

ПАРНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ РАВНОВЕСНОГО КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ФЛЮИДОВ В МЕЗОСКОПИЧЕСКОМ МАСШТАБЕ ДЛИН

Ю.А. Чайкина — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0003-2303-5612. Эл. почта: jchaikina@yandex.ru (для переписки).

А.С. Ветчинкин — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0009-0001-6047-2742. Эл. почта: asv-mos@yandex.ru

М.Г. Голубков — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. Эл. почта: golubkov@chph.ras.ru

А.А. Лундин — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-7173-3258. Эл. почта: 79037742017@yandex.ru

И.Д. Родионов — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. Эл. почта: i.rodionov@reagent-rdc.ru

А.И. Шушин — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0003-1540-4203. Эл. почта: shushin@chph.ras.ru

С.Я. Уманский — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-6508-3797. Эл. почта: unan43@mail.ru

©2024 г. Поступила в редакцию 04.05.2024 г. Прошла рецензирование 20.05.2024 г.
Принята к публикации 20.05.2024 г.

В настоящей работе впервые прямым способом в мезоскопическом масштабе длин решена «флуктуационная теорема». Получено аналитическое выражение для парной корреляционной функции критического состояния флюида, параметром которой является дисперсия плотности, легко восстанавливаемая из оптических экспериментов. Сравнение нашего результата с парной корреляционной функцией Орнштейна—Цернике позволило определить поправку Фишера $\eta = 0,25$, повышающую сходимость. Показано, что полученные результаты дают надежную теоретическую основу для оптической диагностики статистического состояния критических флюидов.

Ключевые слова: критические явления, парная корреляционная функция, масштабные преобразования, масштабная инвариантность, оптическая диагностика критического состояния флюидов.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были опубликованы результаты эксперимента, в котором кювету, содержащую флюид CO_2 с плотностью, равной критической, и температурой, несколько превышающей критическую, теплоизолировали и позволили флюиду медленно остывать. В области значений температур $|\tau| < 10^{-4}$, где

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$$
 (T — температура среды, T_c — критическая температура), в системе

наблюдалась критическая опалесценция, и проводились измерения интенсивности релеевского рассеяния света на малые углы. Два представленных в [1] угловых распределения интенсивности рассеяния не описывались формулой рассеяния Орнштейна—Цернике [2—4]. Однако эти распределения были достаточно хорошо описаны в работе [5], где при вычислении модуля вектора Пойнтинга рассеянного света [6, 7] впервые было учтено, что до и после акта рассеяния молекулой флюида свет распространяется по среде, случайным образом возмущенной критическими флуктуациями плотности.

Полученные угловые распределения были использованы в [8] для того, чтобы по данным [1] восстановить температурную зависимость дисперсии и корреляционной длины флуктуаций плотности флюида CO_2 в условиях критической опалесценции. В отношении дисперсии плотности результаты разительно отличались от тех, что диктуются современной теорией критического состояния [9—11]. В частности, при переходе от сверхкритических значений температур к субкритическим через критическую точку, положение которой было определено в [1] по максимальному значению интенсивности критической опалесценции как $|\tau| \leq 10^{-8}$, была обнаружена своеобразная «ступенька», но не степенная расходимость.

В области температур $-10^{-4} < \tau < -10^{-5}$, где, в отличие от области $\tau > 0$, в [1] было представлено достаточное количество измерений, авторами [12] была установлена степенная зависимость дисперсии плотности от температуры $\sim |\tau|^{-0,05}$. Эта зависимость весьма усложняется при приближении к критической точке $|\tau| \sim 10^{-8}$, однако не демонстрирует расходимости, тем более — степенной расходимости. Длина корреляций флуктуаций плотности в этом температурном интервале зависит от температуры практически линейно [8].

В работе [12] было отмечено, что установленный аналитический вид дисперсии плотности имеет интегральное представление. Это позволило найти парную корреляционную функцию, решив непосредственно интегральное уравнение, выражающее связь между парной корреляционной функцией и дисперсией плотности среды. Указанное уравнение является одним из общих соотношений статистической физики [13, 14]. У него нет устойчивого названия, но авторами [14] был использован термин «флуктуационная теорема», которым далее воспользуемся и мы.

Отметим, что массив экспериментальных данных, приведенный в [1], недостаточен для того, чтобы принять результат [12], как окончательный. Нельзя рассчитывать на то, что аналитический вид дисперсии плотности, восстановленный обработкой более подробных экспериментальных данных, тоже будет иметь интегральное представление.

Цель данного исследования — предложить подход к нахождению парной корреляционной функции критического состояния, полагая параметрами задачи дисперсию и корреляционную длину критических флуктуаций плотности, которые возможно определить в результате оптических измерений. Тем самым будет создана надежная теоретическая основа для оптической диагностики критического состояния флюидов, подобная той, которая была выполнена в работе [8]. В данной работе мы будем использовать основные представления, развитые в рамках современной теории критического состояния [9], масштабные преобразования [15—17] и равновесную критическую асимптотику дисперсии плотности [13, 15]. Полученную парную корреляционную функцию предполагается сравнить с парной корреляционной функцией Орнштейна—Цернике.

Полная корреляционная функция пространственно-однородной случайной коррелированной среды в мезоскопическом масштабе длин

Парные корреляционные функции в статистической физике

Рассмотрим N -частичную однокомпонентную систему несвязанных частиц. Пусть $w(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ — плотность вероятности распределения координат и импульсов частиц в $6N$ -мерном фазовом пространстве импульсов $\mathbf{p} = p_1, p_2, \dots, p_N$ и координат $\mathbf{q} = q_1, q_2, \dots, q_N$. Плотность вероятности $w(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, являясь решением уравнения Лиувилля [13, 18], дает точное альтернативное описание динамики системы, состоящей из N частиц. С помощью $w(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ в аппарат статистической физики вводится представление о корреляционных функциях, которые далее используются при усреднении динамических величин. Таким образом, выполняется переход от динамического описания среды к статистическому.

В частности, проинтегрировав плотность вероятности $w(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ по импульсам всех частиц и координатам всех частиц, кроме двух, можно получить парную корреляционную функцию

$$F_2(q_1, q_2) = \int_V dq_3 \dots dq_N \int_P w(\mathbf{p}, \mathbf{q}) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_N, \quad (1)$$

где V — объем системы. Величина $F_2(q_1, q_2) dq_1 dq_2$ есть вероятность найти пару частиц в малых объемах $(q_1, q_1 + dq_1)$ и $(q_2, q_2 + dq_2)$ соответственно. Усреднив с помощью парной корреляционной функции, например, сумму кинетической и потенциальной энергии системы несвязанных частиц, можно получить полную внутреннюю энергию системы. Аналогично, усреднив силу, действующую со стороны молекул на единицу условной поверхности, получим давление и т. д.

В силу определения (1) функция $F_2(q_1, q_2)$ подчиняется условию нормировки

$$\int_V \int_V \frac{F_2(q_1, q_2) dq_1 dq_2}{V^2} = 1, \quad (2)$$

выражающему условие сохранения полного числа частиц.

В среде несвязанных частиц предполагается, что поведение пары частиц, удаленных на достаточно большое расстояние, является статистически независимым. Это накладывает на парную корреляционную функцию дополнительное условие ослабления парных корреляций [13, 15], которое в случае пространственно-однородной среды имеет вид:

$$F_2(q_1, q_2)|_{|q_1 - q_2| \rightarrow \infty} \rightarrow 1. \quad (3)$$

В наиболее общем виде парная корреляционная функция $F_2(q_1, q_2)$ определяется следующим интегральным уравнением [13], которое в работе [14] было названо «флуктуационной теоремой»:

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} = \frac{\nu}{\Omega} + \frac{1}{\Omega^2} \int_V \int_V (F_2(q_1, q_2) - 1) dq_1 dq_2, \quad (4)$$

где $\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2}$ — относительное значение дисперсии плотности в некотором локальном объеме Ω . При выводе (4) делается предположение, что локальный объем Ω — малый, но макроскопический объем. Соответствующий удельный объем есть $v = n^{-1}$, где n — средняя плотность среды. При этом, добавив или убрав из объема Ω частицу, мы не меняем величину v [13], т.е.

$$v/\Omega \ll 1. \quad (5)$$

Величина $G(q_1, q_2) = F_2(q_1, q_2) - 1$ называется полной корреляционной функцией [15, 19]. Заметим, что при интегрировании в (4) необходимо учитывать, что, аналогично $F_2(q_1, q_2)$, функция $G(q_1, q_2)$ определена при $|q_1 - q_2| > \sigma$, где кинетический диаметр σ есть наименьшее расстояние, на которое сближаются молекулы при их тепловом движении. В пространственно-однородных средах парная и полная корреляционные функции зависят только от переменной $R = |q_1 - q_2|$.

Метод Орнштейна—Цернике

В последнее время исходным для не слишком многочисленных исследований парной корреляционной функции критического состояния является уравнение Орнштейна—Цернике [19, 20]. В его математической формулировке предполагается, что корреляцию между положениями пары молекул можно разделить на две части: прямую и полную корреляции. Первая носит «ближний» характер: ее пространственный масштаб имеет порядок размера ямы потенциала межмолекулярного взаимодействия. Вторая — «дальняя» корреляция, обусловленная прямой корреляцией одной из молекул пары и полной корреляцией другой молекулы пары с каждой третьей молекулой среды. Уравнение Орнштейна—Цернике постулирует интегральную связь между прямой корреляционной функцией $C(R)$ и полной корреляционной функцией $G(R)$ и приводит к простой алгебраической связи между Фурье-образами прямой и полной корреляционных функций $c(k)$ и $g(k)$ соответственно.

Поэтому в настоящее время полную корреляционную функцию $G(R)$ плотных неупорядоченных молекулярных сред, к которым относится и критическое состояние, получают следующим образом. Сначала определяется прямая корреляционная функция $C(R)$, для которой используется какое-либо известное приближение. Как правило, это приближение Перкуса—Йевики [21—23], или функция Перкуса—Йевики [24, 25]. Тот факт, что радиус корреляции для функции $C(R)$ предполагается малым, делает возможным ее прямой расчет как методом молекулярной динамики [26], так и методом Монте-Карло [23, 27], где аналогично [22] используются различные модификации потенциала межмолекулярного взаимодействия. Отметим также работу [28], где для определения $C(R)$ свободную энергию Гельмгольца вычисляли с учетом тройных межмолекулярных взаимодействий. Выбрав модель для $C(R)$ и так или иначе оправдав ее применимость к критическому состоянию среды, с помощью уравнения Орнштейна—Цернике можно определить полную корреляционную функцию $G(R)$.

В оригинальных работах Орнштейна и Цернике [2, 3] был использован несколько другой подход, подробно описанный в [13, 14]. Разложив Фурье-образ прямой корреляционной функции $c(k)$ в ряд по волновым числам k и сохранив члены до k^2 включительно (что обеспечивает лоренцеву форму

Фурье-образа полной корреляционной функции $g(k)$), Орнштейн и Цернике определили как вид линии рассеяния, так и полную корреляционную функцию $G(R)$ (обратным преобразованием Фурье). Параметры полученных выражений были найдены с помощью «флуктуационной теоремы», обеспечивающей связь дисперсии плотности с радиусом парных корреляций. В работе [14] в качестве основного недостатка полной корреляционной функции Орнштейна—Цернике была отмечена ее плохая сходимоссть $G(R) \sim R^{-1}$ при $R \rightarrow \infty$. Это создавало сложности при вычислении ряда термодинамических величин. Для того, чтобы улучшить модель Орнштейна—Цернике, в [14] была введена феноменологическая поправка Фишера: искусственным образом была повышена степень межмолекулярного расстояния R в знаменателе $G(R)$.

Надо сказать, что «флуктуационная теорема» — одно из уравнений статистической теории, имеющих общий характер [13, 14]. Несмотря на то, что в некоторых исследованиях уравнение Орнштейна—Цернике интерпретируют как интегральную форму распределения Гиббса [29, 30], оно выражает скорее один из возможных механизмов формирования «дальних» корреляций в плотных неупорядоченных средах. Заметим, что этот механизм вовсе не обязательно является полным или единственным.

**Прямой метод решения уравнения
«флуктуационной теоремы» в мезоскопическом масштабе длин**

В данной работе мы откажемся от использования уравнения Орнштейна—Цернике и, следуя [12], определим полную корреляционную функцию критического состояния путем непосредственного решения интегрального уравнения «флуктуационной теоремы» (4). Прежде всего, выполним переход в уравнении (4) к пространственно-однородной форме. В этом случае $F_2(q_1, q_2)$ будет зависеть только от расстояния между частицами пары $R = |q_1 - q_2|$. Тогда нормировка (2) и условие ослабления корреляций (3) принимают вид:

$$4\pi \int_{\sigma}^{R \in V} \frac{F_2(R) \cdot R^2 dR}{V} = 1, \quad (6)$$

$$F_2(R)|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 1. \quad (7)$$

Допустим, что в среде существует некоторый характерный масштаб L , такой, что парная корреляционная функция представима в следующем виде [31]:

$$F_2(R) = 1 - G(R/L),$$

где G — полная корреляционная функция [15, 19]. Тогда определим радиус парных корреляций R_{pair} как минимальное значение межмолекулярного расстояния R , при котором выполнено условие

$$R > R_{pair} \Rightarrow G\left(\frac{R}{L}\right) \sim o\left(\left(\frac{R}{R_{pair}}\right)^{-1}\right). \quad (8)$$

Условие (8) представляет собой условие ослабления парных корреляций (7) в предположении, что характерный масштаб L , приводящий межмолекулярное

расстояние к безразмерному виду, может не совпадать с радиусом парных корреляций R_{pair} . Сходимость $G(R)$ при $R > R_{pair}$ была усилена в (8) условием $L > R_{pair}$.

Если условие (8) выполнено, то верхний предел интегрирования в нормировке (6) можно положить равным ∞ , исключив из рассмотрения пограничный слой толщиной R_{pair} в объеме V . Здесь заранее предполагается, что $R_{pair} \ll V^{1/3}$. Тогда в переменных $r = R/L$ нормировка (6) примет вид:

$$\int_{\frac{\sigma}{L}}^{\infty} G(r) r^2 dr = \frac{\sigma^3}{3L^3}. \quad (9)$$

Проведя интегрирование в (4) по координатам q_1 одной из частиц пары и по ориентациям вектора \mathbf{R} , получим

$$\left\langle \frac{\Delta n^2}{n^2} \right\rangle = \frac{v}{\Omega} + \frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_{\frac{\sigma}{L}}^{\ell} G(r) r^2 dr, \quad (10)$$

где $\ell \sim \Omega^{1/3}$ — характерный линейный масштаб локального объема Ω , в котором наблюдается флуктуация плотности.

В достаточно плотных средах, к которым относится околокритический флюид, кинетический диаметр σ есть величина порядка среднего межмолекулярного расстояния, т.е. $\sigma \sim v^{1/3}$. При приближении к критической точке радиус парных корреляций R_{pair} имеет тенденцию к неограниченному росту [14, 15]. С учетом условия $L > R_{pair}$ можно предположить, что $\sigma/L \ll 1$. Поскольку $v \ll \Omega$, то $\sigma/L \ll \ell/L$. Отметим, что у нас нет критериев для сравнения линейного размера ℓ локального объема Ω с характерным масштабом L , поэтому сравнить отношения $v \ll \Omega$ и σ^3/L^3 мы не можем.

Приведем нормировку (9) к удобному для последующего анализа виду. Для этого доопределим корреляционную функцию $G(r)$ в нефизической области $0 \leq r \leq \sigma/L$ и потребуем, чтобы $G(0)$ была конечна. Тогда с учетом условия $\sigma \ll L$ нормировка (9) и «флуктуационная теорема» (10) принимают вид:

$$\int_0^{\infty} G(r) r^2 dr = \frac{\sigma^3}{3L^3} (1 + G(0)); \quad (11)$$

$$\left\langle \frac{\Delta n^2}{n^2} \right\rangle = \frac{v}{\Omega} \left(1 - \frac{4\pi\sigma^3}{3v} G(0) \right) + \frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_0^{\ell/L} G(r) r^2 dr. \quad (12)$$

Оценим второе, «корреляционное» слагаемое в правой части уравнения (12) при различных значениях характерного линейного масштаба ℓ . В силу условия ослабления корреляций (8) функция $G(r)$ вносит заметный вклад в области $R < L$. Будем также считать, что верна оценка $|G(r)| < |G(0)|$ при $R < R_{pair}$.

Если $\ell < R_{pair}$, то

$$\frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_0^{\ell/L} |G(r)| r^2 dr < \frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_0^{\ell/L} |G(0)| r^2 dr \sim |G(0)|.$$

С учетом (5) видно, что в случае «длинных» парных корреляций, распространяющихся на весь локальный объем Ω , дисперсия плотности, стоящая в левой части (12), полностью определяется «корреляционным» слагаемым.

В случае $\ell \geq R_{pair}$ имеем

$$\frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_0^{\ell/L} |G(r)| r^2 dr \sim \frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_0^{R_{corr}/L} |G(0)| r^2 dr \sim \frac{R_{corr}^3}{\Omega} |G(0)|.$$

Поскольку вблизи критической точки выполнено условие $R_{pair} \gg v^{1/3}$, то $v/\Omega \ll R_{corr}^3/\Omega$, т. е. дисперсия плотности в (12) вновь определяется «корреляционным» членом. Отдельно приравнивая в (12) члены, имеющие разный порядок малости, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} &= \frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_0^{\ell/L} G(r) r^2 dr, \\ G(0) &= \frac{3v}{4\pi\sigma^3}. \end{aligned} \quad (13)$$

Выберем в качестве физически бесконечно малого масштаба длин величину кинетического диаметра σ . Таким образом, следуя логике масштабных преобразований Каданова [15–17], мы перенормируем шкалу длин по сравнению со средним межмолекулярным расстоянием [9, 15]. Однако, в отличие от преобразований Каданова, сделаем это однократно, сразу приводя шкалу длин к масштабу L . Полагая в (11) $\sigma/L \rightarrow 0$, находим, что в перенормированной шкале длин нормировка полной корреляционной функции (9) имеет вид

$$\int_0^{\infty} G(r) r^2 dr = 0 \quad (14)$$

Объединяя соотношение (14) с «флуктуационной теоремой» в форме (13), в итоге можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} &= \frac{4\pi L^3}{\Omega} \int_0^{\ell/L} G(r) r^2 dr, \\ \int_0^{\infty} G(r) r^2 dr &= 0, \\ G(0) &= \frac{3v}{4\pi\sigma^3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Заметим, что условие $\sigma/L \rightarrow 0$ можно считать выполненным, если потребовать, чтобы характерный масштаб L как минимум на два порядка превышал кинетический диаметр σ . Поскольку $\sigma \sim v^{1/3} \sim 1$ нм, это определяет масштаб перенормированной шкалы длин как мезоскопический. Поэтому структура полной корреляционной функции, представленной решением системы уравнений (15), останется неразрешенной на средних межмолекулярных расстояниях.

Методы решения задач вида (15) достаточно хорошо разработаны в кинетической теории (см., например, [18, 32]). Следуя этим методам, будем искать решение системы (15) в виде:

$$G(r) = G(0) \cdot \sum_{m=m_0}^{\infty} c_m^{(a)} \cdot \exp(-r) \frac{L_m^{(a)}(r)}{L_m^{(a)}(0)}, \quad (16)$$

$$\sum_{m=m_0}^{\infty} c_m^{(a)} = 1,$$

где $L_m^{(a)}(r)$ — обобщенные полиномы Лагерра [33, 34], удовлетворяющие условию ортогональности, т. е.

$$\int_0^{\infty} r^a \exp(-r) L_m^{(a)}(r) L_k^{(a)}(r) dr = 0, \quad m \neq k. \quad (17)$$

В силу полноты базиса обобщенных полиномов Лагерра условие (17) можно записать в виде [34]:

$$\int_0^{\infty} r^k \cdot r^a \exp(-r) L_m^{(a)}(r) dr = 0, \quad k < m;$$

$$\int_0^{\infty} r^k \cdot r^a \exp(-r) L_m^{(a)}(r) dr \neq 0, \quad k \geq m.$$

Сравнивая последние с условием нормировки (14), видим, что в (16) могут реализоваться три случая: либо $a = 2$, $c_0^{(2)}$, либо $a = 1$, $c_0^{(1)} = c_1^{(1)} = 0$, либо $a = 0$, $c_0^{(0)} = c_1^{(0)} = c_2^{(0)} = 0$.

Покажем, что случаи $a = 0$ и $a = 1$ следует исключить. Учитывая асимптотику обобщенных полиномов Лагерра [35], получим

$$L_m^{(a)}(r) \sim \frac{\exp\left(\frac{r}{2}\right)}{r^{\frac{a+1}{2}}} \cdot m^{\frac{a-1}{4}} + O\left(m^{\frac{a-3}{4}}\right).$$

Отсюда следует, что обобщенные полиномы Лагерра с индексами $a = 0$ и $a = 1$ обеспечивают степенную сходимость полной корреляционной функции не лучше, чем $r^{-3/4}$, что, согласно [14], не является достаточным. Поэтому в суммах (16) следует положить индекс $a = 2$.

Для того чтобы полностью определить полную корреляционную функцию $G(r)$, остается в разложении (16) каким-либо способом выбрать коэффициенты $c_m^{(2)}$, учитывая при этом специфику критического состояния. Далее покажем, что, начиная с некоторого $m \gg 1$, каждое слагаемое в полной корреляционной функции (16), равное

$$G_m(r) = G(0) \exp(-r) \cdot \frac{L_m^{(2)}(r)}{L_m^{(2)}(0)}, \quad (18)$$

при преобразовании $m > m+1$ на физическом уровне строгости обладает свойством масштабной инвариантности, согласно которому каждое $G_m(r)$

может быть предложено в качестве одномасштабной полной корреляционной функции критического состояния.

Масштабные преобразования

В настоящее время в теории фазовых переходов второго рода доминирующим является подход, развитый в [16] применительно к магнетикам Кюри в модели Изинга [9, 10], поскольку в рамках именно этого подхода преобразование переменных в однородной части свободной энергии удалось связать с изменением характерного масштаба, в котором рассматривают решетку (масштабные преобразования Каданова). При этом предполагается, что существенным для описания критического состояния среды является лишь один пространственный масштаб, имеющий тенденцию к неограниченному росту при приближении к точке Кюри. Речь идет о корреляционной длине критических флуктуаций параметра порядка [9].

Для описания критического состояния флюидов часто используют модель решеточного газа [11, 36]. Соответствие между этой дискретной моделью и моделью Изинга [10] дает возможность непосредственного применения результатов, полученных для магнетика Кюри, к критическим флюидам. Параметром порядка здесь является локальное значение плотности среды. Неклассические подходы к теории подобия применительно к флюидам можно найти в работе [37].

Идея масштабных преобразований получила окончательное математическое оформление в работах [17, 38] (Нобелевская премия за 1982 г.), где преобразования пространственного масштаба считались бесконечно малыми, а их совокупность рассматривалась как ренормализационная группа. Это положило начало применению в теории подобия методов теории поля [39], в том числе и для исследования коррелятора критических флуктуаций параметра порядка, в рамках решеточных моделей являющегося аналогом парной корреляционной функции. Предпринимались неоднократные попытки обосновать однородный характер не только последнего, но и равновесной парной корреляционной функции как таковой (см. работу [40] и ссылки в ней). Однако вплоть до настоящего времени предположение об однородности в отношении корреляционных функций остается гипотезой [31], которая утверждает, что вблизи критического состояния и до критической точки существуют такие масштабные преобразования $R \rightarrow \lambda \cdot R$, относительно которых парная корреляционная функция является однородной. Если степень однородности равна 1, то масштабные преобразования $R \rightarrow \lambda \cdot R$ не меняют аналитического вида парной корреляционной функции, и это условие называется масштабной инвариантностью [31].

В настоящей работе мы не будем добиваться точного выполнения этого условия. Свойства обобщенных полиномов Лагерра позволяют получить одномасштабное решение для полной корреляционной функции $G(R)$, удовлетворяющее требованию масштабной инвариантности на физическом уровне строгости. Поэтому именно это решение можно будет рассматривать в качестве парной корреляционной функции критического состояния.

Масштабные преобразования обобщенных полиномов Лагерра

Отметим, что все свойства базисных функций (18), представленные далее, можно получить аналитически, исследуя асимптотики корней, точек экстремумов и значений экстремумов обобщенных полиномов Лагерра. Для

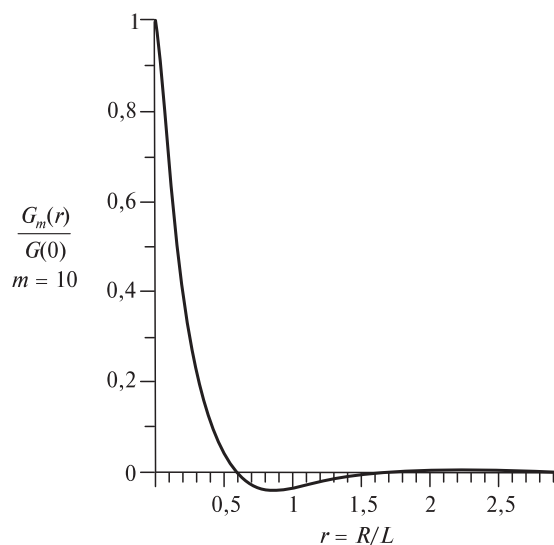


Рис.1. Зависимость нормированной полной корреляционной функции $G_{10}(r)/G(0)$ от отношения r расстояния R между молекулами пары к характерному мезоскопическому масштабу задачи L

этого вполне достаточно сведений, приведенных в [33]. Однако по возможности мы ограничимся здесь их графической иллюстрацией.

На рис. 1 и рис. 2 представлены зависимости нормированных базисных функций $G_m(r)/G_m(0)$ (см. (18)), отвечающих различным значениям m , от отношения r . Величина r ограничена пятью корнями каждого из полиномов. С ростом m в области больших значений r формируются новые корни $r_k^{(m,2)}$ (где k — номер корня) обобщенного полинома Лагерра $L_m^{(2)}$, однако вследствие экспоненциального стремления $G_m(r) \rightarrow 0$ с ростом r , эти корни попадают в область ослабления корреляций (8). Поэтому на физическом уровне строгости, начиная с некоторого номера корня k , их наличием можно пренебречь, ограничившись рассмотрением малого числа корней k по сравнению с их полным числом m . Из рис. 2 видно, что начиная с $m = 100$ профиль нормированных базисных функций $G_m(r)/G(0)$ практически не меняется с ростом m . Наблюдается только сдвиг каждого из корней полинома в область меньших значений.

Покажем, что на физическом уровне строгости указанный сдвиг корней представляет собой масштабное преобразование. Рассмотрим асимптотику корней $r_k^{(m,a)}$ полиномов $L_m^{(a)}(r)$ при $m \gg 1$ [33]. Здесь и далее в асимптотиках будем сохранять первый значащий член. В отношении асимптотики корней полиномов Лагерра это член порядка $O(m^{-1})$:

$$r_k^{(m,a)} = \frac{j^2(a, k)}{4 \left(m + \frac{a+1}{2} \right)}, \quad (19)$$

где $j(a, k)$ — k -й корень функции Бесселя первого рода $J_a(r)$. Простой численный анализ показывает, что для $k < 0,1m$ вклад в асимптотику корней полиномов Лагерра следующих членов, имеющих порядок $O(m^{-3})$, не превышает 0,5%. При $k \sim m$ он составляет около 20%.

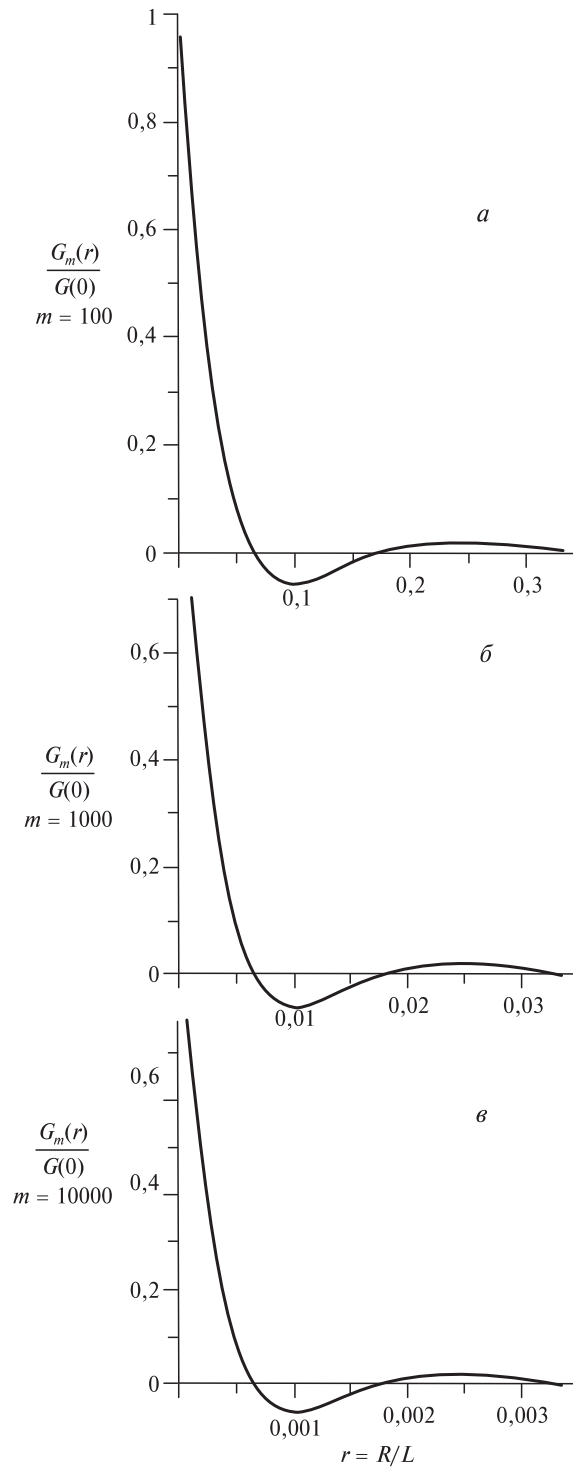


Рис. 2. Масштабная инвариантность нормированных полных корреляционных функций $G_m(r)/G(0)$ при больших значениях m :

a — $m = 100$; *b* — $m = 1000$; *v* — $m = 10000$. Обозначения те же, что и на рис. 1

Если ограничиться приближением (19), то при увеличении m на единицу каждый корень $r_k^{(m,2)}$ испытывает следующее масштабное преобразование:

$$r_k^{(m+1,2)} = \left(1 - \frac{2}{2m+5}\right) \cdot r_k^{(m,2)}.$$

Поскольку $r = R/L$, этот результат можно переформулировать следующим образом: начиная с некоторого достаточно большого m , при изменении m на единицу в базисных функциях (18) происходит преобразование пространственного масштаба L , т.е. $L_m \rightarrow L_{m+1}$, где

$$L_{m+1} = L_m \left(1 + \frac{2}{2m+3}\right). \quad (20)$$

На физическом уровне строгости это масштабное преобразование не меняет общий вид нормированных базисных функций.

Таким образом, полная корреляционная функция $G(r)$ (16) может рассматриваться как сумма одномасштабных вкладов $G_m(r)$ (18), каждый из которых, начиная с некоторого $m \gg 1$, представляет собой функцию, вид которой инвариантен при преобразовании пространственного масштаба (20). Это дает нам основание рассматривать одну из $G_m(r)$, например, с номером $M \gg 1$, как определяющий вклад в полную корреляционную функцию равновесного критического состояния, т.е.

$$G_M(R) = G(0) \exp\left(-\frac{R}{L}\right) \cdot \frac{L_M^{(2)}\left(\frac{R}{L}\right)}{L_M^{(2)}(0)}. \quad (21)$$

Вспользуемся далее условием $M \gg 1$ и найдем асимптотическое выражение для полной корреляционной функции (17), используя для дисперсии плотности ее равновесную критическую асимптотику [13, 15]. Покажем, что асимптотическое выражение для полной корреляционной функции не зависит от степени полинома M .

Особенности равновесного критического состояния

Радиус парных корреляций

Рассмотрим «флуктуационную теорему» в форме (13). Подставим полную корреляционную функцию в виде (21) и проинтегрируем полученное выражение, пользуясь соотношением [41]

$$\int r^a \exp(-r) L_m^{(a)}(r) dr = r^{a+1} \exp(-r) \cdot \frac{L_{m-1}^{(a+1)}(r)}{m}.$$

В результате получим

$$\frac{1}{3G(0)} \cdot \frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} = \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \cdot \frac{L_{M-1}^{(3)}\left(\frac{\ell}{L}\right)}{ML_M^{(2)}(0)}. \quad (22)$$

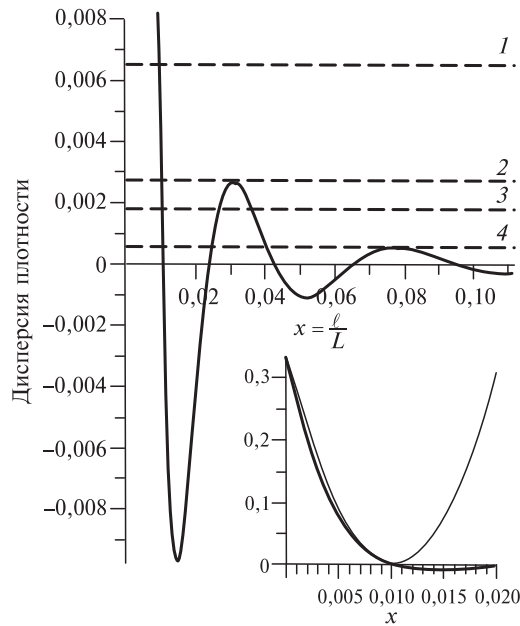


Рис. 3. Зависимость дисперсии плотности, отнесенной к $G(0)$ (сплошная линия), от величины x отношения линейного масштаба локального объема Ω к характерному мезоскопическому масштабу задачи L . Пунктиром обозначены величины левой части уравнения (22), отвечающие различным значениям дисперсии плотности. Цифрами указано количество решений уравнения (22). На вставке изображена аппроксимация правой части уравнения (22) квадратным трехчленом, которая была использована при аналитическом решении уравнения (22)

Решая уравнение (22), найдем отношение $\frac{\ell}{L}$.

Введем обозначение $x = \frac{\ell}{L}$. Заметим, что правая часть уравнения (22) — осциллирующая функция с монотонно убывающими значениями максимумов. Максимальное значение, равное $1/3$, достигается в точке $x = 0$. В зависимости от величины дисперсии плотности, стоящей в левой части, уравнение (22) может иметь любое количество решений (см. рис. 3).

Если дисперсия плотности среды такова, что уравнение (22) имеет несколько решений, то таким образом допускается существование в околоскритическом состоянии среды нескольких равноправных характерных длин, которые могут быть реализованы одновременно. Поскольку эти длины равноправны, то далее следует допустить возможность спонтанных переходов критической среды между состояниями с разными характерными пространственными масштабами. Однако это противоречит сделанному нами в (21) предположению об одномасштабности критического состояния и выходит за рамки данной работы. Поэтому здесь мы исключим из рассмотрения подобные спонтанные переходы. Попутно заметим, что теория Орнштейна—Цернике такой возможности также не предполагает.

Итак, ограничимся условием, что решение уравнения (22) единственно. В этом случае необходимо, чтобы оно лежало между нулем и первым корнем $r_1^{(M-1,3)}$ правой части уравнения (22). Найдем это решение. Для этого заметим, что в области между нулем и $r_1^{(M-1,3)}$ правая часть (22) хорошо аппроксимируется квадратным многочленом (см. вставку на рис. 3), что приводит (22) к виду:

$$\frac{1}{3G(0)} \cdot \frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} = \frac{1}{\left(r_1^{(M-1,3)}\right)^2} \cdot \left(\frac{\ell}{L} - r_1^{(M-1,3)}\right)^2.$$

Решая последнее и учитывая (19), находим:

$$L = \left(M + \frac{3}{2}\right) \cdot R_{pair},$$

где радиус парных корреляций имеет вид

$$R_{pair} = \frac{4\ell}{j^2(3,1) \left(1 - \sqrt{\frac{1}{3G(0)} \cdot \frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2}}\right)}. \quad (23)$$

Найдем теперь радиус парных корреляций равновесного критического флюида, используя в (23) равновесную асимптотику дисперсии плотности:

$$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{n^2} \simeq \frac{\nu}{\Omega} \cdot \Gamma |\tau|^{-\gamma}. \quad (24)$$

Здесь γ — универсальный критический индекс, равный 1,24, Γ — неуниверсальная критическая амплитуда, которая для простых флюидов при $\tau > 0$ составляет величину $\Gamma \approx 0,05$ [42]. При $\tau < 0$ величина Γ примерно в 5 раз меньше [11]. Так, например, для CO_2 $\Gamma = 0,05$, если $\tau > 0$ и $\Gamma = 0,01$ [11], если $\tau < 0$.

Заметим, что требование одномасштабности критического состояния, сводящееся теперь к требованию единственности решения уравнения (22), накладывает определенные ограничения на правую часть уравнения (22). Так, ее значения должны быть ограничены сверху числом $1/3$, а снизу — величиной первого максимума правой части (22) (см. рис. 3). Несложно проверить, что при $M \gg 1$ положение первого максимума обобщенного полинома $L_{M-1}^{(3)}(r)$ с высокой точностью совпадает с корнем $r_1^{(M-1,3)}$ (см. (19)). Используя асимптотику (24) и подставив значение $G(0)$ из (13), получим

$$0,0027 < \frac{4\pi\sigma^3}{9} \cdot \frac{\Gamma |\tau|^{-\gamma}}{\Omega} \leq \frac{1}{3}. \quad (25)$$

Величина ℓ , имеющая смысл характерной длины, на которой рассматривается локальная флуктуация плотности, входит размерным множителем в выражение для радиуса парных корреляций R_{pair} (23). Если потребовать, чтобы выражение (23) единым образом определяло зависимость R_{pair} от температуры во всей области состояний, где верна асимптотика (24), то локальный объем $\Omega \sim |\tau|^{-\gamma}$, и ℓ имеет критическую расходимость порядка $\gamma/3$. Пусть

$$\ell = \lambda^{-1} \cdot \sigma \left(\frac{4\pi}{9} \cdot \Gamma\right)^{\frac{1}{3}} |\tau|^{-\frac{\gamma}{3}},$$

тогда в силу (25) число λ лежит в интервале $0,14 < \lambda < 0,69$. Учитывая выражение (23), можно утверждать, что такую же критическую расходимость имеет и радиус парных корреляций R_{pair} , равный

$$R_{pair} = \frac{0,098}{\lambda(1 - \sqrt{3\lambda^3})} \cdot \left(\frac{4\pi}{9} \cdot \Gamma\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \sigma \cdot |\tau|^{-\frac{\gamma}{3}}. \quad (26)$$

Уточним далее значение λ . При использовании равновесной асимптотики дисперсии плотности (24) по умолчанию предполагается, что в самой «флуктуационной теореме» (4) длина ℓ носит «термодинамический» характер, то есть она много больше, чем радиус парных корреляций [13]. Заметим, что минимальное значение отношения R_{pair}/ℓ , соответствующее минимальному значению λ , чуть больше 0,1, поэтому здесь можно ограничиться величиной $\lambda = 0,14$.

Условие нормировки (14) обеспечено двумя ограничениями физического характера. Во-первых, кинетический диаметр σ должен быть пренебрежимо мал по сравнению с характерной длиной $L \sim MR_{pair}$. Во-вторых, объем, охваченный парными корреляциями, должен быть много меньше, чем объем среды, т. е. $R_{pair}^3 \ll V$. В силу $M \gg 1$ первое условие, очевидно, выполнено. Для проверки выполнения второго условия оценим сначала кинетический диаметр как $\sigma \approx 0$, нм. Видно, что вплоть до $|\tau| = 10^{-10}$ величина R_{pair} не превышает 2000 нм, тогда как линейный размер измеряемого объема флюида составляет $10^6 - 10^7$ нм [1, 43]. Поэтому требование $R_{pair}^3 \ll V$ не только выполнено, но на физическом уровне строгости допускает предельный переход $R/R_{pair} \rightarrow \infty$.

**Асимптотическое поведение
полной корреляционной функции равновесного критического состояния**

Зависимость $L \sim M \cdot R_{pair}$ при условии $M \gg 1$ позволяет использовать следующую асимптотику обобщенных полиномов Лаггера [33, 35]:

$$M^{-a} \Gamma_M^{(a)}\left(\frac{x}{M}\right) \xrightarrow{M \rightarrow \infty} x^{-\frac{a}{2}} \cdot J_a(2\sqrt{x}). \quad (27)$$

Тогда при каждом, в том числе большом, но конечном значении межмолекулярного расстояния R , для выражения (21) будет выполняться переход

$$G_M(R) \rightarrow G(R),$$

где полная корреляционная функция имеет вид

$$G(R) = G(0) \cdot \frac{2J_2\left(2\sqrt{\frac{R}{R_{pair}}}\right)}{\left(\frac{R}{R_{pair}}\right)}. \quad (28)$$

Видно, что величина R_{pair} , определенная в (23), имеет смысл радиуса парных корреляций и является единственным характерным масштабом полной корреляционной функции (28). На рис. 4 представлены корреляционные функции

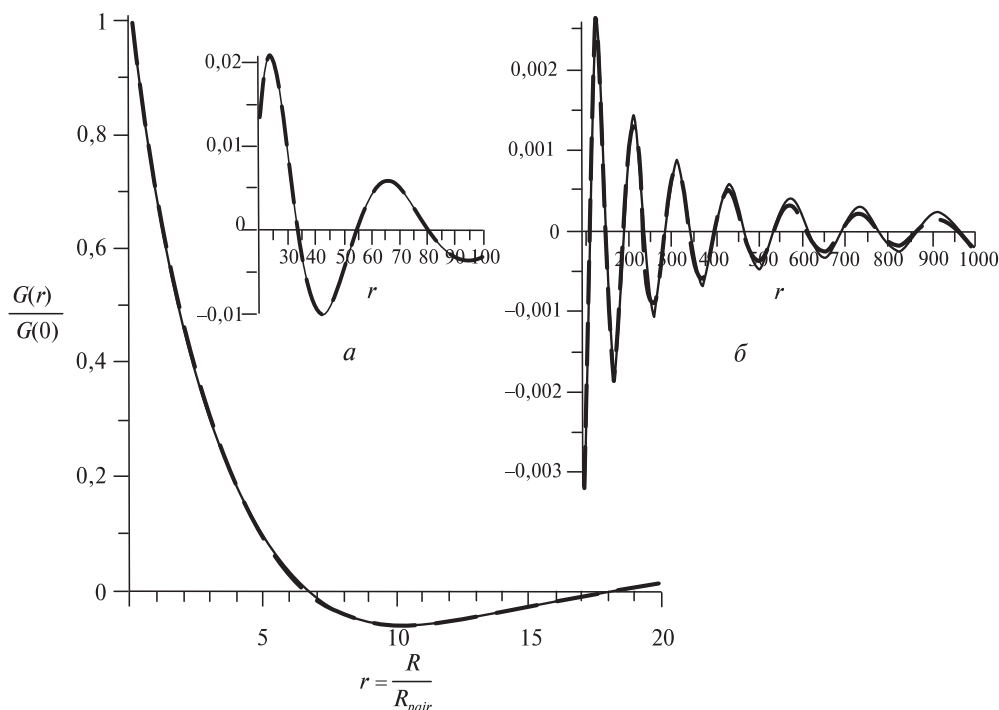


Рис. 4. Зависимости нормированной полной корреляционной функции $G(r)/G(0)$ равновесного критического состояния от отношения r расстояния между молекулами пары R к радиусу парных корреляций R_{pair} :

основной рисунок — $r \in [0; 10]$; вставка a — $r \in [0; 10]$; вставка b — $r \in [100; 1000]$. Сплошная линия — асимптотическое представление (28), жирный пунктир — расчет по формуле (21) для значений $M = 100$ и $M = 1000$

равновесного критического состояния, рассчитанные одновременно по формуле (21) для $M = 100$ и $M = 1000$ и по формуле (28). Видно, что асимптотическое представление (28) является оценкой сверху тем более точной, чем больше значение степени M обобщенного полинома Лагерра. Проведем далее сравнение полученных результатов с теорией Орнштейна—Цернике.

Сравнение с теорией Орнштейна—Цернике

Радиус парных корреляций

Использование равновесной критической асимптотики дисперсии плотности (24) при вычислении радиуса парных корреляций (26) дает возможность сравнить его с радиусом парных корреляций Орнштейна—Цернике [4], равным

$$R_{OZ} = \xi_0 |\tau|^{-\frac{\gamma}{2}}, \quad (29)$$

где ξ_0 — неуниверсальный размерный множитель, значения которого для простых неполярных флюидов составляет 0,1—0,2 нм при $\tau > 0$ [42] и примерно в два раза меньше при $\tau < 0$ [11]. Для CO_2 $\xi_0 = 0,15$ при $\tau > 0$ [42] и $\xi_0 = 0,07$ нм при $\tau < 0$ [11].

Легко видеть, что R_{pair} и R_{OZ} имеют разные степени расходимости. Во введении было отмечено, что теория Орнштейна—Цернике фактически постулирует

лоренциан как характерную форму Фурье-преобразования полной корреляционной функции [14]. Для определения его полуширины, пропорциональной радиусу парных корреляций, была использована «флуктуационная теорема», которая линейно связывает R_{OZ}^2 с дисперсией плотности равновесного критического состояния. Это и определило соответствующую температурную зависимость как $R_{OZ}^2 \sim |\tau|^{-\gamma}$.

Что касается R_{pair} , то его характерный вид (23) есть результат прямого решения «флуктуационной теоремы» в предположении о масштабно-инвариантном и одномасштабном характере критического состояния. Дополнительное предположение, определившие критическую температурную расходимость R_{pair} и степень этой расходимости есть требование равновесного асимптотического поведения дисперсии плотности (24) и единообразия зависимости R_{pair} от температуры во всей области, где оно справедливо.

Отметим также, что значения неуниверсальных размерных множителей, входящих в (26) и (29) весьма близки. Например, для углекислого газа, где кинетический диаметр можно оценить как $\sigma \sim 0,4$ нм, этот множитель равен 0,16 при $\tau > 0$. Эта величина весьма близка к приведенному выше классическому значению 0,15 [42].

Поправка Фишера

Сравнение полной корреляционной функции (28) с аналогичной функцией Орнштейна—Цернике с целью найти поправку Фишера носит достаточно формальный характер. В основном это связано с тем, что нам приходится сравнивать функции, полученные разными способами и в разных приближениях. Полная корреляционная функция Орнштейна—Цернике в силу своего вывода представляет собой длинноволновую (формально соответствующую большим межмолекулярным расстояниям [18]) асимптотику некоторого решения уравнения Орнштейна—Цернике. В свою очередь, полная корреляционная функция (28) есть асимптотика при $M \rightarrow \infty$ некоторого точного решения (21) «флуктуационной теоремы» (4), вполне удовлетворяющего как условию сохранения полного числа частиц (1), так и условию ослабления парных корреляций (2).

Поведение полной корреляционной функции (28) представлено на рис. 5. Видно, что в области осцилляций, соответствующей условию $r = R/R_{pair} > 10$, функция (28) имеет огибающую вида [33, 35]:

$$G(r) \simeq \frac{3\nu}{\pi^2 \sigma^3} \cdot \frac{1}{r^4}. \quad (30)$$

Для сравнения выпишем полную корреляционную функцию Орнштейна—Цернике. С учетом поправки Фишера η она представляется как

$$G_{OZ} = \frac{\nu_c}{2\pi\xi_0^2} \frac{\exp\left(-\frac{R}{R_{OZ}}\right)}{R^{1+\eta}}, \quad (31)$$

где ν_c — критическое значение удельного объема. Видно, что сравнение характерного поведения (30) и (31) возможно в области $r = R/R_{pair} > 10$. Чтобы выполнить сравнение корректно, заметим, что из (26) и (29) следует:

$$R_{OZ} \sim |\tau|^{1/6} R_{pair}.$$

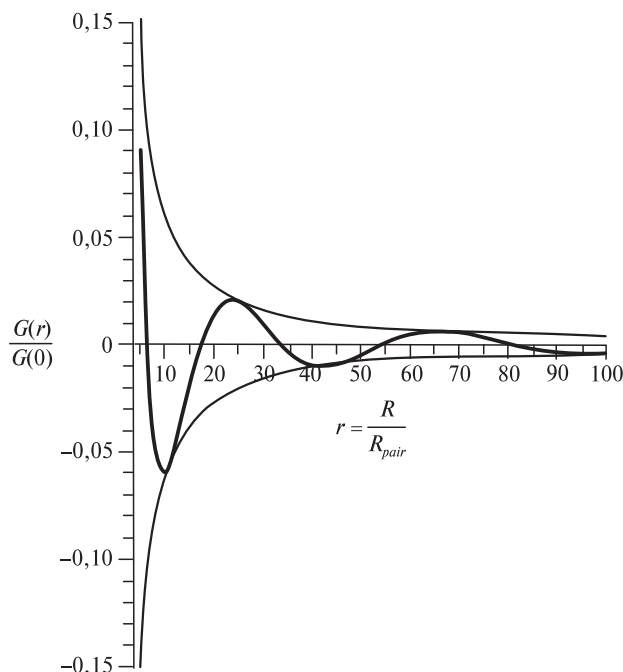


Рис. 5. Асимптотическая зависимость (28) нормированной полной корреляционной функции $G(r)/G(0)$ равновесного критического состояния от отношения r расстояния между молекулами пары R к радиусу парных корреляций R_{pair} (жирная сплошная линия). Тонкая сплошная линия — огибающая корреляционной функции

Подставив последнее соотношение в (30) видим, что при каждом, возможно большом, но фиксированном значении r при приближении к критическому состоянию экспонента в (31) стремится к единице. Поэтому в области $r > 10$ полная корреляционная функция Орнштейна—Цернике ведет себя как $G_{OZ} \sim 1/(r^{1+\eta})$, и поправка Фишера, которую определим сравнением последнего соотношения с соотношением (31), равна 0,25.

К сожалению, сравнить полученное значение поправки Фишера практически не с чем. Как правило, обработка данных оптических экспериментов не имеет привязки к парной корреляционной функции (см., например, [44]). По-видимому, публикация [45] является единственной работой, где экспериментальные данные по рассеянию в смеси нитроэтан—гексан были обработаны непосредственно с помощью функции отклика [46], соответствующей полной корреляционной функции Орнштейна—Цернике (31) с $\eta \approx 0,05$. В основном же представление о поправке Фишера получают из расчетов, проведенных в рамках равновесных решеточных моделей, где определяют не парную корреляционную функцию как таковую, а коррелятор критических флуктуаций плотности [9, 10], придав ему форму (31). Вычисления показывают большой разброс для значений η : от $\eta \approx 0,03$ (трехмерная модель Изинга [10, 11]) до $\eta = 0,25$ (двумерная модель Изинга [9]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые прямым способом в мезоскопическом масштабе длин решена «флуктуационная теорема». Получено аналитическое выражение

для полной корреляционной функции критического состояния флюида, параметром которой является дисперсия плотности, легко восстанавливаемая из оптических экспериментов. Сравнение нашего результата с полной корреляционной функцией Орнштейна—Цернике позволило определить поправку Фишера $\eta = 0,25$, повышающую сходимость.

Появилась надежная теоретическая основа для оптической диагностики статистического состояния критических флюидов, поскольку зависимость интенсивности рассеянного света I от волнового вектора \mathbf{k} имеет вид [14, 15]:

$$I(\mathbf{k}) \sim 1 + \int_V (1 + G(\mathbf{R})) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R} + i\Delta\delta) d\mathbf{R},$$

где $\Delta\delta$ — поправка, учитывающая распространение рассеянного света по среде, пространственная однородность которой нарушена критическими флуктуациями плотности [5]. Для вычисления $\Delta\delta$ необходимо найти коррелятор критических флуктуаций плотности $\langle \delta n, \delta n' \rangle$, который может быть вычислен через парную корреляционную функцию:

$$\langle \delta n, \delta n' \rangle \sim 1 + \int_{\Omega} \int_{\Omega} G(|\mathbf{R}'|) G(|\mathbf{R} + \mathbf{R}'' - \mathbf{R}'|) d\mathbf{R}' d\mathbf{R}'' ,$$

где \mathbf{R} — расстояние между локальными объемами, для которых ищется корреляция.

Описание эксперимента [1] и любых других экспериментов по рассеянию света в критических средах теперь не требует предположения о лоренцевой форме линии рассеяния и использования традиционных гауссовых моделей коррелятора флуктуаций плотности [47]. Предложенный подход является достаточно общим и может применяться к любым неупорядоченным средам, в которых наблюдается малоугловое рассеяние света. В частности, это относится к лидарному зондированию тропосферных возмущений [48, 49].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер темы 122040500060—4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалова А.М., Баграташвили В.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 3. С. 30.
2. Ornstein L.S., Zernike F. // Proc. Sec. Sci. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam. 1914. Vol. 17. P. 793.
3. Ornstein L.S., Zernike F. // Phys. ZS. 1918. Vol. 19. P.134.
4. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М: Физматлит, 2003.
5. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. // Chem. Phys. 2020. Vol. 536. P. 110795. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110795
6. Ornstein L.S., Zernike F. // Phys. ZS. 1926. Vol. 27. P. 761.
7. Давыдов А.С. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 263.
8. Чайкина Ю.А., Уманский С.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 1. С. 77.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
10. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. Гл. редакция физико-математической литературы, 1982. 382 с.
11. Behnejad H, Sengers J.V., Anisimov M.A. // Applied thermodynamics of fluids / Eds. A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers, C.J. Peters. RSC. Cambridge, 2010. 321 p.

12. Лундин А.А., Чайкина Ю.А., Шушин А.И., Уманский С.Я. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2022. Т. 17. № 2. С. 37.
13. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. 3. Теория неравновесных систем. М.: URSS, 2003.
14. Fisher M.E. // *J. Math. Phys.* 1964. Vol. 5. No 7. P. 944.
15. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. 2. Теория равновесных систем. М.: URSS, 2010.
16. Kadanoff L.P. // *Physics*. 1966. Vol. 2. P. 263.
17. Wilson K.G. // *Phys. Rev. B*. 1971. Vol. 4. P. 3174.
18. Резибуа П., М.де Леннер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М.: Мир, 1980. 423 с.
19. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М: Мир, 1978. 300 с.
20. Мартынов Г.А. // *Журнал структурной химии*. 2006. Т. 47. С. 102.
21. Mcguigan D.B., Monson P.A. // *Fluid Phase Equilibria*. 1990. Vol. 57. P. 227.
22. Egorov S.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 354. P. 140.
23. Mognetti B.M., Oettel M., Virnau P., Yelash L., Binder K. // *Molecular Physics*. 2009. Vol. 107. No 4–6. P. 331.
24. Keshavarzi E., Nikoofard H., Rostami A.A. // *J. Physic. Soc. Japan*. 2003. Vol. 72. No. 8. P. 1983.
25. Keshavarzi E., Nikoofard H., Rostami A.A. // *J. Physic. Soc. Japan*. 2004. Vol.73. No 2. P. 374.
26. Masahiko Katagiri, Minoru Tanaka, Hiromitsu Takaba, Akira Miyamoto, Yasuo Nozue, Osamu Terasaki, Nick Quirke, John M. Newsam // *Fluid Phase Equilibria*. 1996. Vol. 125. P. 1.
27. Goel H., Windom Z.W., Jackson A.A., Rai N. // *J. Comput. Chem*. 2018. Vol. 39. P. 397.
28. Meroni A., Reatto L., Tau M. // *Mol. Phys.* 1993. Vol. 80. No 4. P. 977.
29. Morita T., Hiroike K. // *Progr. Theor. Phys.* 1961. Vol. 25. P. 537.
30. Мартынов Г.А. // *Теоретич. и мат. физика*. 1975. Т. 22. № 1. С. 85.
31. Васильев А.Н. Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамики. Изд-во Петербургского Ин-та ядерной физики. Санкт-Петербург, 1998.
32. Осипов А.И., Чайкина Ю.А. // *Хим. физика*. 1986. Т. 5. № 12. С.1602.
33. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979. 832 с.
34. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики. М.: Наука, 1978. 344 с.
35. Бейтман Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 2. М.: Наука, 1974.
36. Товбин Ю.Л. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2023. Т. 18. № 2. С. 9. DOI: 10.34984/SCFTR.2023.18.2.002
37. Абдулагатов Т.М., Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Расулов С.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2023. Т. 18. № 4. С. 3. DOI: 10.34984/SCFTR.2023.18.4.001
38. Wilson K.G. // *Phys. Rev. B*. 1971. Vol. 4. P. 3184.
39. Квантовая теория поля и физика фазовых переходов / Под ред. В.К. Федянина. М.: Мир, 1975. 218 с.
40. де Паскуале Ф., ди Кастро К., Иона-Лазино Г. // В сб. «Квантовая теория поля и физика фазовых переходов» / Под ред. В.К. Федянина. М.: Мир, 1975. С. 57.
41. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Специальные функции. М.: Наука. 1983. 750 с.
42. Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1986. Vol. 37. P. 189.
43. Шаулов А.Ю., Андреева Н.И., Склярова А.Г., Бучаченко А.Л., Ениколопан Е.С., Шаулов Ю.Х. // *ЖЭТФ*. 1972. Т. 63. Вып. 1. С. 157.
44. Hocken R, Moldover M.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1976. Vol. 37. No 1. P. 29.
45. Анисимов М.А., Берестов А.Т., Воронов В.П., Кияченко Ю.Ф., Ковальчук В.А., Малышев В.М., Смирнов В.А. // *ЖЭТФ*. 1979. Т. 76. Вып. 5. С. 1661.
46. Fisher M.E., Burford R. J. // *Phys. Rev. B*. 1967. Vol. 156. No 2. P. 583.
47. Исмару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т. 2. М.: Мир, 1981.
48. Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П., Ванг П.К., Дьяков Ю.А., Ефшинов И.И., Карпов И.В., Курдяева Ю.А., Луховицкая Е.Е., Ольхов О.А., Тепеницына Н.Ю., Уманский С.Я.,

- Шагимуратов И.И., Шаповалов В.Л., Якимова Г.А., Голубков М.Г. // Химическая физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 53. DOI: 10.31857/S0207401X22050053*
49. *Голяк Ил. С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б., Голяк Иг.С., Дроздов М.С., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е., Тимашова Л.Н., Фуфурин И.Л. // Химическая физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3. DOI: 10.31857/S0207401X23040088*
-
-

PAIR CORRELATION FUNCTION FOR EQUILIBRIUM CRITICAL STATE OF FLUIDS ON THE MESOSCOPIC SPACE SCALE

Yu.A. Chaikina — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-2303-5612. E-Mail: jchaikina@yandex.ru (*for correspondence*).

A.S. Vetchinkin — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0001-6047-2742. E-Mail: asv-mos@yandex.ru

M.G. Golubkov — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-Mail: golubkov@chph.ras.ru

A.A. Lundin — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-7173-3258. E-Mail: 79037742017@yandex.ru

I.D. Rodionov — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-Mail: i.rodionov@reagent-rdc.ru

A.I. Shushin — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-1540-4203. E-Mail: shushin@chph.ras.ru

S.Ya. Umanskii — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-6508-3797. E-Mail: unan43@mail.ru

In this paper we have solved the «fluctuation theorem» on the mesoscopic length scale for the first time in a direct way. An analytical expression for the pair correlation function of the critical state of fluid was obtained, where the density variance is the parameter that could be easily defined by optical measurements. By comparison of our result with the Ornstein—Zernike pair correlation function we have got the Fisher index $\eta = 0.25$ to increase the convergence. It was shown that the obtained results provide a reliable theoretical basis for optical diagnostics of the critical state of fluids.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out in the framework of State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation (project No 122040500060–4).

REFERENCES

1. *Zimnyakov D.A., Sviridov A.P., Konovalova A.M., Bagratashvili V.N. // Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i praktika. 2008. Vol. 3. No 3. P. 30 (in Russ.).*
2. *Ornstein L.S., Zernike F. // Proc. Sec. Sci. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam. 1914. Vol. 17. P. 793.*
3. *Ornstein L.S., Zernike F. // Phys. ZS. 1918. Vol. 19. P. 134.*

4. *Ivanov D. Yu.* Kriticheskoe povedenie neidealizirovannyh sistem. M.: Fizmatlit., 2003 (*in Russ.*).
5. *Chaikina Ju.A., Umanskii S. Ya.* // Chem. Phys. 2020. Vol. 536. P. 110795. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110795.
6. *Ornstein L.S., Zernike F.* // Phys. ZS. 1926. Vol. 27. P. 761.
7. *Davydov A.S.* // ZhETF. 1940. Vol. 10. P. 263.
8. *Chaikina Ju.A., Umanskii S. Ya.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. No 8. P. 1266. DOI: 10.1134/S1990793121080029
9. *Ma S-k.* Modern theory of critical phenomena / Ed. W.A. Benjamin. Inc. Massachusetts. 1976. 290 p.
10. *Patashinskii A.Z., Pokrovskii V.L.* Fluktuacionnaya teoriia fazovyh perehodov vtorogo roda. M: Nayka, 1982. 382 p. (*in Russ.*).
11. *Behnejad H, Sengers J.V., Anisimov M.A.* // Applied Thermodynamics of Fluids / Ed. A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers, C.J. Peters. RSC. Cambridge, 2010. 321 p..
12. *Lundin A.A., Chaikina Yu.A., Shushin A.I., Umanskii S. Ya.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. No 8. P. 1361. DOI: 10.1134/S1990793122080115
13. *Kvasnikov I.A.* Termodinamika i statisticheskaya fizika. 3. Teoriya neravnovesnyh sistem. M.: URSS. 2003 (*in Russ.*).
14. *Fisher M.E.* // J. Math. Phys. 1964. Vol. 5. № 7. P. 944.
15. *Kvasnikov I.A.* Termodinamika i statisticheskaya fizika. 2. Teoriya ravnovesnyh sistem. 2010. M.: URSS (*in Russ.*)
16. *Kadanoff L.P.* // Physics. 1966. Vol. 2. P. 263.
17. *Wilson K.G.* // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4. P. 3174.
18. *Resibois P., De Leener M.* Classical Kinetic Theory of Fluids. John Wiley and Sons. New York—London—Sydney—Toronto. 1977.
19. *Croxton C.A.* Liquid State Physics. A Statistical mechanical introduction. Cambridge University Press, 1974.
20. *Martynov G.A.* // J. Struct. Chem. 2006. Vol. 47. P. 99. DOI: 10.1007/s10947-006-0384-7
21. *Mcguigan D.B., Monson P.A.* // Fluid Phase Equilibria. 1990. Vol. 57. P. 227.
22. *Egorov S.A.* // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 354. P. 140.
23. *Mognetti B.M., Oettel M., Virnau P., Yelash L., Binder K.* // Molecular Physics. 2009. Vol. 107. No 4—6. P. 331.
24. *Keshavarzi E., Nikoofard H., Rostami A.A.* // J. Physical Soc. of Japan. 2003. Vol. 72. No 8; P. 1983.
25. *Keshavarzi E., Nikoofard H., Rostami A.A.* // J. Physical Soc. of Japan. 2004. Vol. 73. No 2. P. 374.
26. *Masahiko Katagiri, Minoru Tanaka, Hiromitsu Takaba, Akira Miyamoto, Yasuo Nozue, Osamu Terasaki, Nick Quirke, John M. Newsam* // Fluid Phase Equilibria. 1996. Vol. 125. P. 1.
27. *Goel H., Windom Z.W., Jackson A.A., Rai N.* // J. Comput. Chem. 2018. Vol. 39. P. 397.
28. *Meroni A., Reatto L., Tau M.* // Mol. Phys. 1993. Vol. 80. No 4. P. 977.
29. *Morita T., Hiroike K.* // Progr. Theor. Phys. 1961. Vol. 25. P. 537.
30. *Martynov G.A.* // Theoretical and Mathematical Physics. 1975. Vol. 22. No 1. P. 9. DOI: 10.1007/BF01036495.
31. *Vasilyev A.N.* Kvantovopolevaya Renoormgruppa v Teorii Kriticheskogo. Povedeniya I Stohasticheskoi Dinamiki. Izdatelstvo Peterburgskogo Institute Yadernoï Fiziki. Sankt-Peterburg, 1998 (*in Russ.*).
32. *Osipov A.I., Chaikina Yu.A.* // Khim. Fiz. 1986. Vol. 5. No 12. P. 1602 (*in Russ.*).
33. *Abramowitz M., Stegun I.A.* Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. 1979. 832 p. (*in Russ.*).
34. *Nikiforov A.F., Uvarov V.B.* Spetsialnyie Funkcii Matematicheskoi Fiziki. M.: Nauka, 1978. 344 p. (*in Russ.*).
35. *Bateman H., Erdelyi A.* Higher Transcendental Functions. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York—Toronto—London, 1953.
36. *Tovbin Yu.K.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. Vol. 17. No 8. P. 1569. DOI: 10.1134/S1990793123080018
37. *Abdulagatov I.M., Habriev I.Sh., Hajrutdinov V.F., Rasulov S.M.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2023. Vol. 18. No 4. P. 3 (*in Russ.*). DOI: 10.34984/SCFTP.2023.18.4.001.

38. *Wilson K.G.* // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4. P. 3184.
 39. Field Theory Approach to Phase Transitions. Course LI / Ed. M.S. Green. New York—London: Academic Press, 1971. P. 218.
 40. *De Pasquale F., Di Castro C., Jona Lasinio G.* // In «Field Theory Approach to Phase Transitions. Course LI» / Ed. by M.S. Green. New York—London: Academic Press, 1971. P. 123.
 41. *Prudnikov A.P., Brychkov Yu.A., Marichev O.I.* Integraly i ryady. specialnyie funktsii. M.: Nauka. 1983 (in Russ.).
 42. *Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. Vol. 37. P. 189.
 43. *Shaulov A.Yu., Andreeva N.I., Sklyarova A.G., Buchachenko A.L., Enikolopyan N.S., Shaulov Yu.Kh.* // JETP. 1973. Vol. 36. No 1. P. 82.
 44. *Hocken R, Moldover M.R.* // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. No 1. P. 29.
 45. *Anisimov M.A., Berestov A.T., Voronov V.P., Kiyachenko Yu.F., Koval'chuk B.A., Malyshev V.M., Smirnov V.A.* // JEPT. 1949. Vol. 49. No 5. P. 844.
 46. *Fisher M.E., Burford R.J.* // Phys. Rev. B. 1967. Vol. 156. No 2. P. 583.
 47. *Ishimaru A.* Wave Propagation and Scattering in Random Media: Volume II: Multiple Scattering, Turbulence, Rough Surfaces, and Remote Sensing. New York—San Francisco—London: Academic Press, 1978.
 48. *Golubkov G.V., Adamson S.O., Borchevskina O.P., Wang P.K., Dyakov Y.A., Efishov I.I., Karpov I.V., Kurdyayeva Y.A., Lukhovitskaya E.E., Olkhov O.A., Tepenitsina N.Y., Umanskii S.Y., Shagimuratov I.I., Shapovalov V.L., Yakimova G.A., Golubkov M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. P. 508. DOI: 10.1134/S1990793122030058.
 49. *Golyak I.I., Anfimov D.R., Vintaykin I.B., Golyak I.G., Drozdov M.C., Morozov A.N., Sveylichnyi C.I., Tabalin C.E., Timashova L.N., Fufurin I.L.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. Vol. 17. P. 320. DOI: 10.1134/S1990793123020264
-
-