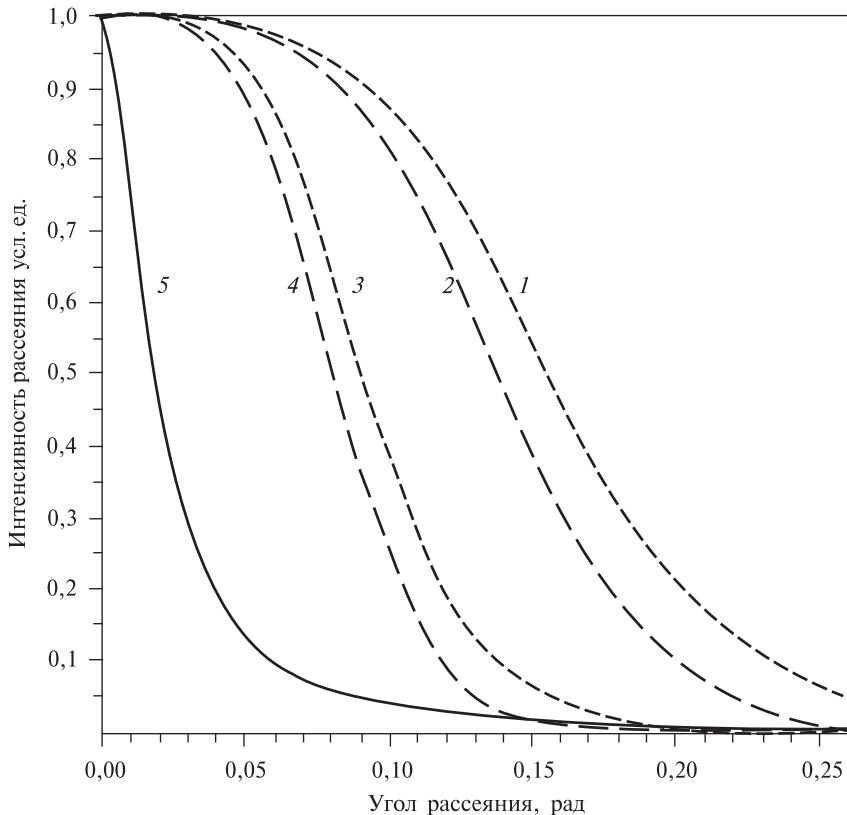


Рис. 1. Влияние теплового движения на угловое распределение интенсивности парного рассеяния:

1 — $\Delta r = 0$, $k\ell = 50$; 2 — $\Delta r = \ell$, $k\ell = 50$; 3 — $\Delta r = 0$, $k\ell = 150$; 4 — $\Delta r = \ell$, $k\ell = 150$; 5 — функция Орнштейна-Цернике

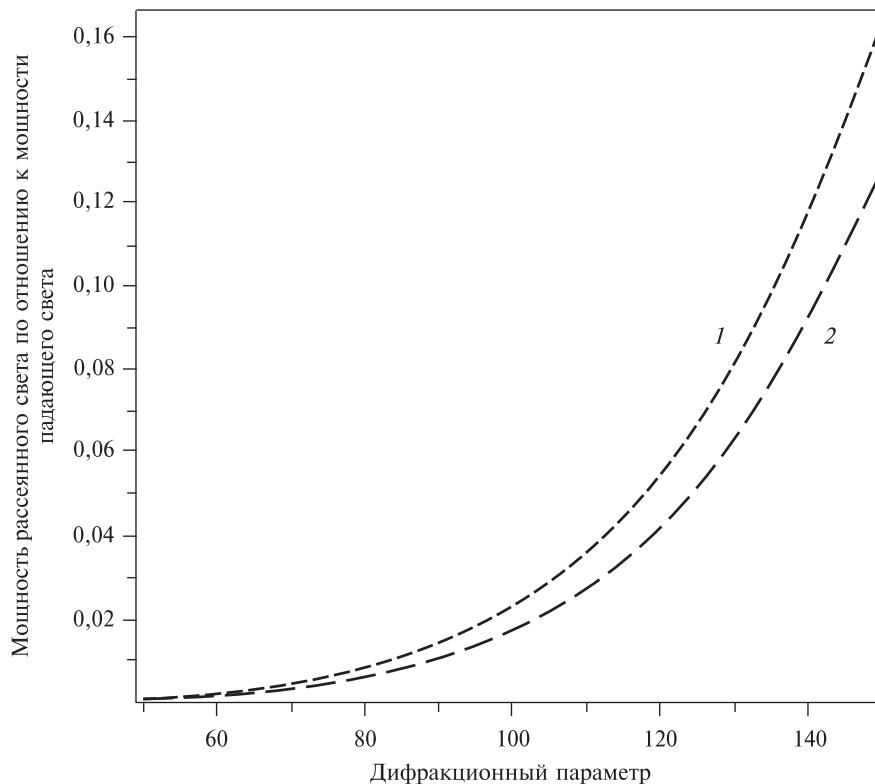


Рис. 2. Влияние теплового движения на мощность парного рассеяния:

1 — $\Delta r = 0$, 2 — $\Delta r = \ell$.

(значение, соответствующее оценкам [11]), и кривыми 3 и 4 для дифракционного параметра $k\ell = 150$.

Сравнив попарно кривые 1—2 и 3—4, мы можем утверждать, что тепловое движение молекул затрудняет рассеяние света критической средой. Особенно отчетливо мы увидим это, вычислив, какая доля мощности падающего излучения $W_0 = I_0\sigma$ рассеивается критическим CO₂ по парному механизму. Сечение падающего излучения снова оценим как $\sigma \sim 1 \text{ см}^2$. Мощность парного вклада в рассеяние W_2 найдем, проинтегрировав I_2 по поверхности полусферы радиуса R_0 . Результат — отношение W_2/W_0 в зависимости от дифракционного параметра $k\ell$ — представим на рис. 2 для $\Delta r = 0$ и $\Delta r = \ell$. Реальное отношение W_2/W_0 лежит между этими кривыми.

Критическая опалесценция CO₂

Рассмотрим рис. 2. Видим: при разумных значениях дифракционного параметра свет, рассеянный критическим CO₂ по парному механизму, составляет от десятых долей процента до процентов от падающего света, и это — безусловно наблюдаемая величина. Таким образом, у нас есть основания рассматривать парное рассеяние света на крупномасштабных малодисперсных локальных флуктуациях плотности как механизм критической опалесценции CO₂.

Сравним теперь распределение интенсивности I_2 по уравнению (13) с функцией Орнштейна — Цернике I_{OZ} [8,14], которую выпишем в удобном для сравнения виде

$$\frac{I_{OZ} R_0^2}{I_0} = \frac{16\pi^2 \alpha^2 \bar{n}^2}{\lambda^4} \cdot \frac{V^2 \ell_{pair}^2}{\ell_0^2} \cdot \frac{(1 + \cos^2 \vartheta)}{1 + 2(k\ell_{pair})^2(1 - \cos \vartheta)},$$

где V — объем флюида; $k\ell_{pair}$ — дифракционный параметр, соответствующий критическому масштабу парных корреляций ℓ_{pair} ; ℓ_0 — характеристическая длина парных корреляций, для CO₂ равная 0,15 нм [7].

Очевидно, в зависимости I_2 и I_{OZ} от угла рассеяния ϑ есть существенная разница.

Сравнение выполним, воспользовавшись оценкой [11], полагая $k\ell = k\ell_{pair} \sim 50$. Как видно из сопоставления кривых 1—2 и 5 (рис. 1), при прочих равных условиях парное распределение интенсивности I_2 в несколько раз шире функции Орнштейна — Цернике. Более существенным представляется то, что в области малых углов распределение интенсивности I_2 практически равновероятно, что приводит к размытости контуров объектов, находящихся за флюидом. По-видимому, эта размытость воспринимается нами как помутнение среды.

Таким образом, рассеяние критическим CO₂ света по механизму парного молекулярного рассеяния обладает необходимыми признаками критической опалесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ КРИТИЧЕСКОГО CO₂

Сформулируем модель критического состояния CO₂, которая сложилась у нас в процессе расчета.

Мы представляем критический CO₂ как молекулярную среду с инфинитным поступательным движением. Выбираем бесконечно малые масштабы длин и времени таким образом, чтобы можно было рассматривать поступательное движение молекул как тепловое, а вращения молекул считать «почти свободными».

Локальные объемы — малые пространственно-однородные области флюида, плотность которых отличается от критической на величину критической флуктуации плотности, мы рассматриваем как области с открытыми нечетко определенными границами. Вероятность попадания двух молекул в один локальный объем оцениваем, используя экспоненциальную модель. Вероятность события «две молекулы в течение некоторого времени находятся в одном локальном объеме» также оцениваем с помощью экспоненты. Характерные пространственный и временной масштабы критических флуктуаций выбираем, ориентируясь на экспериментальные данные.

Заметим, что экспоненциальная форма множителей, которыми мы задали вероятность пребывания двух молекул в одном локальном объеме, является предложением феноменологического характера. Такая форма правильно учитывает следующие очевидные обстоятельства: чем ближе молекулы пары, тем вероятнее, что они попадут в один локальный объем; чем больше времени прошло с момента фиксации пары в одном локальном объеме, тем вероятнее, что этот объем покинула хотя бы одна из молекул пары.

Отметим, что нам не приходится моделировать хоть как-то парную корреляционную функцию: выбранный бесконечно малым масштаб длин превышает масштаб «ближнего порядка». И мы не рассматриваем вероятность найти две

молекулы на расстоянии большем, чем пространственный масштаб критических флуктуаций, потому что показали, что рассеяние света на таких парах практически не вносит вклада в интенсивность рассеяния.

Доказывая последнее утверждение, мы исходили из очевидного факта: в среде с инфинитным поступательным движением молекул наиболее эффективным механизмом корреляции плотностей локальных объемов является непосредственный обмен частицами через границы объемов. Отсюда следует: характерный пространственный масштаб корреляции критических флуктуаций плотности совпадает с масштабом критических флуктуаций плотности.

Совокупность этих простых представлений привела нас к достаточно правдоподобному выражению для интенсивности рассеяния света критическим CO₂, которое обладает необходимыми признаками критической опалесценции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00052.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kadanoff L.P. / Critical Phenomena. Proc. Int. Scool. Phys. «Enrico Fermi». Course LI, New York — London: Acad. Press, 1971. (Каданов Л.П. / Кvantовая теория поля и физика фазовых переходов. М.: Мир, 1975.)
2. Sorensen C.M., Ackerson B.J., Mockler R.C., O'Sullivan W.J. Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. No. 4. P. 1593.
3. Kawasaki K. / Critical Phenomena. Proc. Int. Scool. Phys. «Enrico Fermi». Course LI, New York — London: Acad. Press, 1971. (Кавасаки К. / Кvantовая теория поля и физика фазовых переходов. М.: Мир, 1975.)
4. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Попов В.К. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 4. С. 32.
5. Чайкина Ю.А. СКФ-ТП. 2015. Т. 10. № 1. С. 19.
6. Ornstein L.S., Zernike F. Proc. Sec. Sci. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam. 1914. Vol. 17. P. 793.
7. Behnejad H., Sengers J.V., Anisimov M.A. / Applied Thermodynamics of Fluids / Ed. by A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers and C.J. Peters. International Union of Pure and Applied Chemistry 2010. Published by the Royal Society of Chemistry, www.rsc.org
8. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965.
9. Давыдов А.С. ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 263.
10. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика 3. Теория неравновесных систем. М.: УРСС, 2003.
11. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А.М., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 3. С. 30.
12. Лакоза Е.Л., Чалый А.В. УФН. 1983. Т. 140. Вып. 3. С. 393.
13. Зубков Л.А., Романов В.П. УФН. 1988. Т. 145. Вып. 4. С. 615.
14. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003.
15. Fisher M.E. J. Math. Phys. 1964. Vol. 5. № 7. P. 944.
16. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1959.
17. Flygare W.F. Molecular Structure and Dynamics. New Jersey: Prentice Hall, 1978. (Флайгер У. Строение и динамика молекул. Т. 2. М.: Мир, 1982.)
18. Чайкина Ю.А. СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 49.
19. Oxtoby D.W. Adv. Chem. Phys. 1979. Vol. 40. P. 1.
20. Van Kampen N.G. Stochastic Processes in Physics and Chemistry. North Holland, Amsterdam, 1981. (Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высшая школа, 1990.)

MOLECULAR MODEL FOR CRITICAL OPALESCENCE OF CARBON DIOXIDE

Yu.A. Chaikina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Under the experimental fact that CO₂ critical density variance is small, a molecular model for critical CO₂ is formulated. Based on it, a Rayleigh light scattering description is developed. The suggested formula for the critical scattering differs from the Ornstein—Zernike equation in terms of a more complicated angle and correlation length dependences. The described scattering possesses essential features of the critical opalescence. For the first time the influence of molecular thermal motions onto the critical Rayleigh light scattering is explicitly accounted.

Key words: statistical physics, critical phenomena, molecular light scattering.
