

ОДЕСЬКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРУ  
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Ім. І.І.Мечникова

На правах рукопису

ФІСЕНКО АНАТОЛІЙ ІВАНОВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛУКТУАЦІЙ В РІДИНАХ І РОЗЧИНАХ  
В ОКОЛІ КРИТИЧНИХ ТОЧОК РІЗНИХ ТИПІВ

Спеціальність 01.04.14 - Теплофізика та молекулярна фізика

А в т о р е ф е а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Одеса - 1993

AB 28. 125

Роботу виконано на кафедрі теоретичної фізики  
Одеського державного університету Ім. І. І. Мечникова

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,  
професор Маломуж М. П.

Офіційні опоненти:

доктор фіз.-мат. наук, професор Булавін Л. А.  
доктор фіз.-мат. наук, доцент Швець В. Т.

Провідна організація: Інститут фізики конденсованого стану  
ЛННБ України

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00802696 (V)

Захист дисертації відбудеться "22" лютого 1993 р.  
о "14" годині на засіданні Спеціалізованої ради, шифр  
Д. 068.24.03 з фізико-математичних наук (фізика)  
в Одеському державному університеті Ім. І. І. Мечникова  
(270057, м. Одеса, вул. Щепкіна, 14, Велика фізична  
аудиторія). З дисертацією можна ознайомитися у науковій  
бібліотеці ОДУ

Автореферат розіслано "21" вересня 1993 р.

Вчений секретар Спеціалізованої ради  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент

Маргадук С. В.

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Критичні явища продовжують залишатися цікавою галуззю теоретичних і експериментальних досліджень. Вивчаються та уточнюються все більш тонші деталі поведінки термодинамічних і кінетичних величин, досліджуються особливості флуктуації поблизу критичних точок різних типів.

Особливо цікаві результати за останні роки одержані при експериментальному дослідженні подвійних критичних точок бінарних розчинів. Було показано, що критичні індекси не стали, а змінюються від їх значень в ізольованій критичній точці до приблизно подвоєних. Більш того, було виказано припущення, що поблизу ПКГ ряд експериментів краще описується не флуктуаційною теорією, а модифікованою теорією Ландау.

Зростання точності експериментальних вимірювань дозволило ретельно дослідити зміну положення КМБ, форму центральної компоненти і КМБ, опізнати малі поправки до основних критичних індексів.

Деякі розходження між теоретичними та експериментальними даними потребують як подальшого удосконалення експерименту, так і врахування більш високих поправок у теоретичних методах. Слід відзначити, що в ренормальзованому підході та теорії зв'язаних мод ці розрахунки дуже громіздкі і стосуються обчислення багатьох проміжних величин, які безпосередньо не вимірюються у експериментах. Тому і тут уявляється необхідним розвиток більш простих і адекватних суті проблеми методів. В першу чергу, мова йде про визначення просторової дисперсії та температурної залежності ширинних функцій спектральних інтенсивностей кореляторів параметра порядку та відповідних їм кінетичних коефіцієнтів.

Об'єктом активного дослідження продовжують залишатися багатокомпонентні розчини. За останні роки були виявлені та досліджені критичні точки різних типів, зокрема подвійні та потрійні критичні точки, трикритичні точки та інші. На жаль, в існуючих методах теоретичного опису флуктуацій у розчинах використовується повний набір флуктуючих величин, у той час як у однокомпонентній системі сильно флюктує тільки одна величина - параметр порядку. Такий стан речей суперечить принципу ізоморфізму критичних флуктуацій і потребує подальшого вивчення. Існує також нагальна необхідність вказати на припустимий експериментальний параметр порядку.

Для опису форми спектрів використовують ті чи інші феноменологічні теорії, при цьому зачасто за межами їх застосування. Це гостро ставить питання про розробку методів визначення областей придатності феноменологічних теорій.

Мета та завдання роботи.

- розвиток загального і разом з тим адекватного суті проблеми методу дослідження спектральних характеристик кореляторів величин, котрі флюктують, та інетичних характеристик кореляторів, що їм відповідають. Основою, яка відповідає цій меті, можуть служити спектральні співвідношення класичної теорії моментів, які пов'язують параметри спектрів з частотними моментами. Найважливішою властивістю є те, що з підвищенням номера момента його величина в значній мірі визначається високочастотними модами системи, нечутливими до критичної точки.

- формулювання теорії критичних явид у багатокомпонентних розчинах в дусі підходу Ландау, коли усі істотні особливості поведінки системи визначаються однією м'якою модою (параметром порядку). Дослідження структури головних сингулярних внесків у сприйнятливості системи та інші термодинамічні характеристики.

- дослідження особливостей температурної залежності та просторової дисперсії коефіцієнтів тепло- і температуропроводності, коефіцієнтів взаємної дифузії, співвідношення Ландау-Плачека і компонент Ман, ельштамма-Врїллоена в однокомпонентних рідинах та розчинах поблизу критичної точки, а також вивчення впливу гравітаційного поля на спектр критичної опалесценції поблизу  $T_c$ .

- аналіз флуктуацій поблизу подвійних критичних точок бінарних розчинів: визначення меж застосування теорії середнього поля і флуктуаційної (критерій Гінзбурга), вивчення рівняння стану та особливостей поведінки термодинамічних та динамічних величин поблизу ПКТ, а також деталей поведінки спектрів поляризованого розсіювання світла.

- дослідження за допомогою нерівностей Чебишева-Маркова з класичної теорії моментів меж придатності феноменологічних теорій теплеетричної і магнітної релаксації, молекулярного розсіювання світла. Розробка методів визначення температури випромінювання полум'я та металів на основі вимірювань їх випромінювальної здібності, оцінка похибки методу.

Наукова новизна та практична цінність. Запропоновано новий метод дослідження півширин спектральних функцій кореляторів сильнофлукутуючих величин та кінетичних коефіцієнтів, що їм відповідають. Одержано явні вирази для кінетичних коефіцієнтів тепло- та температуропровідності, швидкості та коефіцієнта затухання гіперзвуку, узагальнено співвідношення Ландау-Плачека, пригожі як у гідродинамічній, так і в флутуаційній областях. Встановлено межі придатності феноменологічних теорій діелектричної та магнітної релаксації, молекулярного розсіювання світла. Розвинуто канонічний формалізм опису критичних явищ у багатоконпонентних розчинах, який опирається на ідеї теорії катастроф. Тим самим теорія критичних явищ у розчинах набуває вигляду, ізоморфного теорії критичних явищ у однокомпонентних системах. Запропоновано алгоритм коректного вибору параметра порядку. Гібсовське визначення критичних фаз сформульовано в більш зручній алгебраїчній формі. З'ясовані температурна залежність та просторова дисперсія коефіцієнтів взаємної дифузії, а також структура спектру поляризованої складової молекулярного розсіювання світла у багатоконпонентних розчинах. Вивчено вплив гравітаційного поля на спектр критичної опалесценції в прістих рідинах і розчинах в околі критичної точки рідина-пара. Досліджено кросовер ефективних критичних індексів радіуса кореляції, сприйнятливості системи, стисливості, теплоємності і кривої співіснування поблизу ПКТ.

Автор захищає:

- метод дослідження півширин спектральних функцій кореляторів сильно флукутуючих величин та кінетичних коефіцієнтів, що їм відповідають, який базується на спектральних співвідношеннях класичної теорії моментів. Показано, що в більшості випадків основна інформація щодо інтересних нам характеристик може бути одержана за допомогою кількох перших частотних моментів;

- метод визначення меж застосування феноменологічних теорій, зокрема релаксаційних теорій діелектричної та магнітної релаксації, молекулярного розсіювання світла;

- особливості температурної поведінки і просторової дисперсії коефіцієнтів тепло- і температуропровідності, співвідношення Ландау-Плачека та коефіцієнтів затухання і швидкості розповсюдження гіперзвуку в однокомпонентній рідині і в розчинах поблизу критичних точок;

- канонічне формування теорії критичних флуктуацій у багатокомпонентних розчинах, методику вибору параметрів порядку, особливості процесу взаємної дифузії у  $n$ -компонентному розчині поблизу критичних точок змішування. Характер впливу гравітаційного поля на структуру спектра молекулярного розсіювання світла у багатокомпонентних розчинах в околі критичної точки рідина-пара;

- послідовне застосування принципу Ізоморфізму для опису критичних явищ в околі ПКТ бінарних розчинів, опису кросоверу ефективних критичних показників радіуса кореляції, сприйнятливості системи, стисливості, теплоємності та кривої співіснування.

Апробація результатів роботи. Основні результати виконаних в роботі досліджень опубліковані в семи статтях, повідомлялися на наукових семінарах кафедри теоретичної фізики та теплофізики Одеського університету, кафедри молекулярної фізики Київського університету, Відділу критичних явищ ІС АН України.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, висновків, списку використаної літератури. Загальний об'єм роботи складає 112 сторінок машинописного тексту, 1 таблицю та 5 малюнків.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми.

В першій главі дисертації перелічено основні методи теоретичного опису динаміки критичних флуктуацій у рідинах і розчинах. Дається огляд експериментальних досліджень статичних і кінетичних властивостей систем поблизу критичних точок різних типів.

В другій главі викладено основи методу відновлення параметрів спектру за частотними моментами  $S_n = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n I_n(\vec{x}, \omega) d\omega$  спектральної густини  $I_n$ . Розв'язок цієї задачі можна одержати за допомогою формули Неванлінни:

$$I_n(\vec{x}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Q_{n-1}(z) + \psi(z) Q_n(z)}{P_{n-1}(z) + \psi(z) P_n(z)} \Big|_{z = \omega + i0^+}$$

з відомим алгоритмом побудови многочленів  $P_n(z)$ ,  $Q_n(z)$ ;  $\varphi(z)$  - довільна функція класу Неванлінни (з додатньою уявною частиною у верхній площині). Розширення лінії можна характеризувати параметрами:

$$\omega_0^2(\vec{x}) = \frac{S_2}{S_0}; \quad \gamma^2(\vec{x}) = \frac{S_4}{S_2} - \frac{S_2}{S_0} \quad (I)$$

Частотні моменти  $S_{2n}$  спектральної густини виражаються через статичні корелятори вигляду  $S_{2n} = \langle A^{(n)} B^{(n)} \rangle$ , де  $A^{(n)} = \frac{\partial^n A}{\partial t^n} |_{t=0}$ . Завдяки цьому, задача про дослідження критичної поведінки динамічних величин зводиться до дослідження їх статичних характеристик.

Для опису найпростіших релаксаційних мод ( $\omega_0 \sim \gamma$ ) можна обмежитись першими двома ненульовими моментами, у випадку звукових мод ( $\gamma \ll \omega_0$ ) мінімальне число моментів дорівнює льом.

Вирази (I) для  $\omega_0^2$  і  $\gamma^2$  використовуватимуться для знаходження просторової дисперсії півширин спектрів кореляторів параметрів порядку і пов'язаних з ними кінетичних коефіцієнтів простих рідин і розчинів, а також їх висотної залежності у гравітаційному полі.

Ідеї класичної теорії моментів дозволяють розвинути метод знаходження меж придатності і номенологічних теорій. Метод ґрунтується на нерівностях Чебишева-Маркова, які дають найбільш точні межі інтеграла від відповідної спектральної густини флюктуючих величин:

$$\sum_{\gamma_j < \gamma} \rho(\gamma_j) \leq \int_0^{\gamma_0} I(x) dx \leq \int_0^{\gamma_0} I(x) dx \leq \sum_{\gamma_j < \gamma} \rho(\gamma_j) + \rho_\gamma$$

де  $\rho(\gamma_j)$  - точкові маси канонічного зображення, алгоритм знаходження котрого відомий. Зокрема, у двохмоментному наближенні  $S_0, S_2$ , для парної функції ( $S_1 = 0$ ) нерівності Чебишева-Маркова набувають вигляду:

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{1 + \frac{S_0}{S_2} \omega^2} \leq \frac{1}{S_0} \int_0^{\omega} I(x) dx \leq \frac{1}{2} \quad (2)$$

Якщо  $I(x)$  має лоренцеву структуру:  $I(\omega) = \frac{\tau^{-1}}{\omega^2 + \tau^{-2}}$ , то неважко переконатися, що нерівність (2) порушується вже при  $\omega \geq \omega_0 \sim \frac{10}{\tau}$ . Це фактично означає придатність феноменологічної релаксаційної теорії тільки для опису низькочастотної ( $0 \leq \omega \leq \omega_0$ ) частини контура. Подібний розгляд придатний у випадках діелектричної та магнітної релаксації, молекулярного розсіювання світла та ін.

В кінці глави на прикладі бінарного розчину розглянуто характерні особливості, що виникають при обчисленні частотних моментів спектральної лустини параметра порядку. Параметром порядку в такій системі доцільно вибрати концентрацію. Нульовий момент параметра порядку є структурним фактором системи:  $\langle k_{\alpha}^0 \rangle = S(x)$ , а другий момент розраховується методами нерівноважності термодинаміки. Показано, що поведінка другого момента визначається, головним чином, "високочастотними" дифузійними модами. В околі критичної точки вони стають скінченними, або слабо розбігаються.

Третя глава присвячена порівняльному аналізу флуктуацій в однокомпонентних системах і багатокомпонентних розчинах. В §3.1 досліджено структуру спектра поляризованого розсіювання світла в простих рідинах. Враховано, що центральна компонента зумовлена розсіюванням на ізобаричних флуктуаціях ентропії  $S_{\bar{x}}$ , а компоненти Мандельштама-Бр'юена (КМБ) - розсіюванням на адіабатичних флуктуаціях тиску  $P_{\bar{x}}$ . Нульові моменти флуктуацій ентропії і тиску мають структуру:

$$S_0^{(1)} = \langle S_{\bar{x}} S_{\bar{x}} \rangle = k_B C(\bar{x}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_n^2 S(\bar{x})$$

$$S_0^{(2)} \langle P_{\bar{x}} P_{\bar{x}} \rangle = k_B T^2 \left\{ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_n^2 \frac{1}{C(\bar{x})} + \frac{n^2 k_B}{S(\bar{x})} \right\} \quad (3)$$

Другі моменти відповідних флуктуацій скінченні і можуть бути одержані аналітичним продовженням з області, віддаленої від критичної точки. В результаті, відповідно до (1) і (3), для півщини центральної компоненти одержуємо

$$\Gamma_2 = \frac{\Lambda_0(T)}{S C_P(T)} \left( \frac{k_B C_P(T)}{k_B C(\bar{x}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_n^2 S(\bar{x})} \right)^{\frac{1}{2}} \bar{x}^2 \quad (4)$$

Важливий висновок, який випливає з формули (4), полягає в тому, що основні риси поведінки  $\Gamma_R$  визначаються структурним фактором рідини  $S(\vec{x})$  і функцією  $C(\vec{x})$ , яка означає поведінку теплоємності.

Оскільки  $S_0^{(1)}(\vec{x}) \sim I(\vec{x})$ , то з (3) випливає велика загальна співвідношення між півшироною та інтегральною інтенсивністю розсіяного світла:

$$\frac{\Gamma_R^1(\vec{x}) I(\vec{x})}{x^4} \left( \frac{\rho^2 C_p(T)}{k_B \Lambda_0(T)} \right) = i n \nu.$$

Вираз (4) добре відтворює результати вимірювань у всій критичній області.

Вивчені закономірності зміни  $\Gamma_R(\vec{x})$  тісно пов'язані з особливостями поведінки коефіцієнта температуропровідності:

$$\mathcal{D}_T(x_c) \approx \frac{\mathcal{D}_T^0}{x_c} \left( 1 + (x_c)^2 \right)^{\frac{1}{2} - \frac{\gamma}{4}}$$

де  $\mathcal{D}_T^0$  - регулярна складова  $\mathcal{D}_T$ .

Коефіцієнт теплопровідності має структуру:

$$\Lambda(x_c) = \mathcal{D}_T(x_c) C_p(x_c) \approx \mathcal{D}_T^0 \frac{x_c}{(1 + (x_c)^2)^{1/2}}$$

І, на відміну від  $\mathcal{D}_T(x_c)$  аномально зростає (покл.  $x_c < 1$ ).

Що стосується півширини і положення КМБ в околі критичної точки, то вони практично не змінюються, а інтегральна інтенсивність КМБ зростає як теплоємність системи при постійному об'ємі:

$$\Gamma_{MB} \sim \langle n_{\vec{x}} n_{-\vec{x}} \rangle \sim C(\vec{x}) \sim T^{-\alpha}$$

Показано, що співвідношення Ландау-Плачека для простих рідин має структуру

$$\frac{I_R}{2I_{MB}} = \frac{1}{k_B n^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)^2 \frac{S(\vec{x})}{C(\vec{x})},$$

котра при віддаленні від критичної точки переходить в відомий вираз:

$$\frac{I_R}{2I_{MB}} = \frac{C_p}{C_v} - 1.$$

На відміну від простих рідин, для опису критичних флуктуацій в  $n$ -компонентних речовинах використовується повний набір сильнофлуктуючих величин. Такий стан речей, очевидно, суперечить принципу Ізоморфізму, згідно котрому в системі повинна існувати тільки одна м'яка мода, яка визначається параметром порядку.

Важливим кроком до виконання принципу Ізоморфізму є перехід до змінних Хілла-Кірвуда:

$$\varphi_0 = \sum_{i=1}^m \frac{\delta n_i}{n_i}, \quad \varphi_i = \frac{\delta n_i}{n_i} - \frac{\delta n_m}{n_m}$$

В зв'язку з цим має сенс здійснення якого перетворення координат, після котрого тільки б одна (чи декілька) із нових змінних сильно флуктувала, а рівень флуктуацій решти змінних майже не змінювався при наближенні до критичної точки. Найбільш придатним для цієї мети є лінійне неортогональне перетворення Лагранжа-Якобі:  $\varphi_i = v_{ik} u_k$ ,  $i, k = 0, 1, 2, \dots, m-1$ .

Вираз неградієнтної частини вільної енергії має структуру

$$\delta f = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\beta} \varphi_0^2 + M_1 u_1^2 + \frac{M_2}{M_1} u_2^2 + \dots + \frac{M_{m-1}}{M_{m-2}} u_{m-1}^2 + \frac{1}{3} a_{ijk} v_{ik} v_{jm} v_{kn} + \dots \right\}$$

де  $\varphi_i$  - головні мінори матриці  $a_{ij}$ ;  $(\delta f = \frac{1}{2} \{ \frac{1}{\beta} \varphi_0^2 + a_{ij} \varphi_i \varphi_j + \dots \})$   
Оскільки в околі критичної точки тільки  $M_{m-1} \rightarrow 0$ , а  $M_1, M_2, \dots, M_{m-2} > 0$  то серед повного набору змінних, котрі описують стан системи, тільки  $u_{m-1}$  є такою, що сильно флуктує. Рівень флуктуацій  $\varphi_0, u_1, \dots, u_{m-2}$  при наближенні до критичної поверхні не змінюється.

В нових змінних флуктуаційна частина ефективного гамільтоніана, очевидно, описуватиметься виразом

$$H^{(4)} = \frac{1}{2} \left\{ A_2 \eta^2 + 8(\overline{\sigma} \eta)^2 + \frac{2}{3} A_3 \eta^3 + \frac{1}{2} A_4 \eta^4 + \frac{2}{5} A_5 \eta^5 + \dots - h_2 \eta \right\} \quad (5)$$

в якому параметр порядку  $\eta \equiv u_{m-1}$ , ефективна температура  $A_2 \sim M_{m-1}$ .

Важливий результат, одержаний в теорії катастроф, полягає в тому, що існує таке нелінійне перетворення параметра порядку  $\eta$ :

$$\eta \rightarrow \varphi = \eta + \delta_2 \eta^2 + \delta_3 \eta^3 + \delta_4 \eta^4 + \dots$$

завдяки котрому флуктуаційна частина гамільтоніана (5) зводиться до канонічної форми

$$H^{(u)} = \int \left\{ -h\varphi + \frac{1}{2} a_1 \varphi^2 + \frac{1}{2} g (\bar{\varphi}\varphi)' + \frac{1}{4} \varphi^4 \right\} dV$$

Необхідно зауважити, що в околі звичайної критичної точки канонічна форма гамільтоніана має таку ж структуру, що й гамільтоніан Гінзбурга-Ландау. Завдяки переходу до канонічних змінних, з подальшого аналізу усуваються різні випадкові властивості системи. До таких, зокрема, відноситься внесок  $\sim \xi^3$ , що враховує відмінність між рідким та газоподібним станами рідких чи звичайну.

Канонічні-Ізоморфні-змінні виступають також природним базисом для вивчення поведінки статичних кореляторів і рівняння стану компонентних розчинів. Оскільки флуктуації нормальних координат  $\varphi_0, u_1, u_2, \dots, u_{m-2}$  взаємно незалежні, то

$$\begin{aligned} \langle \delta n_i(\vec{r}) \delta n_j(\vec{r}') \rangle &= L_{i0} L_{j0} \langle \varphi_0(\vec{r}) \varphi_0(\vec{r}') \rangle + \sum_{i_1, i_2}^m \chi_{i_1 i_2} \chi_{i_1 i_2} \langle u_{i_1}(\vec{r}) u_{i_2}(\vec{r}') \rangle + \\ &+ \sum_{i_1, i_2, i_3}^m \chi_{i_1 i_2 i_3} \langle \varphi_0(\vec{r}) \varphi_0(\vec{r}') \rangle \end{aligned}$$

де коефіцієнти  $L_{i0}, L_{i1}, \chi_{i_1 i_2}$  бувають за відомим алгоритмом.

В околі критичних точок всі корелятор  $\langle \delta n_i \delta n_j \rangle$  мають однаковий тип асимптотики, котрий визначається корелятором  $\langle \varphi_0(\vec{r}) \varphi_0(\vec{r}') \rangle$ .

Поведінка корелятора флуктуацій діелектричної проникливості  $\delta \epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial n_i} \delta n_i$  така ж.

Характер поведінки сприйнятливості  $\chi_{ij} = \frac{\partial \delta n_i}{\partial \mu_j} \Big|_{\mu_1, \mu_2}$  поблизу критичних точок

$$\chi_{ij} = L_{i0} \frac{\partial h_0}{\partial \mu_j} \beta_1 + \sum_{i_1=1}^{m-2} \chi_{i_1 i_2} \frac{\partial h_0}{\partial \mu_j} (\dots) + \chi_{i_1, m-1} \frac{\partial h_0}{\partial \mu_j} \chi_{i_1}, \chi_{i_1} \sim \frac{1}{a_1}$$

визначається, як і повинно бути, головною сприйнятливістю.

Асимптотика рівняння стану в флуктуаційній області має структуру:

$$\varphi = + a_1 \dots, \varphi_0 = 0, u_1 = 0, u_2 = 0, \dots, u_{m-2} = 0$$

В останньому параграфі третьої глави вивчається вплив гравітаційного поля на спектр критичної опалесценції. Тут як одним моментом є те, що підвищення і положення спектральних ліній в зон-

півшару полі описується функціонально тими ж характерними комбінаціями частотних моментів, що і в його відсутність. Вплив зовнішнього поля проявляється тільки через висотну залежність радіуса шару полі системи. Одержано явні вирази для півширини центральної компоненти в двох асимптотичних напрямках: вздовж критичної Ізохор і критичної Ізотерми. Результати розрахунків і експериментальних вимірювань добре узгоджуються між собою.

Четверта глава дисертації присвячена вивченню флуктуацій в околі по зійшові критичної точки (ПКТ). Розгляд базується на послідовному використанні принципу Ізоорфізму критичних флуктуацій в багатоконтактних розчинах і простих рідинах і масштабної теорії. Виконано аналіз областей застосування флуктуаційної теорії та теорії середнього поля (критерій Гінзбурга  $G_1$ ). Показано, що в околі ПКТ область застосування теорії середнього поля суттєво звужується.

Розглянуто основні риси поведінки термодинамічних величин поблизу ПКТ. Показано, що критичні Індеси рівняння стану  $\beta_{eff}$ , Ізотермічної стисливості  $\chi_{eff}$ , срийнятливості та радіуса кореляції  $\lambda_{eff}$  при зміні температури та фіксованих значеннях усіх інших термодинамічних сил підкорені плавному кросоверу від значень, характерних для Ізольованої критичної точки, до подвоєних. Точніше,

$$\beta_{eff} = \chi_{eff} = \lambda_{eff} = \varphi(\tau_0, \tau)$$

де функція  $\varphi(\tau_0, \tau)$  має асимптотику

$$\varphi(\tau_0, \tau) = \begin{cases} 1, & |\tau| \ll \tau_0, \quad |\tau| \ll 1 \\ 2, & \tau_0 \ll |\tau| \ll 1 \end{cases}$$

а  $\tau_0 = \frac{1}{2} \frac{T_0 - T_u}{T_0} \left[ 1 + \frac{g}{2T_0} (T_0 - T_u) \right]$  задає безрозмірну "відстань" між верхньою ( $T_0$ ) та нижньою ( $T_u$ ) критичними температурами. Параметр  $\tau$  в залежності від типу критичної точки приймає значення:  $\tau = \frac{T - T_c(P)}{T_0(P)}$  або  $\tau = \frac{T - T_u(P)}{T_u(P)}$ . Величина  $g = \beta/\lambda^2$ , де  $\beta$  і  $\lambda$  - параметри рівняння, котре задає лінію критичних точок:

$$\tau_c(P) = \pm \lambda \left( \frac{P_1 - P_2}{P_2} \right)^{1/2} + \beta \left( \frac{P_1 - P_2}{P_2} \right), \quad \tau'(P) = \frac{T_c - T_u}{T_u}$$

І повинні відновлюватися за допомогою експериментальних даних або розраховуватися в рамках тієї чи іншої моделі. Знак "плюс" відповідає верхній критичній точкам, "мінус" - нижній.

В кінці четвертої глави виконано порівняння обчислених та експериментальних значень критичних Індексів радіуса кореляції в околі ПКТ.

Тут досить важливим для розуміння ситуації стало те, що повне узгодження теорії та експерименту спостерігається не за довільних параметрів: за значень амплітуди  $\alpha_c$  радіуса кореляції, а за таких  $\alpha_c$ , що співпадають зі значеннями амплітуди радіуса кореляції простих рідин.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Розвинуто новий метод опису температурної залежності та просторової дисперсії кінетичних коефіцієнтів поблизу критичних точок різних типів. Показано, що особливості поведінки кінетичних коефіцієнтів релаксуючих критичних мод визначаються за допомогою декількох перших частотних моментів спектральної функції флуктуації параметра порядку. Такий підхід є безмоделним і дозволяє виразити динамічні критичні Індеси через критичні Індеси статичних кореляторів.

2. Виконано розрахунки коефіцієнтів температуропровідності  $D_{(k)}$  і теплопровідності  $\Lambda(\alpha_c)$  в околі критичної точки рідина-пара однокомпонентної рідини. Показано, що особливості температурної поведінки коефіцієнтів  $D_{(k)}$  і  $\Lambda(\alpha_c)$  визначаються, в першу чергу, структурним фактором рідини. Результати погоджуються як в гідродинамічній, так і в флуктуаційній областях. Вивчено характер температурної залежності співвідношення Ландау-Плачека і компонент Мандельштама-Вріллоена (КМВ). Показано, що Інтегральна Інтенсивність КМВ зростає як теплоємність системи при постійному об'ємі. Положення КМВ залишається практично незмінним, а в центрі з'являється додаткова компонента, температурна залежність підвищення котрої описується виразом  $g \sim \tau^{-1/2}$ .

3. Вивчено вплив зовнішнього гравітаційного поля на спектр критичної опалесцивності і ляризованої складової спектра молекулярного розсіювання світла в простих рідинах та розчинах. Встановлено висотну залежність кінетичних коефіцієнтів системи в зовнішньому полі. Детально розглянуто особливості поведінки в околі 1) критичної Ізохори та 2) критичної Ізотермі. Показано, що ре-

флуктуації розрахунків і експериментальні дані для  $\text{CO}_2$  про залежність півширини центральної компоненти  $\Gamma_a/\lambda^2$  від висоти  $z$  добре узгоджуються між собою. Положення і півширина компонент Максвелла-Бріллюена практично не змінюються, а висота зменшується приблизно обернено пропорційно теплоємності.

4. У рамках масштабно-інваріантної теорії і вимоги Ізоморфізму вивчено особливості флуктуацій концентрації бінарних розчинів в околі ПКГ. Показано, що усім критичним часті теорія Ландау не прийнятна, встановлено критерій Гінзбурга. Досліджено особливості поведінки термодинамічних величин, Інтегральної Інтенсивності та півширини поляризованої складної спектра молекулярного розсіювання світла, виведено рівняння стану системи в околі ПКГ.

5. Реалізовано програму Ландау опису критичних явищ в багатокомпонентних розчинах. Розвинутий підхід застосований до розчинів, критичні точки котрих є Ізоморфними критичні точки рідина-пара простої рідини. Теорію Гіббса критичних фаз переформульовано в більш зручній алгебраїчній формі. Встановлено головні сингулярні внески в сприйнятливості та інші термодинамічні характеристики.

6. Показано, що домінуючу роль в спектрі молекулярного розсіювання світла відіграє Інтенсивність центральної компоненти з півшириною  $\Gamma_a \sim d_{a,1,1} \lambda^2$ . В спектрі також наявні  $m = -2$  внески з півширинами  $\Gamma_i \sim d_{i,1,1} \lambda^2$ , котрі практично нечутливі до критичної поверхні. КМБ майже не знають ніяких змін.

7. Встановлено Існування жорстких обмежень на застосування релаксаційних теорій діелектричної та магнітної релаксації. Встановлено, що область застосування стандартних моделей обмежена частотним інтервалом  $\omega \in \frac{10}{\tau}$ , де  $\tau$  - час діелектричної чи магнітної релаксації.

#### ГОЛОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ:

1. Маломуж Н.П., Фисенко А.И. Пределы применимости феноменологических теорий диэлектрической и магнитной релаксации // Физика жидкого состояния т. - 1983. - #II. - С. 90-95.
2. Маломуж Н.П., Фисенко А.И. Структура спектра молекулярного рассеяния света в простых жидкостях вблизи критической точки // УЖ. - 1985. - Т. 30. - #II. - С. 1672-1680.

3. Маломуж Н.П., Фисенко А.И. Влияние гравитационного эффекта на спектр поляризованной составляющей молекулярного рассеяния света // Оптика и спектроскопия. - 1985. - Т. 59, - в. 4. С. 829-834.

4. Маломуж Н.П., Фисенко А.И. Исследование флуктуаций в окрестности двойной критической точки бинарных растворов // УФХ. - 1989. - Т. 34, № 7. - С. 1045-1049.

5. Маломуж Н.П., Фисенко А.И. Особенности спектров молекулярного рассеяния света в окрестности двойной критической точки // Оптика и спектроскопия. - 1989. - Т. 67, в. 1. - С. 210-212.

6. Маломуж Н.П., Фисенко А.И. Уравнение состояния раствора в окрестности двойной критической точки // УФХ. 1989. - Т. 63, в. 1. - С. 237-239.

7. Маломуж Н.П., Фисенко А.И. Канонический формализм описания критических флуктуаций в многокомпонентных растворах // УФХ. - 1992. - Т. 37, в. 7. - С. 1007-1016.

*А.И. Фисенко*

Сдано в набор 8.07.93

Бумага типогр. №2

Заказ 1502

Под. в печать 8.07.1993

Офсетная печать Тираж 100 экз

Цена договорная

Отдел оперативной полиграфии ОЦНТЭМ

270001, г. Одесса, ул. Ленина, 28

ЛНБ им. В. Стефанюк

463554

AB 28.125