

## ДИАГНОСТИКА КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

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

**С.Я. Уманский** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-6508-3797. Эл. почта: uan43@mail.ru

©2021 г. Поступила в редакцию 02.12.2020 г. Прошла рецензирование 18.12.2020 г. Принята к публикации 18.12.2020 г.

Впервые, по данным эксперимента по малоугловому рассеянию света средой  $\text{CO}_2$  восстановлена зависимость дисперсии плотности и длины корреляций критических флуктуаций плотности от температуры  $T$ . Установлено, что при критической плотности по мере приближения к критической температуре в интервале  $10^{-8} T_c < |T - T_c| < 10^{-4} T_c$ , где  $T_c$  — критическая температура, длина корреляций флуктуаций плотности падает на 20 %. Дисперсия плотности не демонстрирует степенной расходимости: оставаясь практически постоянной внутри областей  $T \geq T_c$  и  $T \leq T_c$ , при переходе через критическую точку дисперсия плотности претерпевает скачок на 25 % величины, который может быть связан с особенностями постановки эксперимента.

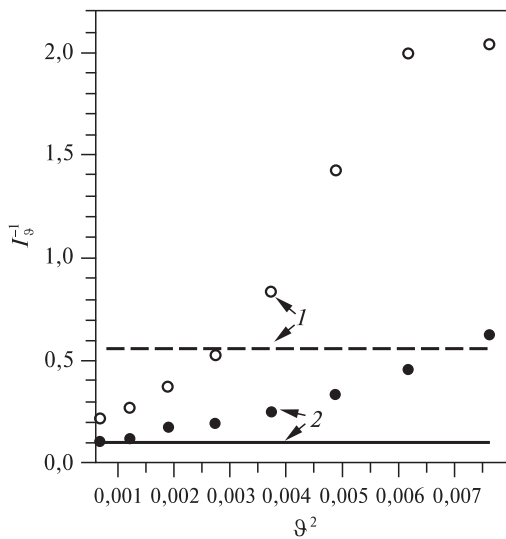
**Ключевые слова:** статистическая физика, критические явления, релеевское рассеяние света.

## ВВЕДЕНИЕ

Цель данной работы — показать, что совокупность приемов, использованных в работе [1] при изучении малоуглового рассеяния света критическим  $\text{CO}_2$  совместно с моделью рассеяния света [2], может быть положена в основу диагностики статистических особенностей околочитического состояния флюидов.

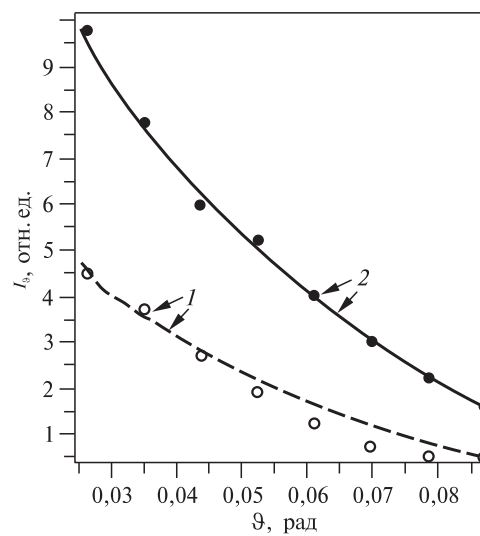
В [1] при критическом значении плотности  $\text{CO}_2$  в условиях квазистационарного изменения температуры среды  $T$  от сверхкритических ( $T > T_c$ , где  $T_c$  — критическая температура) до докритических ( $T < T_c$ ) значений были проведены измерения интенсивности света, рассеянного средой, в зависимости от угла рассеяния. Температурный параметр  $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$  менялся в интервале  $|\tau| < 10^{-4}$ ; в области  $|\tau| < 5 \cdot 10^{-5}$  наблюдалась критическая опалесценция. Локализация критической точки была оценена как  $|\tau| < 10^{-8}$ .

Классической теорией критической опалесценции в настоящее время считают теорию рассеяния Орнштейна—Цернике [3–5], работы которых представляют собой обобщение теории рассеяния Релея и Эйнштейна на критически опалесцирующие среды [6] (подробное описание работ [3] и [5] можно найти в [7] и [8]). Сравнение угловых распределений интенсивности



**Рис. 1.** Угловая зависимость обратной интенсивности рассеянного света:

1 — сверхкритическое состояние, температура  $T = 1,00008 T_c$  (○ — эксперимент, данные [1], пунктирная линия — распределение Орнштейна—Цернике); 2 — субкритическое состояние, температура  $T = 0,99998 T_c$  (● — эксперимент, данные [1], сплошная линия — распределение Орнштейна—Цернике).  $T_c$  — критическая температура. Для наглядности обратные распределения Орнштейна—Цернике совмещены с экспериментальными одним множителем



**Рис. 2.** Угловые распределения интенсивности рассеяния:

1 — сверхкритическое состояние, температура  $T = 1,00008 T_c$  (○ — эксперимент, данные [1], пунктирная линия — теория); 2 — субкритическое состояние, температура  $T = 0,99998 T_c$  (● — эксперимент, данные [1], сплошная линия — теория);  $T_c$  — критическая температура

рассеяния света околокритическим  $\text{CO}_2$ , полученных в [1], с распределениями Орнштейна—Цернике, современный вид которых приведен в [6], выполнено в [2] и представлено в данной статье на рис. 1. Хорошо видно их разительное отличие. Удовлетворительное описание данных [1] (см. рис. 2) было дано также в работе [2], где была использована модель рассеяния [9].

Метод расчета интенсивности критической опалесценции, использованный в [9], был предложен в [5] и реализован *ab initio* в работе [10]. В отличие от классических работ по критической опалесценции [3, 4], где рассеивающая среда предполагается сплошной (см. [6–8]), в работах [5] и [10] рассматривают молекулярное рассеяние света: каждая молекула представляет собой отдельный рассеиватель, так что результат рассеяния есть сумма вкладов от рассеяния на каждой молекуле среды. Интенсивность рассеяния вычисляют как среднее значение модуля вектора Пойнтинга.

При вычислении вектора Пойнтинга в [5] и [10] делают три основных допущения:

- полагают, что каждой молекулой среды падающий свет рассеивается однократно;
- разности фаз рассеянного света вычисляют в приближении геометрического пути;
- при усреднении в [5] используют коррелятор плотности в приближении сплошной среды (подробный вывод выражения для коррелятора есть в [8]), в [10] — равновесную многочастичную корреляционную функцию [7, 11].

Несмотря на разницу в деталях, окончательным результатом работ [5] и [10] стала формула рассеяния Орнштейна—Цернике [6].

Рассмотрим условия эксперимента [1]. Анализ спектра рассеянной компоненты света, проведенный в [1], показал, что в условиях [1] преобладающим является однократное рассеяние. Поэтому, как в [5] и [10], вычислять вектор Пойнтинга будем в приближении однократного рассеяния падающего света каждой молекулой среды.

В [1] в поле рассеянного света наблюдался спекл-шум [12], и это говорит о том, что околокритический  $\text{CO}_2$  обладает случайной оптической неоднородностью, сравнимой по характерному масштабу с длиной волны падающего света. Полагаем, что формирование этой неоднородности связано с откликом показателя преломления среды на критические флуктуации плотности, и вычисляем фазы рассеянного света в приближении оптического пути.

Замена геометрического пути на оптический была предложена в [9], и это придало модели [9] гибридные черты: рассеяние света рассматриваем как молекулярное, распространение — в приближении сплошной среды. Заметим, что такие же черты имеет и модель [5]: молекулярное рассеяние света, но приближение сплошной среды при вычислении коррелятора плотности.

И, наконец, при усреднении вектора Пойнтинга используем процедуру [2], основанную на том, что в околокритическом  $\text{CO}_2$  существует отчетливая иерархия характерных времен динамических процессов [9]. Это поможет нам разделить усреднение по положениям и ориентациям частиц и усреднение по флуктуациям плотности, а также выполнить последнее в технике разложений по кумулянтам [13], которую часто используют в теории уширения молекулярных спектров [14]. Для коррелятора плотности используем гауссову модель [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сейчас мы коротко изложим математическое содержание работ [2] и [9] и покажем, что в [2] достигнуто хорошее совпадение между теорией и экспериментальными данными [1]. Затем по данным [1] определим зависимость дисперсии плотности и корреляционной длины критических флуктуаций плотности  $\text{CO}_2$  от температуры, чем проведем, по-видимому впервые, прямую диагностику статистических особенностей флюида при прохождении им критической точки.

### Вычисление углового распределения рассеянного света

На рис. 1 представлены результаты Guinier-анализа [16] данных [1], проведенного в [2], где отложены обратные значения для угловых распределений интенсивности рассеяния из [1] в зависимости от квадрата угла рассеяния  $\vartheta$ . Там, где данные [1] соответствуют формуле рассеяния Орнштейна—Цернике, на графике будет линейный участок. Для сравнения приведены обратные распределения Орнштейна—Цернике, соответствующие условиям [1]: углы рассеяния не превышают  $6^\circ$ , длина волны падающего света  $\lambda = 633$  нм, для  $\tau = -1,97 \cdot 10^{-5}$  длина парных корреляций  $\zeta_0 = 0,07$  нм, для  $\tau = 7,9 \cdot 10^{-5}$   $\zeta_0 = 0,15$  нм [17]. Из-за большой разницы между  $\zeta_0$  и  $\lambda$  распределения Орнштейна—Цернике теряют зависимость от угла рассеяния.

Мы видим, что экспериментальные угловые распределения из [1], отмеченные на рис. 1 символами  $\circ$  и  $\bullet$ , кардинально отличаются от распределений Орнштейна—Цернике, изображенных сплошной и пунктирной прямыми.

Целью работы [2] было адекватное описание экспериментальных распределений [1]; для этого была использована модель рассеяния из [9].

В [9], вычисляя интенсивность рассеяния, мы исходим из вектора Пойнтинга  $\frac{c[\mathbf{E}\mathbf{H}]}{4\pi}$ , где  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  — напряженность электрического и магнитного полей рассеянного света. Как это сделано в [5] и [10], за искомую интенсивность рассеяния примем модуль вектора Пойнтинга, равный  $\frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2}{8\pi}$ , усредненный по времени наблюдения.

На рис. 3 приведена схема эксперимента [1], повторяющая рисунок из статьи [2]. Лазерное излучение с длиной волны  $\lambda = 633$  нм, линейно поляризованное вдоль оси  $Oz$ , проходит через кювету 1 вдоль оси  $Oy$ , рассеивается в направлении, определяемом вектором

$$e = (\cos\varphi \sin\vartheta, \cos\vartheta, \sin\varphi \sin\vartheta),$$

где  $\varphi$  и  $\vartheta$  — азимутальный и полярный углы рассеяния, и регистрируется линейным ПЗС-фотоприемником 4 в плоскости  $\alpha$  в точке 5. Расстояние  $Y_0$  (50 см) до плоскости  $\alpha$  много больше длины кюветы  $L$  (1 см). Нерассеянная компонента падающего излучения блокируется на выходе из кюветы непрозрачным экраном 3 с диаметром, равным диаметру лазерного пучка 2. Экран и стенки кюветы ограничивают полярный угол рассеяния  $\vartheta$ :  $\pi/120 \leq \vartheta \leq \pi/36$ . Таким образом, областью рассеяния падающего излучения является цилиндр длиной  $L$  и радиусом  $L \cdot \tan\vartheta_1$ , где  $\vartheta_1 = \pi/120$  — наименьший из углов рассеяния.

Предполагаем, что падающее излучение однократно рассеивается каждой молекулой из области рассеяния. В силу принципа суперпозиции

$$\mathbf{E} = \sum_{n=1}^N \mathbf{E}_n, \quad \mathbf{H} = \sum_{n=1}^N \mathbf{H}_n$$

— суммы напряженностей электрического и магнитного полей света, рассеянного в точку наблюдения каждой из  $N$  молекул среды, попавших в освещенную область. Заметим, что в условиях эксперимента [1]  $\lambda \ll L \ll Y_0$ , так что в плоскости наблюдения  $\alpha$  результатом каждого акта

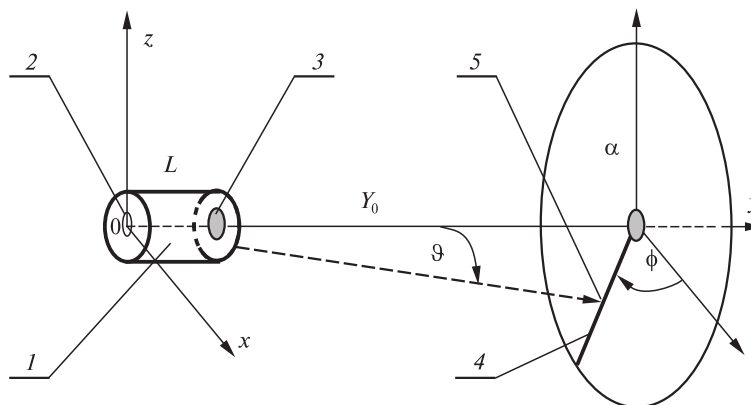


Рис. 3. Схема эксперимента [1]:

1 — кювета с  $\text{CO}_2$ ; 2 — след лазерного пучка на входном торце кюветы; 3 — блокирующий экран; 4 — линейный ПЗС-фотоприемник; 5 — точка измерения

рассеяния будет плоская волна. Тогда для искомой интенсивности рассеяния получим [18]:

$$I_{\vartheta} = \frac{c}{4\pi} \cdot \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \overline{E_n E_m^*}. \quad (1)$$

Горизонтальной чертой обозначено усреднение по времени наблюдения  $t$ .

Подробный анализ уравнения (1) в случае, когда рассеивателем является каждая (неполярная) молекула  $\text{CO}_2$ , проведен в [9]. Там же был оценен диагональный вклад в интенсивность рассеяния ( $m = n$ ) и было показано, что он слишком мал для того, чтобы быть визуально наблюдаемой величиной. Поэтому за критическую опалесценцию (визуально наблюдаемое явление) могут отвечать только недиагональные члены (1) (см. также [10]):

$$I_{\vartheta} = I \cdot \frac{(2\pi\bar{\eta})^4 \cos^2 \vartheta}{\lambda^4 Y_0^2} \sum_n^N \sum_{m \neq n}^N \overline{S_{nm}}, \quad (2)$$

где  $I$  — интенсивность падающего света,  $\bar{\eta}$  — показатель преломления среды, отвечающий средней плотности флюида  $\bar{\eta}$ ;

$$S_{nm} = ([\alpha_n e][\alpha_m e]) \exp(-i(\delta_m - \delta_n)), \quad (3)$$

где  $\delta_p$  ( $p = m$  или  $p = n$ ) — фазы напряженности  $E_p$  для света, рассеянного некоторой молекулой  $p$  в точку наблюдения. Каждый вектор  $\alpha_p = (\alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz})$  составлен из компонент тензора поляризуемости  $\alpha_{ik}$  (неполярной) молекулы  $\text{CO}_2$  в лабораторной системе координат.

Приступим к вычислению фаз рассеянного света. Пусть рассеивающая молекула с номером  $n$  находится в точке с координатами  $(X, Y, Z)$ . Обозначим через  $l$  линию распространения света до и после рассеяния в точке  $(X, Y, Z)$ . Так как до и после акта рассеяния свет распространяется в среде с переменным значением показателя преломления  $\eta$ , то сдвиг фазы  $\delta_p$  в (3) будет равен

$$\delta_p = \frac{2\pi}{\lambda} \int_l \eta_l dl, \quad (4)$$

где  $\eta_l$  — распределение локального значения показателя преломления вдоль линии  $l$ .

В [9] было показано, что в критическом  $\text{CO}_2$  отклик показателя преломления на флуктуацию плотности, который определяется формулой Лоренц—Лорентца, невелик: он пропорционален величине  $\alpha\bar{\eta}$  ( $\alpha$  — средняя поляризуемость молекулы  $\text{CO}_2$ ), которая в критическом состоянии равна  $\alpha\bar{\eta} = 0,017$ . Отсюда следует, что отклик показателя преломления на относительную флуктуацию плотности  $\xi$  мы можем считать линейным:

$$\eta \approx \bar{\eta} + 2\pi\alpha\bar{\eta}\xi, \quad (5)$$

а линию распространения света  $l$  рассматривать как ломаную прямую с точкой перелома  $(X, Y, Z)$ . Объединяем (4) и (5), вспоминаем, что в условиях эксперимента [1]  $0,026 < \tan\vartheta < 0,087$ , а  $\alpha\bar{\eta} \approx 0,02$ , разлагаем полученное выражение в ряд Тейлора до второго порядка и получим [2]: в (3) разность фаз света, рассеянного молекулами с номерами  $n$  и  $m$ , будет равна

$$\delta_n - \delta_m = \frac{\pi \tan^2 \vartheta}{\lambda} (Y' - Y) + \frac{4\pi^2 \alpha \bar{n}}{\lambda} \int_0^L (\xi_y - \xi'_y) dy, \quad (6)$$

где  $\xi_y$  и  $\xi'_y$  — распределение локальных флуктуаций плотности вдоль линий распространения света, проходящих через точки рассеяния  $(X, Y, Z)$  и  $(X', Y', Z')$ ,  $L$  — длина области рассеяния вдоль оси  $Oy$ . Индексы  $y$  и  $y'$  обозначают  $y$ -координаты точек линий рассеяния.

Подставляем (6) в (3):

$$S_{nm} = ([\alpha_n e][\alpha_m e]) \cdot \exp \left\{ i \cdot \left( \frac{\pi \tan^2 \vartheta}{\lambda} (Y' - Y) + \frac{4\pi^2 \alpha \bar{n}}{\lambda} \int_0^L (\xi_y - \xi'_y) dy \right) \right\}. \quad (7)$$

Чтобы вычислить интенсивность рассеяния (2), осталось усреднить (7) по времени наблюдения  $t$ . Процедура усреднения, исходящая из иерархии характерных времен корреляции динамических процессов в критическом  $CO_2$ , разработана в [2].

Вспоминаем, что систему можно считать эргодической, если рассматривать протекающие в ней процессы в масштабе времени  $\delta t > t_c$ , где  $t_c$  — наибольшее из времен корреляции, и полагать  $t_c/t \rightarrow 0$  [19]. В уравнении (7) от времени зависят в первую очередь координаты рассеивающих частиц  $Y$  и  $Y'$ ; в околокритическом  $CO_2$  время их корреляции  $t_0 \sim 10^{-12}$  с [9], где  $t_0$  — характерное время межмолекулярных столкновений. От времени зависят также углы ориентации рассеивающих молекул как симметричных волчков, которые появятся в (7) при пересчете координат векторов  $\alpha_n$  и  $\alpha_m$  из лабораторной системы координат в систему координат, связанную с молекулой [9]. Характерное время корреляции в ориентациях пары молекул также  $\sim t_0$ . Наибольшим из времен корреляции в критическом  $CO_2$  является время корреляции флуктуаций плотности, которое на основе данных [20] оценено в [21] как  $t_c \sim 10^{-8}$  с; время наблюдения в [1]  $t \sim 10^{-2}$  с. Чтобы перейти в (7) от усреднения по времени к усреднению по ансамблю, осталось выбрать  $t_c$  как физически бесконечно малое.

Займемся построением ансамбля [2]. Большая разница во временах  $t_0$  и  $t_c$  позволяет нам рассматривать положения и ориентации молекул как случайные величины, статистически независимые по отношению к флуктуациям плотности. Выбрав  $t_c$  как бесконечно малое, можно предполагать ориентации и положения молекул равномерно распределенными случайными величинами. Усреднение (7) по флуктуациям плотности проводим в технике разложения по кумулянтам [13, 14]. Тогда получим [2]:

$$\frac{I_\vartheta}{I} = \frac{(2\pi)^4 (\alpha \bar{n})^2}{\lambda^4 Y_0^2} \iint_{X^2 + Z^2 \leq (L \tan \vartheta_1)^2} dXdZ \iint_{(X')^2 + (Z')^2 \leq (L \tan \vartheta_1)^2} dXdZ' \int_0^L dY \int_Y^L S dY', \quad (8)$$

где

$$S = \cos \left( \frac{\pi \tan^2 \vartheta}{\lambda} (Y' - Y) \right) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{4\pi^2 \alpha \bar{n}}{\lambda} \right)^2 \int_0^L dy \int_0^y \langle \langle \xi_y, \xi'_y \rangle \rangle dy' \right], \quad (9)$$

а

$$\langle \langle \xi_y, \xi'_y \rangle \rangle = \langle \xi_y \cdot \xi_{y'} \rangle + \langle \xi'_y \cdot \xi'_{y'} \rangle - \langle \xi'_y \cdot \xi_y \rangle - \langle \xi_y \cdot \xi'_{y'} \rangle = \quad (10)$$

кумулянтное среднее [14], составленное из корреляционных функций флуктуаций плотности, которые будем моделировать гауссианом:

$$\langle \xi_A \cdot \xi_B \rangle = \langle \xi \rangle^2 \exp\left(-\frac{R^2}{\ell^2}\right),$$

где  $A$  и  $B$  — точки, в которых берутся флуктуации плотности,  $R$  — расстояние между ними,  $\ell$  — длина корреляции флуктуаций плотности. После двукратного интегрирования кумулянта (10), в (9) мы воспользуемся асимптотикой полученного интеграла, полагая отношение  $\kappa$ , равное

$$\kappa = \ell/L \ll 1.$$

Это делает угловое распределение интенсивности рассеяния (8) мало чувствительным к функциональному виду корреляционной функции  $\langle \xi_A \cdot \xi_B \rangle$ .

Проведя в (8) интегрирование, процедура которого подробно описана в [14], получим:

$$\begin{aligned} I_{\vartheta}(\kappa, \langle \xi^2 \rangle) &= I \cdot \frac{8\pi^6 (\alpha\bar{n})^2 L^6 \tan^2 \vartheta_1}{\lambda^4 Y_0^2} \cdot \kappa^3 \exp(-\Lambda \langle \xi^2 \rangle \kappa) \times \\ &\times \left( \text{Ci}\left(\frac{2\pi L}{\lambda} \cdot \tan^2 \vartheta\right) - \text{Ci}\left(\frac{2\pi \kappa L}{\lambda} \cdot \tan^2 \vartheta\right) \right) \times \\ &\times \left( \text{Ei}_1\left(\Lambda \langle \xi^2 \rangle \kappa \exp\left(-\frac{\tan^2 \vartheta_1}{\kappa^2}\right)\right) - \text{Ei}_1(\Lambda \langle \xi^2 \rangle \kappa) \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\text{Ei}_1(z)$  — интегральная показательная функция,  $\text{Ci}(z)$  — интегральный косинус [22]

$$\Lambda = \frac{8\pi^{9/2} (\alpha\bar{n})^2 L^2}{\lambda^2}.$$

В условиях эксперимента [1]  $\vartheta_1 = \pi/120$ ,  $L = 10^{-2}$  м,  $Y_0 = 5 \cdot 10^{-1}$  м,  $\lambda = 633$  нм,  $\alpha\bar{n} = 0,017$ ,  $\Lambda = 1,99 \cdot 10^8$ . Свободными параметрами остаются дисперсия плотности  $\langle \xi^2 \rangle$  и длина корреляций флуктуаций плотности  $\ell$ . Условия применимости (11) следующие:

$$10^{-6} \ll \langle \xi^2 \rangle < 10^{-2}, \quad 5 \cdot 10^{-7} < \ell < 5 \cdot 10^{-5}. \quad (12)$$

### Сравнение с экспериментом

В [1] приведены два угловых распределения интенсивности света, рассеянного околокритическим  $\text{CO}_2$ : одно для сверхкритического — с индексом (+), другое для субкритического — с индексом (−) — состояния. Сравнением с экспериментальными данными [1] в [2] для них были установлены следующие значения, принадлежащие области (12):

$$\begin{aligned} \ell^- &= 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}; \quad \langle \xi^2 \rangle^- = 2,6 \cdot 10^{-4}; \\ \ell^+ &= 11,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}; \quad \langle \xi^2 \rangle^+ = 2,1 \cdot 10^{-4}, \end{aligned} \quad (13)$$

которые ниже обозначим как  $\ell^{\pm}$ ,  $\langle \xi^2 \rangle^{\pm}$ .

Процедура сравнения следующая. Мы совмещаем экспериментальные и теоретические кривые для минимального и максимального углов рассеяния  $\vartheta_1 = \pi/120$  и  $\vartheta_1 = \pi/36$  и подбором добиваемся, чтобы отношение интегральных интенсивностей рассеяния в область наблюдения  $I_{\Sigma}^{\pm}$

$$I_{\Sigma}^{\pm} \sim \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} I_{\vartheta} \left( \ell^{\pm}, \langle \xi^2 \rangle^{\pm} \right) \sin \vartheta \, d\vartheta$$

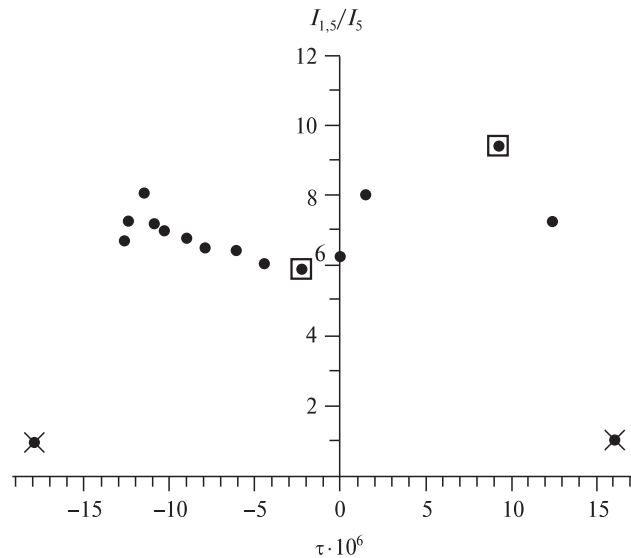
было как можно ближе к своему экспериментальному значению, равному 0,35 (наилучшее теоретическое значение равно 0,42).

На рис. 2 представлены полученные для значений (13) распределения интенсивности (11) вместе с соответствующими экспериментальными распределениями. Поскольку распределения интенсивности в [1] приведены в относительных единицах, они были одним множителем совмещены с теоретическими кривыми.

Видим, что соответствие между предлагаемой теорией и данными [1] можно считать удовлетворительным. Верифицировав таким образом теоретический подход, приступим к диагностике состояния флюида  $\text{CO}_2$  при прохождении им критической точки.

#### Диагностика: вычисления

На рис. 4 и рис. 5 представлены результаты измерений [1]. На рисунках сохранены обозначения из [1], но использованы не логарифмические, а линейные координаты. Данные приведены в зависимости от температуры, представленной величиной температурного параметра  $\tau$ . Квадратами отмечены точки, соответствующие распределениям, приведенным на рис. 2. Для этих состояний мы уже знаем длины корреляций и дисперсии плотности  $\ell^{\pm}$  и  $\langle \xi^2 \rangle^{\pm}$  (13).



**Рис. 4.** По данным [1]. Температурная зависимость отношения интенсивности рассеяния на угол  $1,5^\circ$  к интенсивности рассеяния на угол  $5^\circ$ ;  $\tau = (T - T_c)/T_c$ ; квадратами отмечены значения для распределений, приведенных на рис. 1

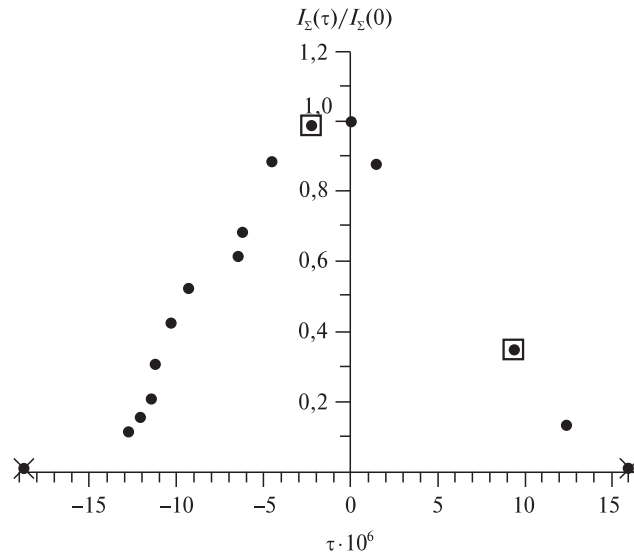


Рис. 5. По данным [1]. Температурная зависимость нормированной интегральной интенсивности рассеяния;  $\tau = (T - T_c)/T_c$ . Квадратами отмечены значения для распределений, приведенных на рис. 1

Рис. 4 показывает отношение интенсивности рассеяния  $I_{1,5}$  на угол в  $1,5^\circ$  ( $\pi/120$ ) к интенсивности рассеяния  $I_5$  на  $5^\circ$  ( $\pi/36$ ) для каждого зарегистрированного распределения интенсивностей. На рис. 5 для тех же температур представлена величина, пропорциональная полной интенсивности рассеяния в область наблюдения

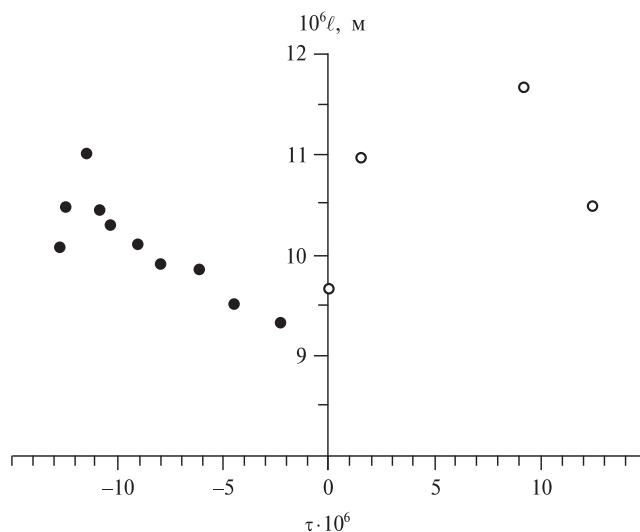
$$I_\Sigma(\tau) \sim \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} I_\vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta,$$

отнесенная к своему критическому значению, которое обозначено как  $I_\Sigma(0)$ . Мы видим, что численно решая систему

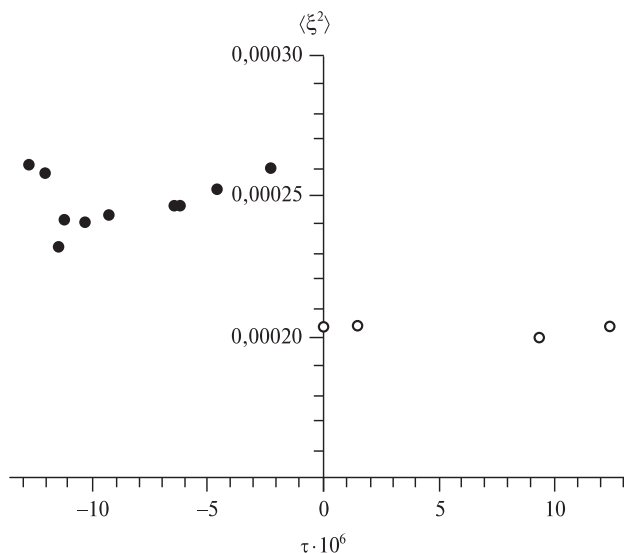
$$\begin{cases} \frac{I_{\vartheta_1}(\ell, \langle \xi^2 \rangle)}{I_{\vartheta_2}(\ell, \langle \xi^2 \rangle)} = \frac{I_{1,5}}{I_5} \\ \frac{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} I_\vartheta(\ell, \langle \xi^2 \rangle) \sin \vartheta \, d\vartheta}{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} I_\vartheta(\ell^\pm, \langle \xi^2 \rangle^\pm) \sin \vartheta \, d\vartheta} = \frac{I_\Sigma(\tau)}{I_\Sigma(0)} \cdot \left( \frac{I_\Sigma^\pm(\tau)}{I_\Sigma(0)} \right)^{-1}, \end{cases}$$

где слева стоят величины, вычисленные с помощью (11), а справа — данные [1], мы найдем значения  $\ell$  и  $\langle \xi^2 \rangle$  для каждого значения  $\tau$ , указанного на рис. 4 и 5. Отметим, что для крайних точек, отмеченных на рис. 4 и 5 косыми крестами, длина корреляции флуктуаций плотности  $\ell$  превосходит верхнюю границу (13), так что далее эти точки рассматриваться не будут.

Заметим, что в области  $\ell \sim 2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$  зависимость отношения  $\frac{I_{\vartheta_1}(\ell, \langle \xi^2 \rangle)}{I_{\vartheta_2}(\ell, \langle \xi^2 \rangle)}$  от длины корреляции  $\ell$  практически линейна, так что это отношение должно достаточно точно «отслеживать» изменение значения  $\ell$  при приближении состояния флюида к критическому. Результаты представлены на рис. 6 и рис. 7.



**Рис. 6.** Температурная зависимость корреляционной длины флуктуаций плотности  $\tau = (T - T_c)/T_c$ ; восстановлено по данным [1]:  
 ○ — сверхкритические состояния ( $T > T_c$ ), ● — субкритические состояния ( $T < T_c$ ).



**Рис. 7.** Температурная зависимость дисперсии плотности  $\tau = (T - T_c)/T_c$ ; восстановлено по данным [1]:  
 ○ — сверхкритические состояния ( $T > T_c$ ), ● — субкритические состояния ( $T < T_c$ ).

### Диагностика: результаты и обсуждение

Рассмотрим полученные результаты. На рис. 6 мы видим, что вне области температур  $10^{-8} < |\tau| < 10^{-4}$  по мере приближения к критической точке  $\ell$  демонстрирует быстрый рост. Внутри же этой области по направлению к критической точке  $\ell$  падает примерно на 20 %. На рис. 7 видно, что дисперсия плотности  $\langle \xi^2 \rangle$ , оставаясь практически постоянной в каждой из областей  $T > T_c$  и  $T < T_c$ , претерпевает при переходе через критическую точку скачок на 25 % величины. В критической точке  $\ell \approx 10^{-5}$  м,  $\langle \xi^2 \rangle \approx 2 \cdot 10^{-4}$ , что соответствует относительным флуктуациям плотности  $\sim 1$  %.

Обсудим полученные результаты. Напомним, что  $\ell$  — это длина корреляции флуктуаций плотности; в отличие от длины парных корреляций [3, 7]; термодинамическая теория критического состояния (например, [17]) не устанавливает поведения этой величины при приближении к критической точке. Единственная работа, где эта величина вообще рассматривается — это [5]. Краткое содержание последовавшей за публикацией [5] дискуссии можно посмотреть в [8], там же (а также в [10]) даны ссылки на оригинальные работы.

Поэтому интересным представляется сравнить полученный нами результат с оценками величины корреляционного радиуса, проведенными в [1] в рамках капельной модели с нормальным распределением радиусов капель и одинаковым значением их плотности. По приведенным в [1] данным средний радиус капли в критическом состоянии составлял  $r \sim 4 \cdot 10^{-6}$  м, а его поведение в интервале  $|\tau| < 10^{-4}$  в целом соответствовало представленному на рис. 6.

Поэтому мы можем надеяться на то, что на рис. 6 с большой вероятностью представлена достоверная информация о температурной зависимости длины корреляции критических флуктуаций.

Рассмотрим теперь рис. 7. «Ступеньку» между субкритическими и сверхкритическими значениями дисперсии плотности  $\langle \xi^2 \rangle$  можно объяснить следующим. По условиям эксперимента [1] при сверхкритических температурах ( $\tau > 0$ ) плотность  $\text{CO}_2$  равна критической. Переход через критическую точку происходит при остывании флюида, в области наблюдения формируется мениск, и зона рассеяния лежит ниже мениска. Поэтому ее плотность несколько больше критической.

Представленная на рис. 7 зависимость дисперсии плотности от температуры не демонстрирует критической расходимости степенного вида  $\langle \xi^2 \rangle \sim |\tau|^{-\gamma}$ , где (в зависимости от подхода)  $\gamma = 1$  или  $\gamma = 1,64$  [17]. Это говорит о том, что в условиях эксперимента [1] в области температур  $10^{-8} < |\tau| < 10^{-4}$  к описанию критических флуктуаций  $\text{CO}_2$  не применим традиционный термодинамический подход [23], в рамках которого причиной развития критических флуктуаций считают неограниченный рост изотермической сжимаемости среды. Развитие альтернативных подходов к описанию развития критических флуктуаций требует дальнейшего теоретического анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали, что совокупность приемов, использованных в работе [1] при изучении малоуглового рассеяния света критическим  $\text{CO}_2$ , совместно с моделью рассеяния света [2], могут быть положены в основу диагностики статистических особенностей критического состояния флюидов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания, государственный регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалова А.М., Баграташвили В.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. № 3. С. 30.
2. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. // Chem. Phys. 2020. Vol. 536. P. 110795.
3. Ornstein L.S., Zernike F. Proceedings of the Academy of Sciences. Amsterdam. 1914. Vol. 17. P. 793.
4. Ornstein L.S., Zernike F. // Phys. ZS. 1918. V. 19. P. 134.
5. Ornstein L.S., Zernike F. // Phys. ZS. 1926. V. 27. P. 761.
6. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит. 2003.
7. Квасников И.А. Теория равновесных систем. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2. М.: Елиториал УРСС, 2010.
8. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М., Л.: Гос. Изд-во технико-теоретической литературы, 1951.
9. Чайкина Ю.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 4. С. 48.
10. Давыдов А.С. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 263.
11. Croxton C.A. Liquid State Physics: A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge. University Press, 1974.
12. Francon M. Laser speckle and applications in optics. New York: Academic Press, 1979.
13. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высшая школа. 1990
14. Oxtoby D.W. // Adv. Chem. Phys. 1979. Vol. 40. P. 1.
15. Ishimaru A. Wave propagation and scattering in random media: Volume II: Multiple scattering, turbulence, rough surfaces, and remote sensing. New York: Academic Press, 1978.
16. Thomas J.E., Schmidt P.W. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 2506.
17. Behnejad H., Sengers J.V., Anisimov M.A. In Applied Thermodynamics of Fluids. Ed. by A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers and C.J. Peters. International Union of Pure and Applied Chemistry.: Published by the Royal Society of Chemistry. 2010.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Гос. Изд-во физико-математической литературы, 1960.
19. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем. М.: УРСС. 2003.
20. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Попов В.К. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 4. С. 32.
21. Чайкина Ю.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 1. С. 19.
22. Handbook of Mathematical Functions. Ed. by M. Abramowitz, I.A. Stegun. New York: Dover Publications. 1965.
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука. 1976.

---

---

## DIAGNOSTICS OF THE CRITICAL STATE OF CARBON DIOXIDE

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

**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

---

---

For the first time, the temperature dependence of the density variance and the correlation length of critical density fluctuations is determined from the experimental data on small-angle light scattering by critical CO<sub>2</sub>. It is found that at critical density of CO<sub>2</sub> in the temperature range  $10^{-8} T_c < |T - T_c| < 10^{-4} T_c$  (where  $T_c$  is the critical temperature) the correlation length of density fluctuations decreases by 20 % as the critical point is approached. The value of density variance shows no power-law-type divergence: it remains practically constant in the temperature ranges  $T > T_c$  and  $T < T_c$ , but undergoes a 25 % stepwise change when passing through the critical point, likely due to the peculiarities of the experiment setting up.

**Key words:** statistical physics, critical phenomena, Rayleigh light scattering.

---

### ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the State Assignment, state registration number AAAA-A19-119012890064-7.

### REFERENCES

1. *Zimnyakov D.A., Sviridov A. P., Konovalova A. M., Bagratashvili V.N.* // *Sverkhkrit. Fluidy* Teor. Prakt. 2008. No 3. P. 30.
2. *Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya.* // *Chem. Phys.* 2020. Vol. 536. P. 110795.
3. *Ornstein L.S., Zernike F.* Proc. Sec. Sci. Kon. Amsterdam: Acad. Wetensch. 1914. Vol. 17. P. 793.
4. *Ornstein L.S., Zernike F.* // *Phys. ZS.* 1918. Vol. 19. P. 134.
5. *Ornstein L.S., Zernike F.* // *Phys. ZS.* 1926. Vol. 27. P. 761.
6. *Ivanov D.Yu.* Critical Behavior of Non-Ideal Systems. New York: Wiley. 2008.
7. *Kvasnikov I.A.* Thermodynamics and statistical physics. Theory of equilibrium systems. Vol. 2. Moscow: URSS, 2010.
8. *Volkenstein M.B.* Molecular Optics. Moscow. Leningrad. State publishing house of technical and theoretical literature, 1951. [in Russian].
9. *Chaikina Yu.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 12. P. 1182.
10. *Davydov A.S.* // *JETP.* 1940. Vol. 10. P. 263.
11. *Croxton C.A.* Liquid state physics: A statistical mechanical introduction. Cambridge: University Press, 1974.
12. *Francon M.* Laser speckle and applications in optics. New York: Academic Press. 1979.
13. *Van Kampen N.G.* Stochastic processes in physics and chemistry. Amsterdam: North Holland, 1981.
14. *Oxtoby D.W.* // *Adv. Chem. Phys.* 1979. Vol. 40. P. 1.
15. *Ishimaru A.* Wave propagation and scattering in random media. Vol. II: Multiple scattering, turbulence, rough surfaces, and remote sensing. New York: Academic Press, 1978.
16. *Thomas J.E., Schmidt P.W.* // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39. P. 2506.
17. *Behnejad H., Sengers J.V., Anisimov M.A.* In Applied Thermodynamics of Fluids. Ed. by A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers, C.J. Peters. International Union of Pure and Applied Chemistry 2010. Published by the Royal Society of Chemistry.
18. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* The classical theory of fields. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1975.
19. *Kvasnikov I.A.* Thermodynamics and statistical physics, theory of non equilibrium systems. Moscow: URSS, 2003.
20. *Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Morozov V.B., Popov V.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 4. P. 1245.
21. *Chaikina Yu.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. P. 1039.
22. Handbook of Mathematical Functions. Ed. by M. Abramowitz, I.A. Stegun. New York. Dover Publications, 1965.
23. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics 3rd Edition: Part 1. Oxford. Butterworth-Heinemann. 2013.