МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

УДК 532

ЧАЛИЙ Кирил Олександрович

СПЕЦИФІКА КРИТИЧНИХ ЯВИЩ В МАЛИХ ОБ'ЄМАХ РІДИН

Спеціальність 01.04.14
теплофізика і молекулярна фізика

Автореферат

дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1997

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафе[illegible]ного
університету імені Тара[illegible]

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **БУЛАВІН Л.А.**

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **АНТОНЧЕНКО В.Я.**

доктор фізико-математичних наук, професор **МАЛОМУЖ М.П.**

Провідна установа - Інститут хімії поверхні НАН України

Захист відбудеться "21" січня 1997 р. о 16^{30} год. на засіданні спеціалізованої ради Д.01.01.26 при Національному університеті ім. Тараса Шевченка (252022, Київ-22, проспект акад. Глушкова, 6, фізичний факультет).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного університету ім. Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий "20" грудня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,
доктор фізико-математичних наук **ПОПЕРЕНКО Л.В.**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Фізика фазових переходів і критичних явищ інтенсивно развивалася в останні декілька десятиліть завдяки плідному використанню фундаментальних ідей, що були покладені в основу сучасної теорії фазових переходів (модельних теорій, теорії масштабної інваріантності - "скейлінгу", ренормалізаційно-груповому підходу і методу колективних змінних), а також проведенню прецизійних експериментів. Найбільш важливі результати багатьох теоретичних і експериментальних робіт у физиці фазових переходів і критичних явищ пов'язані з глибоким розумінням принципової причини критичних аномалій, таких як зростання теплоємності, критична опалесценція світла, нейтронів і рентгенівських променів, аномальне затухання звуку та інших. Цією причиною є сильна взаємодія та кореляція флуктуацій параметра порядку на великих просторових і часових інтервалах.

Для термодинамічної границі, яка характеризує необмежені системи з кількістю частинок $N \to \infty$ та об'ємом $V \to \infty$, але з постійною густиною $\rho = N/V = \mathrm{const}$, критичні явища і фазові переходи другого роду, як добре відомо, характеризуються такою розбіжністю радіусу кореляції флуктуацій параметра порядку досліджуваної системи: $\xi = \xi_o \cdot \tau^{-\nu}$, де $\tau = T/T_c - 1$, T_c - критична температура необмеженої системи, ξ_o - неуніверсальна амплітуда, ν - критичний індекс температурної залежності радіусу кореляції. На практиці ця розбіжність виявляється завжди обмеженою за рахунок скінченого температурного розрізнення ("температурного кроку"), домішок, зовнішніх полів та інших факторів, що присутні в реальному експерименті. Разом з тим сучасна експериментальна техніка дозволяє збільшити величину ξ до декількох тисяч ангстремів. Дійсно, при $\nu \approx 0.63$ та $\tau \approx 10^{-5}$ значення $\tau^{-\nu}$ досягає 10^3. Тоді для просторово обмежених систем, що мають характерний размір L = 1 -10 мкм , радіус кореляції становить величину порядку лінійних розмірів системи в напрямку її просторової обмеженості, а скінчені размери досліджуваного зразку стають ще одним обмежувальним фактором для зростання радіусу кореляції.

Фазові переходи і критичні явища в просторово обмежених середовищах мають досить багато специфічних особливостей в порівнянні з аналогічними явищами в необмежених системах. Виявляється, що характер протікання критичних явищ в таких малих об'ємах починає у суттєвій мірі залежати від геометричної форми та граничних умов. Так, саме для просторово обмежених рідких систем, як буде показано у цій дисертації, мають місце відсутність далекодіючого характеру кореляцій між флуктуаціями параметра порядку в напрямку просторової обмеженості, зсув критичних параметрів (температури, густини тощо), зміна критичних індексів, особливості критичної опалесценції світла.

Фізичні властивості речовин в малих об'ємах викликають в останній час підвищений інтерес, який в значній мірі пов'язаний з формулюванням М.Фішером та іншими дослідниками гіпотези скейлінгу для обмежених середовищ і у зв'язку з різнобічними практичними застосуваннями критичних явищ і фазових переходів в малих об'ємах систем самої різної природи, прикладами яких можуть бути фазові переходи у порових середовищах, поверхневих шарах, перехідних областях (інтерфазах), критичні явища у процесах повного або частинного змочування та розтікання, ізоморфні фазовим переходам явища у біологічних об'єктах (візікулах , мембранах , синаптичних щілинах) тощо.

Мета дисертаційної роботи

Вивчення специфіки критичних явищ у рідинах з врахуванням такого реального фактору, як просторова обмеженість системи, складає основний зміст даної дисертаційної роботи.

Конкретними цілями проведеного дослідження є:

1. Розрахунок парної кореляційної функції та радіусу кореляції флуктуацій густини для рідин, що знаходяться в малих об'ємах поблизу критичного стану, при різних геометріях та граничних умовах.

2. Обчислення нових критичних параметрів і ефективних критичних індексів у просторово обмежених рідких середовищах.

3. Дослідження особливостей критичної опалесценції світла в малих об'ємах рідин.

Наукова і практична цінність

Результати, які отримані в цій дисертаційній роботі, дозволяють перевірити гіпотезу скейлінга для просторово обмежених систем; одержати цінну теоретичну інформацію про специфіку поведінки рідин у малих об'ємах на основі проведених у роботі розрахунків парної кореляційної функції флуктуацій густини, котра є дуже важливою характеристикою з точки зору статистичної фізики; передбачити ряд наслідків, які будуть стимулювати подальші теоретичні дослідження (наприклад, у метастабільній області та для бінарних чи багатокомпонентних рідин), а також постановку нових експериментів у просторово обмежених системах (зокрема по критичній опалесценції електромагнітних хвиль і частинок). Використання ідей ізоморфізму критичних явищ і фазових переходів дозволяє вивчити можливість узагальнення і перенесення отриманих в роботі результатів на системи не тільки фізичної, але й іншої природи. Так, безумовний науковий і практичний інтерес представляє використання цих результатів для дослідження кооперативних явищ при синаптичній передачі інформації, які близькі до критичних явищ у просторово обмежених бінарних рідких сумішах поблизу критичного стану "змішування-розшарування".

Основні положення дисертації, що виносяться на захист:

1. Для рідин в малих об'ємах, які мають циліндричну геометрію, сингулярність радіусу кореляції флуктуацій густини існує лише вздовж вісі циліндру (в напрямку просторової необмеженості) при температурі, що відмінна від критичної температури об'ємної рідкої фази. Зсув критичної температури і густини для просторово обмеженої рідини в об'ємі циліндричної форми відбувається в бік зменьшення.

2. Для рідин в малих об'ємах, які мають сферичну геометрію, сингулярності радіусу кореляції не існує. Максимальне значення радіусу кореляції, рівне радіусу сфери, досягається при критичній температурі об'ємної рідкої фази.

3. Граничні ефекти в рідинах приводять до зменшення ефективних критичних індексів $\gamma_{еф}$ і $\delta_{еф}$, що характеризують відповідно ізотермічну стисливість і критичну ізотерму рідини в малому об'ємі.

4. Для рідин, що є просторово обмеженими в одному чи двох напрямках, тобто для малих об'ємів з формою циліндру чи плоскопаралельного шару, існує явище критичної опалесценції світла, яке відрізняється від аналогічного явища в об'ємній фазі, а саме: аномальне розсіяння світла відбувається при новій критичній температурі для малих кутів розсіяння по відношенню до напрямку просторової необмеженості системи.

5. Існує немонотонна температурна залежність часу релаксації флуктуацій густини у просторово обмежених рідинах. Максимальне значення часу релаксації досягається при температурі, що відмінна від критичної. При подальшому наближенні до критичної температури об'ємної фази час релаксації зменшується.

Апробація дисертаційної роботи

Основні результати дисертації доповідалися на Міжнародній конференції "Фізика в Україні" (Київ, 1993), Українсько-французському симпозіумі "Конденсований стан: наука та індустрія" (Львів, 1993), 1-й Українській конференції "Структура і фізичні властивості невпорядкованих систем" (Львів, 1993), 2-й конференції з рідкого стану Європейського фізичного товариства (Флоренція, 1993), 10-й конференції Європейського фізичного товариства "Тенденції розвитку фізики" (Севіл'я, 1996).

Публікації

За матеріалами дисертації надруковано 4 статті в "Українському фізичному журналі", випущений 1 препринт Інституту теоретичної фізики НАН України, надруковані тези 5 наукових конференцій і симпозіумів, в тому числі 4 міжнародних.

Особистий внесок дисертанта полягає в тому, що в усіх сумісних публікаціях йому повністю належать проведені аналітичні та чисельні розрахунки, а також в тому, що він приймав участь в аналізі та обговоренні отриманих наукових результатів.

Структура дисертаційної роботи

Дисертація складається з 4 глав, вступу, заключення і списку літератури, що містить 145 цитованих джерел. Робота написана на 170 сторінках машинописного тексту і містить 28 малюнків та 14 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В ***першій главі***, що має оглядовий характер, основна увага приділена висвітленню таких питань: 1) ідеї, досягнення і проблеми фізики фазових переходів і критичних явищ в просторово необмежених системах; 2) загальні закономірності критичної поведінки термодинамічних та кореляційних властивостей просторово обмежених середовищ; 3) гіпотеза скейлінгу для просторово обмежених систем з використанням змінних "температура-зовнішнє поле-лінійний розмір"; 4) вільна енергія просторово обмежених середовищ поблизу критичних точок і точок фазових переходів; 5) деякі результати експериментальних досліджень критичних явищ і фазових переходів в просторово обмежених системах.

В ***другій главі*** вивчаються критичні явища в малих об'ємах рідин циліндричної геометрії. З точки зору статистичної фізики і теорії фазових переходів основна проблема полягає у знаходженні парної кореляційної функції флуктуацій параметра порядку (в рідинах - флуктуацій густини) в просторово обмежених системах, де відбуваються фазові переходи і критичні явища. Існує декілька методів одержання парної корреляційної функції G_2 поблизу точок фазових переходів другого роду і критичних точок (зокрема, для просторово необмежених середовищ з використанням скейлінгової теорії та ренормалізаційно-групового підходу). Для просторово обмежених систем досить ефективним виявився метод розрахунку G_2 як функції Гріна оператора Гельмгольця, що відповідає диференційному рівнянню Орнштейна-Церніке. В роботі був отриманий слідуючий вираз для парної кореляційної функції флуктуацій густини для рідини в циліндричному зразку, що є необмеженим вздовж його вісі z і має радіус a, з однорідною граничною умовою $G_2(a,z) = 0$ на боковій поверхні $r = a$:

$$G_2(r,z) = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \cdot J_0(\mu_n \cdot r/a) \cdot \exp[-(\text{æ}_0{}^2 \tau^{2\nu} + \mu_n{}^2/a^2)^{1/2} \cdot |z|] \; . \qquad (1)$$

де $J_0(u)$ - циліндрична функція Беселя нульового порядку, μ_n - її нулі (μ_1 = 2.4048 , μ_2 = 5.5201 , μ_3 = 8.6537 , μ_4 = 11.7915 і т.п.), що визначаються рівнянням $J_0(\mu_n) = 0$, D_n - коефіцієнти, а æ_0 - обернене значення амплітуди радіуса кореляції (æ_0 $\xi_0{}^{-1}$).

Аналіз виразу (1) показує, що функція $G_2(r,z)$ має такі властивості:

1. При необмеженому зростанні радіуса циліндра ($a \to \infty$)

$$G_2 \to \int_1^{\infty} \exp(-v|z|) J_0[r(v^2 - \text{æ}^2)^{1/2}] dv = \frac{\exp[-\text{æ}(r^2+z^2)^{1/2}]}{(r^2+z^2)^{1/2}} \; , \qquad (2)$$

що забезпечує необхідний перехід до відомого наближення Орнштейна-Церніке.

2. Внески наступних доданків формули (1) зменшуються зі зростанням номеру n нуля μ_n функції Беселя. В цьому можна впевнитись, прийнявши до уваги збільшення з n значень μ_n , а також зменшення значень циліндричної та експоненційної функцій, що входять до виразу (1), при зростанні своїх аргументів. Так, при $|z|/(\text{æ}_0 \cdot \tau \cdot a) \sim 1$ відношення членів ряду (1) має порядок $a_2 / a_1 \sim 10^{-1} + 10^{-2}$, $a_3 / a_1 \sim 10^{-3}$, $a_4 / a_1 \sim 10^{-4}$. Сказане вище дає достатні підстави, щоб обмежитися наближенням, що враховує лише основний внесок в кореляційну функцію $G_2(r,z)$, а саме:

$$G_2(r,z) = D_1 \cdot J_0(\mu_1 \cdot r/a) \cdot \exp[-(\text{æ}_0{}^2 \tau^{2\nu} + \mu_1{}^2/a^2)^{1/2} \cdot |z|] \; . \qquad (3)$$

3. Врахування декількох перших членів ряду (1) приводить до осцилюючої та поступово спадаючої зміни кореляційної функції $G_2(r,z)$, а також радіальної функції розподілу $g = 1 + G_2$, при зростанні аргументу r (мал.1). Цей результат, який можна інтерпретувати як просторове впорядкування всередині циліндричного зразку, знаходить своє підтвердження в результатах чисельного моделювання радіальної функції розподілу g(r) за допомогою методу Монте-Карло для просторово обмежених систем.

Далі в роботі був проведений розрахунок парної кореляційної функції флуктуацій густини рідини в малому об'ємі циліндричної геометрії для неоднорідної граничної умови: $G_2(a,z) = F(z)$, де F(z) є довільна функція координати z вздовж вісі циліндра. Виявляється, що вираз для кореляційної функції G_2 для цієї крайової задачі має вигляд, подібний до (1), але з тією істотною різницею, що у випадку неоднорідної граничної умови замість нулів функції Беселя μ_n стоять величини ψ_n , що є коренями такого трансцендентного рівняння:

$$J_0(\psi_n) = F(z)\cdot\exp[(\ae_0{}^2\tau^{2\vartheta}+\psi_n{}^2/a^2)^{1/2}\cdot|z|] . \quad (4)$$

Кількість n коренів ψ_n та їх чисельні значення залежать від таких величин, як геометрический фактор $K = a / \xi_0 = a\cdot\ae_0$, температурна змінна τ , а також функція F(z), що визначає граничну умову. Для досить широкого інтервалу значень параметру $\alpha^* = z / a$ (відношення відстані між флуктуаціями вздовж вісі циліндра до його радіусу), коефіцієнту A (для постійної граничної умови F(z) = const = A) та фактора K корінь ψ_1 є єдиним, тобто перший член ряду (1) дає точний розв'язок.

Оскільки в загальному випадку парна кореляційна функція просторово обмежених систем не має експоненційного вигляду, то природно визначити радіус кореляції R_c флуктуацій густини за допомогою слідуючого співвідношення: $R_c = (M_2)^{1/2}$, де M_2 - нормований другий просторовий момент парної кореляційної функції G_2, тобто

$$M_2 = \int_0^a\int_{-\infty}^{\infty}(r^2+z^2)G_2(r,z)rdrdz \Big/ \int_0^a\int_{-\infty}^{\infty}G_2(r,z)rdrdz . \quad (5)$$

Враховуючи основний внесок (3) до кореляційної функції, отримано такий вираз для радіусу кореляції у випадку малого об'єму рідини циліндричної геометрії:

$$R_c = R_{co}\cdot K\cdot[\ 1 - 4\mu_1{}^{-2} + 2\cdot(K^2\tau^{2\vartheta} + \mu_1{}^2)^{-1}\ ]^{1/2} . \quad (6)$$

З формули (6) випливає, що радіус кореляції залежить не лише від термодинамічних змінних, але й від геометричного фактору K. На відміну від просторово необмежених систем, для яких радіус кореляції зростає до нескінченості при досягненні критичної температури ($T\to T_c$, $\tau\to0$), в циліндричному зразку радіусу a з нульовою граничною умовою його максимальне значення при $\tau\to0$ залишається скінченим і дорівнює $R_c = (\ 1 - 2/\mu_1{}^2\ )^{1/2} \approx 0.81\cdot a$. У виразі (6) зручно виділити два внески

$$R_c = [\ (R_c)_{xy}{}^2 + (R_c)_z{}^2\ ]^{1/2} . \quad (7)$$

де перший $(R_c)_{xy} = R_{co}\cdot K\cdot(\ 1 - 4\mu_1{}^{-2}\ )^{1/2}$ характеризує кореляційні властивості в площині XY , перпендикулярної до вісі циліндра OZ , тобто в напрямку просторової обмеженості системи, тоді як другий внесок $(R_c)_z = R_{co}\cdot K\cdot[2\cdot(K^2\tau^{2\vartheta} + \mu_1{}^2)]^{-1/2}$ задає складову радіусу кореляції вздовж вісі циліндра. Видно, що існує анізотропія кореляційних властивостей, яка в цьому випадку буде характеризуватися співвідношенням $(R_c)_z/(R_c)_{xy} = 2\cdot(\mu_1^2 - 4)^{-1/2} \approx 1.06$ при $\tau=0$. На мал. 2 зображена залежність радіусу кореляції від геометричного фактору К при температурному відхиленні $\tau=10^{-2}$ та середньопольовому значенні критичного індекса $\nu=0.5$.

Для складової $(R_c)_z$ вздовж вісі циліндра можна скористатися звичайним визначенням радіусу кореляції, як та відстані, на якій значення кореляційної функції зменшується в е разів, тобто $G_2[r,(R_c)_z]/G_2(r,0) = 1/e$. Використовуючи це визначення, у випадку неоднорідної граничної умови був одержаний такий вираз

$$(R_c)_z = R_{co}\cdot K\cdot[(K^2\tau^{2\nu} + \psi_1^2)^{-1}]^{1/2}, \quad (8)$$

де для довільної функції F(z) корінь ψ_1 є розв'язком слідуючого трансцендентного рівняння:

$$J_o(\psi_1)/e = F[(\ae_o^2\cdot\tau^{2\nu} + \psi_1^2\cdot a^{-2})^{-1/2}] \quad . \quad (9)$$

Виявляється, що обидва методи отримання радіусу кореляції $(R_c)_z$ в циліндричному зразку дають майже однакові результати, котрі відрізняються один від одного на множник порядку одиниці.

В роботі проведена перевірка узгодженості отриманих результатів для кореляційної функції G_2 і радіусу кореляції R_c для речовини, що знаходиться у малому об'ємі циліндричної геометрії, з гіпотезою скейлінгу для просторово обмежених середовищ, що була запропонована М.Фішером, а саме: $\chi = K\cdot F(v)$, де χ - сприйнятність речовини (для рідин - ізотермічна стисливість), $\omega = 2 - \eta$ - критичний індекс, а $F(v)$- довільна масштабна функція аргументу $v=K\tau^{\nu}$. З використанням відомої з статистичної фізики "теореми стисливості" $\rho k_Б T\beta_T = 1 + \int G_2(r)dr$, з якої випливає зв'язок стисливості з радіусом кореляції $\beta_T \sim R_c^2$, та отриманого раніше виразу (6) для радіусу кореляції показано, що $\beta_T = K^2 F(v)$, де масштабна функція $F(v)$ має слідуючий явний вигляд:

$$F(v) = \beta_{T0}\cdot[1 - 4/\mu_1^2 + 2/(K^2\tau^{2\nu} + \mu_1^2)]. \quad (10)$$

Можна впевнитися, що у відповідності до скейлінгової гіпотези М.Фішера а) критичний показник $\omega = 2$ (для оператора Гельмгольця індекс аномальної розмірності $\eta = 0$), б) масштабна функція $F(v)$ залежить від $K^2\tau^{2\nu}$ чи, що теж саме, від аргументу $v=K^{1/\nu}\tau$; оскільки $\eta = 0$, то $\gamma = 2\nu$, тому критичний показник $\theta = 1/\nu = 2/\gamma$, в) при великих значеннях аргументу $v = K^{1/\nu}\tau$, тобто при збільшенні радіусу циліндра і відповідно геометричного фактору, масштабная функция $F(v)$ згідно до (10) має вірну асимптотику: $F(v \to \infty) \sim 0.31 \cdot \beta_{T0} + 2 \cdot \beta_{T0} \cdot v^{-2}$. Треба, однак, зауважити, що функція $F(v)$ з (10) не може дати правильну асимптотику при малих значеннях аргументу $v = K^{1/\nu}\tau$ у відповідності з вимогами гіпотези скейлінгу, оскільки знайдена функція G_2 не може бути використана для опису кореляції між флуктуаціями на малих відстанях.

В дисертації сформульована гіпотеза скейлінгу для просторово обмежених однокомпонентних рідин з використанням змінних "температура τ - густина $\Delta\rho$ - лінійний розмір L". Взагалі кажучи, для рідин однією з змінних (замість магнітного поля H для ізінгового магнетика) може бути або безрозмірна густина $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$, або ж "польова" змінна $h = \rho_c gz/P_c$ задачі про рідину, що знаходиться в гравітаційному полі (z - висота, відрахована від рівня з критичною густиною при $\tau > 0$ чи від рівня з максимальним градієнтом густини при $\tau < 0$). При використанні змінної h масштабно-інваріантні формули для сингулярної частини вільної енергії F_{sing} та радіусу кореляції R_c зберігають той же вигляд, що й для магнітних систем, з єдиною заміною магнітного поля H на "польову" змінну h. При використанні змінних τ, $\Delta\rho$, L скейлінгова гіпотеза для однокомпонентної рідини у просторово обмеженій системі з об'ємом $V = L^d$ (d - просторова розмірність) приймає слідуючий вигляд:

$$F_{sing}(\tau, \Delta\rho, L) = L^{-d}\, F_F(a\tau L^{1/\nu},\ b\Delta\rho L^{\beta/\nu}) \,. \qquad (11)$$

$$R_c(\tau, \Delta\rho, L) = L\, F_R(a\tau L^{1/\nu},\ b\Delta\rho L^{\beta/\nu}) \,. \qquad (12)$$

Наведено обгрунтування вибору множників в (11) і (12), що залежать від лінійного розміру L, та аргументів x, y у масштабних функцій $F_F(x,y)$ і $F_R(x,y)$. Таблиця 1 містить критичні параметри просторово необмежених і обмежених рідин і магнетиків, а таблиця 2 - відповідні формули, що характеризують критичну поведінку основних фізичних властивостей просторово необмежених і обмежених рідких систем.

Прямим наслідком просторової обмеженості рідини є зміна її критичних параметрів (температури T_c, густини ρ_c, концентрації x_c тощо). Сучасна експериментальна техніка і природне бажання дослідників вивчати все більш близьке оточення критичних точок дозволяє реалізувати таку ситуацію, при якій зростання радіусу кореляції може виявитися лімітованим за рахунок обмеженості системи в одному чи декількох напрямках. Як наслідок, критичні параметри починають залежати від геометричних характеристик об'єму рідини, що досліджується.

Для критичної температури рідини в малому об'ємі при його циліндричній геометрії були отримані такі формули:

$$T_c^*(K) = T_c \cdot [1 + (\mu_1/K)^{1/\nu}]^{-1} \qquad (13)$$

для нульової граничної умови;

$$T_c^*(K) = T_c \cdot [1 + (\psi_1/K)^{1/\nu}]^{-1} \qquad (14)$$

для довільної граничної умови. Аналіз формул (13) і (14) показує, що відміна критичної температури циліндричного зразку $T_c^*(K)$ від критичної температури T_c об'ємної рідкої фази може виявитися досить значною. Так, у випадку нульової граничної умови при T_c = 300 K, геометричному факторі K = 10 та середньопольовому значенні критичного індексу ν = 0.5 зсув критичної температури складає $\Delta T_c = T_c - T_c^*(K)$ = 16.4 K (див. мал.3), тоді як при тих же значеннях T_c і K, але при ν = 0.625, величина ΔT_c = 27.8 K.

Важливим наслідком отриманих формул (13) і (14) є той факт, що вони кількісно узгоджуються з експериментальними результатами роботи Лутця з співавторами, де зсув критичної температури в залежності від числа молекулярних шарів, тобто від лінійного розміру L, характеризується оберненим значенням критичного індексу ν. Інший результат, котрий підтверджується попередніми теоретичними і експериментальними роботами, полягає в напрямку зсуву критичної температури $T_c(L)$ рідини у малому об'ємі в порівнянні з критичною температурою T_c необмеженої (об'ємної) фазы, а саме: $T_c(L) < T_c$.

В роботі була досліджена також зміна критичної густини $\rho_c^*(K)$ в просторово обмеженому рідкому середовищі циліндричної геометрії у порівнянні із значенням критичної густини ρ_c для необмеженої об'ємної фази. В околі критичної ізотерми однокомпонентної рідини, де $\Delta\rho \gg \tau^\beta$, нове значення критичної густини виявилося рівним:

$$\rho_c^*(K) = \rho_c \cdot [1 + (\mu_1/K)^{2/(\delta-1)}]^{-1} \qquad (15)$$

для нульової граничної умови;

$$\rho_c^*(K) = \rho_c \cdot [1 + (\psi_1/K)^{2/(\delta-1)}]^{-1} \qquad (16)$$

для довільної граничної умови. Як і для критичної температури, нова критична густина $\rho_c^*(K)$ може істотно відрізнятися від критичної густини ρ_c об'ємної фази. Наприклад, у випадку нульової граничної умови при ρ_c = 300 кг/м^3 (таке значення характерне для деяких вуглеводів), геометричному факторі K = 10 і критичних індексах ν = 0.625 та β = 0.325, які визначають індекс δ згідно до співвідношення $2/(\delta-1)=\beta/\nu$, зміна критичної густини дорівнює

$\Delta\rho_c = \rho_c - \rho_c^*(K) = 88,8$ кг/м^3. З отриманих формул (13) - (16) природним чином випливає, що при переході до просторово необмеженої рідини ($K \to \infty$) зсув критичних параметрів зникає, тобто $T_c^*(K) \to T_c$ і $\rho_c^*(K) \to \rho_c$.

Однією з важливих проблем фізики фазових переходів є визначення значень критичних індексів з експерименту та їх порівняння з теоретичними значеннями. Просторова обмеженість систем, що знаходяться поблизу точок фазових переходів, може стати причиною суттєвої розбіжності цих значень. В роботі вивчено вплив просторової обмеженості системи з циліндричною геометрією на значення ефективних (експериментальних) критичних індексів $\gamma_{еф}$ і $\delta_{еф}$, що характеризують залежності ізотермічної стисливості рідини β_T^* від температури і густини у відповідності з формулами : $\beta_T^* \sim \tau^{-\gamma_{еф}}$ в близькому оточенні критичної ізохори ($\tau \gg \Delta\rho^{1/\beta}$) і $\beta_T^* \sim \Delta\rho^{-\delta_{еф}}$ в близькому оточенні критичної ізотерми ($\tau \ll \rho^{1/\beta}$).

Ефективный критичний індекс $\gamma_{еф}$ виявився пов'язаним слідуючим чином з теоретичним значенням критичного індексу γ , геометричним фактором К і температурним відхиленням τ :

$$\gamma_{еф} = \gamma - [\ln (1 + \mu_1{}^2 \cdot K^{-2} \cdot \tau^{-\gamma})] \;/\; |\ln \tau| \tag{17}$$

для нульової граничної умови;

$$\gamma_{еф} = \gamma - [\ln (1 + \psi_1{}^2 \cdot K^{-2} \cdot \tau^{-\gamma})] \;/\; |\ln \tau| \tag{18}$$

для довільної граничної умови. Аналіз отриманих формул показує, що врахування просторової обмеженості системи приводить до зменшення ефективного критичного індексу $\gamma_{еф}$ у порівнянні з його теоретичним значенням. Так, для нульової граничної умови при К 10, τ = 0.156 і γ =5/4 різниця цих індексів виявляється рівною γ $\gamma_{еф}$ = 0.25, тобто $\gamma_{еф}$ = 1 . Таким чином, просторова обмеженість середовища, як і зовнішні поля, може зменшити той ефективний індекс $\gamma_{еф}$, що спостерігається в експерименті (наприклад, при вимірюванні світлорозсіяння поблизу критичної точки), до його середньопольового значення (див.мал.4). Подібна поведінка ефективного критичного індексу $\gamma_{еф}$ була вперше досліджена експериментально Івановим та Макаревичем.

Для ефективного критичного індексу $\delta_{еф}$ отримані такі формули:

$$\delta_{еф} = \delta - [\ln (1 + \mu_1{}^2 \cdot K^{-2} \cdot \Delta\rho^{\delta-1})] \;/\; |\ln \Delta\rho| \tag{19}$$

для нульової граничної умови;

$$\delta_{еф} = \delta - |\ln (1 + \psi_1{}^2 \cdot K^{-2} \cdot \Delta\rho^{\delta-1})| \;/\; |\ln \Delta\rho| \tag{20}$$

для довільної граничної умови. Ці результати підтверджують той факт, що врахування просторової обмеженості рідини, яка послаблює взаємодію флуктуацій параметра порядку поблизу критичних точок і точок фазових переходів другого роду, може зменшити експериментально досліджене значення ефективного критичного індексу $\delta_{еф}$. Для нульової граничної умови при К = 10 , $\Delta\rho$ = 0.258 і δ = 4.5 маємо $\delta - \delta_{еф}$ = 1.5 , тобто ефективний критичний індекс $\delta_{еф}$, що характеризує форму критичної ізотерми і відповідну залежність ізотермічної стисливості рідини від густини, досягає свого середньопольового значення $\delta_{еф}$ = 3.

В ***третій главі*** вивчені кореляційні властивості просторово обмежених рідких систем сферичної форми. В цьому випадку розв'язком диференційного рівняння для оператора Гельмгольца є парна кореляційна функція такого вигляду:

$$G_2(r,\theta,\varphi) = \sum_{m,n=0}^{\infty} A_{m,n} \cdot \pi^{1/2}(2æ r)^{-1/2} \cdot K_{n+1/2}(æ r) \cdot P_n^m(\cos\theta) \cdot e^{im\varphi} , \quad (21)$$

де $K_{n+1/2}$ - модифіковані сферичні функції Беселя третього роду , P_n^m - приєднані функції Лежандра , а $A_{m,n}$ - коефіцієнти. З аналізу цього виразу випливає:

1. Радіальна частина кореляційної функції

$$R(r) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cdot \pi^{1/2}(2æ r)^{-1/2} \cdot K_{n+1/2}(æ r)$$

при великих значеннях аргументу r, що відповідає випадку необмеженого зростання радіусу сфери s , з врахуванням відповідної асимптотики функцій Беселя дає граничний перехід до наближення Орнштейна-Церніке для просторово необмеженого середовища.

2. Головний внесок в кореляційну функцію (21) складають перші члени ряду, які дають максимальні значення радиусу кореляції і відповідно повільніше за інших затухають. Виходячи з цього, у випадку, коли значення кореляційної функції на поверхні сфери не залежить від кутів θ , φ і є постійним: $G_2(s)$ = A, де A - стала, котра може приймати невід'ємні значення, в тому числі і нульові, отримуємо

$$G_2(r) = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{e^{-æ r}}{æ r} \cdot \left[\frac{s - r}{r(æ s+1)} + \frac{2}{\pi} \cdot \frac{s}{r} \cdot \frac{æ r+1}{æ s+1} \cdot æ s \cdot A \cdot e^{æ s} \right] . \quad (22)$$

В роботі розглянутий також інший можливий варіант періодичної граничної умови, коли функція G_2 на поверхні сфери має вигляд: $G_2(s,\theta) = B \cdot \cos(b \cdot \theta)$.

Далі був визначений радіус кореляції флуктуацій густини для просторово обмеженої рідини в середовищі сферичної геометрії.

який у частинному випадку однорідної (нульової) граничної умови виявився рівним

$$R_c = R_{co}\tau^{-\nu}[e^{-K\tau^\nu}(K^2\tau^{2\nu}+4K\tau^\nu+6) + 2(K\tau^\nu-3)]^{1/2}/(e^{-K\tau^\nu}+2K\tau^\nu-1)^{1/2}. \quad (23)$$

де геометричний фактор K в цьому випадку дорівнює $K = s / R_{co} = s*æ_0$, тобто визначає кількість молекулярних шарів, які можна розташувати вздовж радіусу сфери.

Таким чином, в просторово обмеженому рідкому середовищі сферичної геометрії радіус кореляції R_c залежить не лише від термодинамічних змінних (температури, густини), але й від геометричного фактору K і чисельного значення граничної сталої A. В отриманих формулах для радіусу кореляції флукутацій густини у сферичному зразку доведена справедливість граничного переходу при $K \to \infty$ до значення радіусу кореляції, яке притаманне необмеженій (об'ємній) фазі. Показано також, що для сферичної геометрії малого об'єму радіус кореляції залишається обмеженим і досягає свого максимального значення, що дорівнює радіусу сфери s, при $\tau = 0$, тобто при критичній температурі об'ємної фази. Це означає, що всебічна обмеженість системи сферическої форми приводить до неможливості розбіжності радиусу кореляції R_c і, відповідно, до відсутності фазового переходу другого роду в звичайному його розумінні.

В природних та лабораторних умовах рідина може займати малі об'єми самої різноманітної геометричної форми. В зв'язку з цим в роботі був розглянутий випадок малих пор, що заповнені рідиною і мають циліндричну геометрію з сферичними потовщеннями. При вивченні кореляційних властивостей такої системи в навколокритичному стані були використані результати розрахунку парної кореляційної функції в просторово обмеженій системі циліндричної геометрії з довільними граничними умовами, причому на ділянці сферичного потовщення радиусу R припускалося, що цю ділянку можна розглядати як сукупність циліндрів змінного неперервним чином радіусу. Оскільки в напрямку вісі циліндру система вважалася необмеженою, то всі якісні висновки відносно зсуву критичних параметрів і зміни критичних індексів, що мали місце в циліндричному зразку, залишилися в силі і для рідини, що займає малий об'єм з розглянутою специфічною геометрією.

В ***четвертій главі*** вивчені особливості розсіяння світла в просторово обмежених рідких середовищах поблизу критичної точки. Відомо, що використання послідовних теоретичних підходів та прецизійних експериментальних даних дає надійну інформацію про рівноважні та кінетичні властивості рідин в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи і критичну область. Це в повній мірі відноситься до можливостей методу світлорозсіяння для дослідження фізичних властивостей рідин в малих об'ємах. При цьому особливе значення набувають дослідження критичної опалесценції світла в індивидуальних рідинах і рідких сумішах, які протягом майже трьох десятиліть проводяться на кафедрі молекулярної фізики Національного університету імені Тараса Шевченка. Тут вивчення критичної опалесценції виконується в умовах дії зовнішнього гравітаційного поля, яке викликає різкий перерозподіл фізичних властивостей рідини вздовж висоти камери. Таким чином, критичні явища, що є ізоморфними фазовим переходам другого роду, в присутності гравітаційного поля відбуваються в досить вузькому перехідному шарі (інтерфазі), товщина якого в певних умовах виявляється порядка радіусу кореляції флуктуацій густини рідини. Ця важлива обставина дозволяє стверджувати, що критичні явища в рідинах в умовах дії гравітаційного поля (так званого "гравітаційного ефекту") відбуваються по суті в просторово обмежених системах.

В роботі отримана наступна формула для інтегральної інтенсивності однократно розсіяного світла для просторово обмеженої рідини, що має геометрію плоскопаралельного шару ($-\infty<x,y<\infty, -L<z<L$):

$$I_1(\tau,\theta_{xy},\theta_z) \sim \cos k_z L \,/ \{L\cdot[(\text{æ}^2+\pi^2/4L^2)+k_{xy}{}^2]\cdot[\pi^2/4L^2)+k_z{}^2]\}, \quad (24)$$

де $k_{xy}=(4\pi/\lambda)\cdot\sin\theta_{xy}/2$ і $k_z=(4\pi/\lambda)\cdot\sin\theta_z/2$ - складові зміни хвильового вектора в процесі розсіяння, θ_{xy} - кут між проекціями на площину XY одиничних векторів $\mathbf{n}_0$ та $\mathbf{n}_1$, котрі характеризують відповідно напрямки розповсюдження падаючого і розсіяного світлових променів, θ_z - кут між $\mathbf{n}_0$ і проекцією $\mathbf{n}_1$ на площину, яка містить в собі $\mathbf{n}_0$ і вісь OZ. З формули (23) випливає, що а) при $L\to\infty$ цей результат узгоджується з теорією Орнштейна-Церніке для просторово необмежених систем; б) для нульових кутів розсіяння (θ_{xy}, $\theta_z\to 0$) і при критичній температурі об'ємної фази, тобто при $T=T_c$, коли $\text{æ}\to 0$, інтенсивність розсіяння не має сингулярності; в) при новій критичній температурі, що для плоскопаралельного шару дорівнює $T_c^*(K) = T_c\,[1+(\pi/K)^{1/\nu}]^{-1}$, в напрямку малих кутів розсіяння $\theta_{xy}\approx 0$ ($k_{xy}\to 0$) в експерименті повинна спостерігатися критична опалесценція світла.

Вивчена також друга просторово обмежена система, яка має геометрію циліндра ($0<r<a$, $-\infty<z<\infty$). В даному випадку для интенсивності I_1 отримана формула

$$I_1(\tau,k_{xy},k_z) \sim J_1(\mu_1)\cdot(a^2\text{æ}_0{}^2\tau^{2\nu}+\mu_1{}^2)^{-1/2}\cdot$$

$$\cdot\{1+(a^2/2)\cdot[(1-4/\mu_1{}^2)\cdot k_{xy}{}^2+2\cdot(a^2\text{æ}_0{}^2\tau^{2\nu}+\mu_1{}^2)\cdot k_z{}^2]\}^{-1}. \quad (25)$$

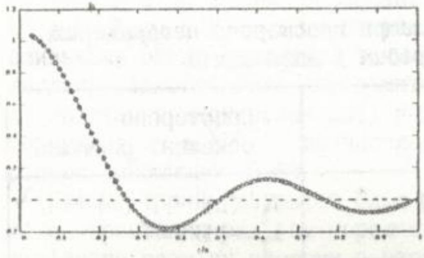
Звідси випливає, що а) в точці фазового переходу об'ємної фази інтенсивність однократного розсіяння світла має таку кутову залежність:

$$I_1(0,\theta_{xy},\theta_z)\sim\{1+(4\pi^2a^2/\lambda^2)[0,308[1-\cos\theta_{xy})+0,346(1-\cos\theta_z)]\}^{-1}, \qquad (26)$$

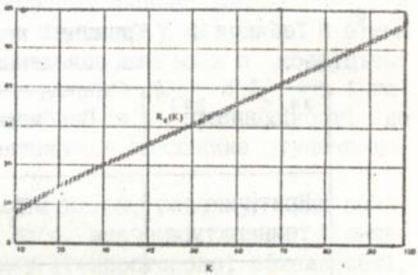
де θ_{xy} - кут між проекціями векторів $\mathbf{n}_0$ і $\mathbf{n}_1$ на площину XY, перпендикулярну до вісі циліндру, а θ_z -кут між $\mathbf{n}_0$ і проекцією $\mathbf{n}_1$ на площину, що проходить через $\mathbf{n}_0$ и вісь циліндру; б) як і в попередній геометрії, для нульових кутів розсіяння величина I_1 залишається скінченою при $T = T_c$, тобто при критичній температурі просторово необмеженої рідини; в) при досягненні нової критичної температури фазового переходу $T_c^*(L)$, що визначається формулой (13), в малому об'ємі рідини циліндричної форми складова інтенсивності світлорозсіяння, яка розповсюджується під малим кутом до вісі OZ, повинна аномально зростати якщо $k_z \to 0$ і $\tau^* \to 0$. Залежність інтенсивності розсіяного світла I_1 від τ при різних значеннях геометричного фактору K наведені на мал. 5.

Всі ці результати, як і аналогічні для плоскопаралельного шару, пояснюються тим, що саме в напрямках необмеженості системи кореляція флуктуацій перестає експоненційно затухати при досягненні нової критичної температури $T_c^*(L)$ і, як наслідок, тільки в цих напрямках в експерименті слід спостерігати розбіжність радіусу кореляції та критичну опалесценцію. Розглянуті системи мали обмежені розміри реально тільки в одному (для шару $-L < z < L$) чи в двох (для циліндра $0 < x,y < a$) напрямках. Проте в системі, що має форму сфери ($0 < x,y,z < s$), не може реалізуватися необхідна умова критичного стану - необмежене зростання радіусу кореляції. Внаслідок цього в такій системі, де максимаольне значення радіусу кореляції не може перевищити величини радіусу сфери ($R_c \approx s$) критичний стан (в його звичайному розумінні) відсутній. Відповідно, не повинен спостерігатися й один з його найбільш характерних проявів - критична опалесценція світла.

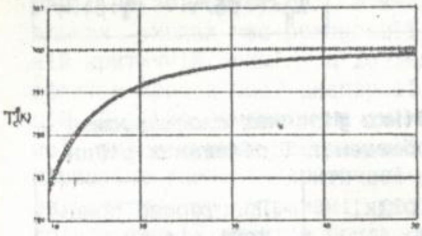
На закінчення в роботі розглянутий вплив ефектів просторової обмеженості на час релаксації t_p критичних флуктуацій густини в рідинах. Ці ефекти можуть істотно вплинути на результати експериментів по вимірюванню ширини центральної лінії релеєвського спектру Γ_c, яка пов'язана з часом релаксації: $t_p = \Gamma_c^{-1}$. Час релаксації може бути оцінений за відомою формулою $t_p \approx L^2/\chi$, де L - лінійний розмір системи (наприклад, товщина плоскопаралельного шару), а χ - коефіцієнт температуропровідності, який визначається залежністю $\chi = (\lambda/\rho C_p)\cdot(1+R_c^2k^2)$. В тому випадку, коли радіус кореляції R_c флуктуацій густини залишається меншим за лінійний розмір L системи ($R_c < L$), на підставі відомих скейлінго



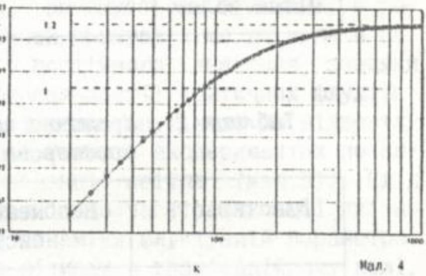
Мал. 1



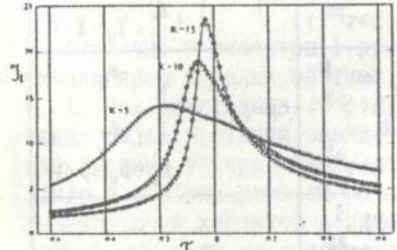
Мал. 2



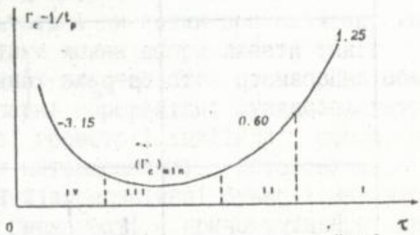
Мал. 3



Мал. 4



Мал. 5



Мал. 6

Таблиця 1 . Критичні параметри просторово необмежених та обмежених рідин і магнетиків

Параметр	Необмежені системи	Просторово обмежені системи
Критична температура	$T_c(\infty)$	$T_c^{c*}(L) - T_c(\infty) \sim L^{-\lambda_T}$ $\lambda_T = 1/\nu$
Критична густина	$\rho_c(\infty)$	$\rho_c^{c*}(L) - \rho_c(\infty) \sim L^{-\lambda_\rho}$ $\lambda_\rho = \beta/\nu$
Критичне магнітне поле	$H_c(\infty)$	$H_c^{c*}(L) - H_c(\infty) \sim L^{-\lambda_H}$ $\lambda_H = \beta\delta/\nu = (\gamma+\beta)/\nu$

Таблиця 2 . Критична поведінка фізичних властивостей просторово необмежених і обмежених рідин

Властивість	Необмежені рідкі системи	Просторово обмежені рідини
Вільна енергія	$F_{sing} \sim [T-T_c(\infty)]^{2-\alpha}$	$F_{sing} \sim L^{-d}$
Ізотермічна стисливість	$\beta_T \sim \begin{cases} [T-T_c(\infty)]^{-\gamma} & (h<\tau^{\beta\delta}) \\ h^{-\gamma/\beta\delta} & (h>\tau^{\beta\delta}) \end{cases}$	$\beta_T^* \sim \begin{cases} L^{\gamma_c}, \ \gamma_c = \gamma/\nu \\ L^{\gamma_H}, \ \gamma_H = \gamma/\nu \end{cases}$
Параметр порядку	$\langle\rho-\rho_c\rangle \sim \begin{cases} [T-T_c(\infty)]^{\beta} & (h<\tau^{\beta\delta}) \\ h^{1/\delta} & (h>\tau^{\beta\delta}) \end{cases}$	$\langle\rho-\rho_c\rangle \sim \begin{cases} L^{-\beta_c}, \\ L^{-\beta_H}, \end{cases}$ $\beta_c = \beta_H = \beta/\nu$
Радіус кореляції	$\xi \sim \begin{cases} [T-T_c(\infty)]^{-\nu} & (h<\tau^{\beta\delta}) \\ h^{-\nu/\beta\delta} & (h<\tau^{\beta\delta}) \end{cases}$	$R_c \sim L$
Теплоємність	$C \sim [T-T_c(\infty)]^{-\alpha}$	$C^* \sim L^{\alpha/\nu}$

вих залежностей величин C_p и λ від температурної змінної τ, а саме: $C_p \sim \tau^{-\gamma}$, $\lambda = \lambda_{reg} + \lambda_{sing}$, $\lambda_{sing} = \lambda_0 \cdot \tau^n$, де $n = x\nu - \gamma$, а $x \approx 0.95$, час релаксації визначається за формулою $t_p \approx L^2 \cdot \rho \cdot C_p / \lambda_{reg} \sim C_p \sim \tau^{-\gamma}$ з показником ступеню $-\gamma \approx -1.25$. В більш близькому околі критичної точки сингулярний внесок в коефіцієнт теплопровідності може переважити регулярний ($\lambda_{reg} < \lambda_{sing}$) і тоді зростання часу релаксації уповільнюється у відповідності до формули $t_p \sim \tau^{-\gamma-n}$, де чисельне значення показника ступеню дорівнює приблизно -0.60.

Якісно інший результат слід чекати в тому випадку, коли внаслідок зростання радіусу кореляції його значення стане більше лінійного розміру системи в напрямку її просторової обмеженості, тобто $R_c > L$, але розмір перехідного шару (інтерфази) буде меншим за L. Тоді час релаксації буде визначатися таким виразом: $t_p \approx (\tau^2 \cdot C_p)/(\lambda_{sing} \cdot R_c^2) \sim \tau^{\gamma+3\nu}$ з показником ступеня $\gamma + 3\nu \approx 3.15$. Таким чином, з наближенням до критичної точки час релаксації не збільшується, а навпаки - зменшується. Звичайно, в реальних умовах час релаксації повинен прямувати не до нуля в самій критичній точці, а до деякого постійного значення завдяки ефектам просторової дисперсії (нелокальності) критичних флуктуацій. Подібна немонотонна зміна часу релаксації веде до відповідної зміни ширини центральної лінії Релея в експериментах по вимірюванню спектрів критичної опалесценції світла (мал.6). Слід зауважити, що отримані результати щодо часу релаксації якісно співпадають з ефектом прискорення динаміки флуктуацій параметра порядку в просторово неоднорідних рідинах в гравітаційному полі, що був досліджений експериментально і теоретично на кафедрі молекулярної фізики Національного університету ім. Тараса Шевченка.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Отримані в дисертації результати і висновки при вивченні критичних явищ в малих об'ємах рідини можна сформулювати так:

1. При дослідженні кореляційних властивостей просторово обмежених об'ємів рідини знайдені парні кореляційні функції флуктуацій густини у середовищах різної геометрії (циліндр, сфера, циліндр з періодичними сферичними потовщеннями). Встановлено, що далекодіючий характер асимптотики кореляційної функції має місце лише в напрямку просторової необмеженості, причому не при критичній температурі T_c об'ємної фази, а при новій критичній температурі $T_c^*(L)$, що залежить як від лінійного размеру L системи, так і від термодинамічних змінних.

2. Отримані формули і виконані чисельні розрахунки радіусу кореляції флуктуацій густини в циліндричному і сферичному зразках, як другого нормованого просторового моменту парної кореля-

ційної функції. Доведено, що при $T = T_c^*(L)$ має місце сингулярна поведінка продольної складової радіуса кореляції вздовж вісі циліндра. Для сферичної геометрії малого об'єму рідини показано, що сингулярність радіусу кореляції не проявляється при жодній температурі, а його максимальное значення, равне радіусу сфери, досягається при критичній температурі об'ємної рідкої фази.

3. Встановлена узгодженість основних наслідків гіпотези скейлінгу для просторово обмежених систем у формулюванні М.Фішера з результатами розрахунку парної кореляційної функції та радіусу кореляції флуктуацій густини у малому циліндричному об'ємі рідини з використанням змінних - температурне відхилення τ, відхилення густини $\Delta\rho$, лінійний розмір L.

4. Виведені формули і проведений розрахунок чисельних значень зміни (зсуву) критичної температури і густини у малому об'ємі рідини, що має циліндричну геометрію. Доведено, що критична температура у просторово обмеженій рідині виявляється менше за критичну температуру об'ємної рідкої фази, причому це відхилення може досягати значних величин (до 10 К і більше). Знайдена залежність зсуву критичної температури від лінійного розміру, що кількісно узгоджується з гіпотезою скейлінгу для просторово обмежених систем та з експериментальними даними, що отримані для інших об'єктів, які є ізоморфними по своїй критичній поведінці класичній рідині у малих об'ємах.

5. Визначені ефективні критичні індекси $\gamma_{еф}$ і $\delta_{еф}$, що обумовлені просторовою обмеженістю об'єму рідини у циліндрі малого радіусу. Встановлено, що граничні ефекти (як і зовнішні поля) приводять до зменшення ефективного критичного індексу $\gamma_{еф}$, що характеризує температурну залежність ізотермічної стисливості рідини у малому об'ємі. Зокрема, може бути досягнуте значення $\gamma_{еф} = 1$, яке відповідає наближенню середнього поля Ландау, що пов'язано з размиттям фазового переходу другого роду в просторово обмеженій системі через послаблення взаємодії флуктуцій параметру порядка. Ці результати знаходять своє експериментальне підтвердження для рідин у гравітаційному полі, яке зменшує величину перехідного шару (інтерфази) в системі "рідина-пара" до розмірів порядка радіусу кореляції, тобто створює просторову обмеженість в природних експериментальних умовах.

6. Виконаний розрахунок інтегральної інтенсивності однократно розсіяного світла в просторово обмежених об'ємах рідини з геометрією плоскопаралельного шару та циліндра. Запропонована схема проведення експерименту по дослідженню явища критичної опалесценції світла у напрямках, для котрих лінійні розмери системи істотно переважають максимальні значення радіусу кореляції флуктуацій густини, що досягаються у реальних умовах.

7. Досліджений вплив просторової обмеженості рідкого середо

вища на критичну динаміку флуктуацій густини. Обгрунтована немонотонна зміна часу релаксації t_p флуктуацій густини рідини, при якій максимальне його значення досягається при деякій температурі, що відмінна від критичної, после чого величина t_p починає зменшуватися з наближенням температури рідини у малому об'ємі до критичного значення. Отримані теоретичні оцінки для показників ступеню температурних залежностей часу релаксації при різних температурних відхиленнях від критичної точки, для експериментальної перевірки яких слід провести вимірювання ширини центральної лінії Релея в рідинах, котрі знаходяться у малому об'ємі в навколокритичному стані.

Основні результати дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Чалий К.О., Чалий О.В. Критичні явища в просторово обмежених середовищах циліндричної геометрії. УФЖ.-1992.-37,N9.-С.1434-1440.
2. Чалий К.О., Чалий О.В. Критичні параметри, індекси і опалесценція світла в циліндричному зразку. УФЖ.-1993.-38,N7.-С.1039-1043.
3. Булавін Л.А., Чалий К.О., Чалий О.В. Специфіка критичних явищ в малих об'ємах рідин. УФЖ.-1995.-40,N8.-С.809-812.
4. Чалий К.О. Критична опалесценція світла в просторово обмежених середовищах з геометрією плоского шару. УФЖ.-1996.-41,N10.-С.931-932.
5. L.A.Bulavin, K.A.Chalyi et al. Finite-Size Effects on Phase Transitions with Scalar Order Parameter. Preprint ITP-93-15E, Kiev: 1993.-P.1-24.
6. Булавін Л.А., Чалий К.О. Критичні явища в малих об'ємах рідин. Тези доповідей I-ої Української конференції "Структура і фізичні властивості невпорядкованих систем",Львів. 1993.-С.18.
7. L.A.Bulavin, K.A.Chalyi et al. Shifts of Critical Parameters and Exponents in Finite-Size Systems. Proc.Intern.Conference "Physics in Ukraine", Kiev.-1993.-P.34-37.
8. L.A.Bulavin, K.A.Chalyi et al. Critical Phenomena in Finite-Size Systems. Proc.Ukrainian-French Symposium "Condensed Matter: Science & Industry",Lviv.-1993.-P.225.
9. L.A.Bulavin, K.A.Chalyi et al. Light Critical Opalescence and Shifts of Critical Parameters in Spatially Limited Liquid Systems. Europhysics Conference Abstracts 17G,"2nd EPS Liquid Matter Conference",Florence,Italy.-1993.-P.210.
10. L.A.Bulavin, K.A.Chalyi et al. Critical Light Scattering in Finite-Size Systems. Abstracts of Contributed Papers."10th General Conference of the EPS (EPS 10 Trends in Physics)", Seville,Spain.-1996.-P.297.

Чалый К.А. Специфика критических явлениц в малых объемах жидкостей (рукопись)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика. Национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 1997 г. Защищаются результаты, которые опубликованы в 4 научных статьях в "Украинском физическом журнале", 1 препринте Института теоретической физики НАН Украины, 5 тезисах научных конференций и симпозиумов. В диссертации исследованы физические свойства жидкостей, которые находятся в околокритическом состоянии в пространственно ограниченных системах различной геометрии. Найдены парные корреляционные функции и радиусы корреляции флуктуаций плотности, определены новые значения критических параметров и эффективные критические индексы, изучены особенности интегральной интенсивности рассеянного света и времени релаксации флуктуаций плотности в малых объемах жидкости вблизи критической точки. Установлена связь полученных результатов с гипотезой скейлинга для пространотвенно ограниченных жидких систем.

Chalyi K.A. Special features of critical phenomena in small volumes of liquids (manuscript)

The dissertation is presented for a degree of Candidate of Sciences (Physics and Mathematics) according to the speciality 01.04.14 - thermophysics and molecular physics, Taras Shevchenko National University, Kiev, 1997. The results are published in 4 scientific papers in "The Ukrainian Physical Journal", 1 preprint of the Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine, 5 theses of scientific conferences and symposia. Physical properties of liquids are investigated in the finite-size systems of different geometry near its critical state. The pair correlation function and correlation length of density fluctuations are found, new values of critical parameters and effective critical exponents were determined, peculiar features of the integrated intensity of the scattering light and the relaxation time of density fluctuations are studied for liquids in small volumes near the critical point. The relationship of these results with the scaling hypothesis for finite-size liquid systems is established.

Ключові слова: критичні явища, просторово обмежені системи, граничні умови, кореляційна функція, радіус кореляції, флуктуації густини, гіпотеза скейлінгу, критичні параметри, ефективні критичні індекси, критична опалесценція світла, час релаксації.

КИПУ Зак. 580, Тир. - 100   1996г.