

## О МОЛЕКУЛЯРНОМ РАССЕЙАНИИ СВЕТА КРАТНОСТИ 1.5

М. Я. Сушко\*

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова  
65026, Одесса, Украина

Поступила в редакцию 7 июня 2004 г.

Проанализированы «интерференционные» вклады в интегральную интенсивность молекулярного рассеяния в жидкости от компактных групп рассеивающих центров. Для случая дальних корреляций между группами восстановлен результат алгебры флуктуирующих величин. Роль ближних корреляций наиболее существенна при умеренных отклонениях ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$ ) безразмерной температуры от критической. Оценки относительной величины и температурных особенностей вкладов кратности 1.5, пропорциональных третьему моменту флуктуаций плотности, а также анализ экспериментальных данных указывают на возможность их частичного наблюдения вне критической изохоры.

PACS: 05.40.-a, 05.70.Fh, 64.70.Fx, 78.35.+c

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В данной работе исследуется возможность экспериментального наблюдения эффектов молекулярного рассеяния света в жидкостях, обусловленных третьими (негауссовыми) моментами термодинамических флуктуаций. В настоящее время ответ на этот вопрос считается отрицательным (см. обзоры [1, 2]). Следует, однако, отметить, что этот вывод основывается на результатах анализа эффектов собственно многократного рассеяния, когда последовательные акты переизлучения происходят между далекими рассеивающими центрами, разнесенными на расстояния  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \gg \lambda \gtrsim r_c$ ,  $r_c$  — радиус корреляции,  $\lambda$  — длина волны в среде. При соответствующих расчетах пропагаторы электромагнитного поля,

$$T_{\alpha\beta}(r) = - (k^2 \delta_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta) \frac{e^{ikr}}{4\pi k^2 r}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

заменяются их асимптотическими выражениями для волновой зоны, а вместо многоточечных корреляционных функций используются известные асимптотические расщепления. Тем самым фактически осуществляется переход к квазигауссовой модели флуктуаций, в рамках которой нечетные моменты флуктуаций малы.

Мы исходим из предположения [3], что наибольшую относительную величину интенсивность  $I_{1.5}$  молекулярного рассеяния света кратности 1.5 (называемого также полуторным) имеет на определенном удалении от критической точки, когда все три рассеивающих центра находятся друг от друга на расстояниях  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \lesssim r_c \ll \lambda$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ . Расщепление трехточечных корреляционных функций в этом случае невозможно, однако интенсивность  $I_{1.5}$  можно выразить через третьи моменты флуктуаций. Предварительные оценки [3] показывают, что в соответствующем интервале температур и плотностей вклад третьего момента флуктуаций плотности в флуктуации диэлектрической проницаемости однокомпонентной жидкости сравним по величине с соответствующим вкладом от гауссовой части четвертого момента. Если собственно двукратное рассеяние для этой области еще относительно слабо, то можно ожидать, что в ней  $I_{1.5}$  имеет экспериментально измеримую величину.

Для выделения указанных вкладов из общей картины рассеяния и их последующей количественной оценки в работе проводится макроскопический анализ эффектов молекулярного рассеяния света на компактных группах рассеивающих центров. Под компактной понимается любая группа рассеивающих центров, внутри которой все расстояния  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \ll \lambda$ . С физической точки зрения, рассеяние на таких группах является однократным, но со-

\*E-mail: mrs@ntp.odessa.ua

ответствующие интенсивности рассеяния  $I_{nm}$  определяются корреляторами  $\langle [\mathbf{E}^{(n)}, \mathbf{H}^{(m)*}] \rangle$  отдельных членов итерационных рядов  $\mathbf{E}^{(1)} + \mathbf{E}^{(2)} + \mathbf{E}^{(3)} + \dots$  и  $\mathbf{H}^{(1)} + \mathbf{H}^{(2)} + \mathbf{H}^{(3)} + \dots$  для напряженностей электрического и магнитного полей рассеянной волны. Кратность рассеяния, равная, по определению, значению  $(n + m)/2$ , теперь приобретает весьма условный смысл, поскольку больше не соответствует номеру шага итерационной процедуры при решении интегрального уравнения, описывающего распространение и рассеяние волны в статистически неоднородной среде.

При расчете вкладов  $I_{nm}$  решающим оказывается тот факт, что им соответствуют те области значений переменных интегрирования, в которых внутренние пропагаторы, описывающие переизлучения между членами компактной группы, имеют сингулярное поведение. Это обстоятельство позволяет привлечь для анализа методы теории обобщенных функций [4] и выделить ведущие вклады в интегральную интенсивность  $I$  однократного поляризованного рассеяния из каждого шага итерационной процедуры.

В непосредственной окрестности критической точки полученное нами выражение переходит в результат [5] алгебры флуктуирующих величин для систем с сохраняющимся параметром порядка, при этом дополнительно устанавливается явный вид коэффициентов разложения интенсивности  $I$  по элементам алгебры.

В другом предельном случае, когда нелокальная связь между флуктуациями отсутствует, отдельные члены ряда для  $I$  определяются моментами второго и высших порядков термодинамических флуктуаций. В случае однокомпонентной системы играющие главную роль моменты флуктуаций плотности с помощью большого канонического ансамбля выражаются через изотермическую сжимаемость  $\beta$  и ее производные, что позволяет выйти за рамки гауссова приближения и одновременно использовать для оценок уравнение Ван-дер-Ваальса. Эти оценки и выполненный соответствующим образом анализ экспериментальных данных [6] по коэффициенту деполаризации  $\Delta$  рассеянного света в ксеноне указывают, что регистрация вкладов третьих моментов флуктуаций плотности в молекулярное рассеяние, по-видимому, частично возможна и наиболее благоприятна при изучении рассеяния в интервале температур  $10^{-3} \lesssim \tau \lesssim 10^{-2}$ ,  $\tau \equiv |T - T_c|/T_c$ , при смещении от критической изоохоры в область более низких плотностей. Перейдем к изложению основных моментов работы.

## 2. АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОПАГАТОРА

Наиболее сингулярный вклад в пропагатор  $T_{\alpha\beta}(r)$  при малых значениях аргумента обусловлен производной  $\nabla_\alpha \nabla_\beta r^{-1}$ . Для ее анализа рассмотрим  $r^{-1}$  как обобщенную функцию и введем в рассмотрение связанный с нею линейный непрерывный функционал

$$F(\varphi) = \int_V d\mathbf{r} \frac{1}{r} \varphi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

заданный на множестве достаточно гладких функций  $\varphi(\mathbf{r})$ , постоянных в нуле и убывающих на бесконечности таким образом, что

$$\varphi(\mathbf{r}), \partial\varphi(\mathbf{r})/\partial r, r \partial\varphi(\mathbf{r})/\partial r \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$$

(например, по закону Орнштейна–Цернике  $|\varphi(\mathbf{r})| \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} e^{-\alpha r}/r$ ,  $\alpha > 0$ ).

Следуя стандартным правилам [4], определим производную  $\nabla_\alpha \nabla_\beta r^{-1}$  как обобщенную функцию, которой соответствует функционал  $F(\nabla_\alpha \nabla_\beta \varphi)$ :

$$\int_V d\mathbf{r} \left( \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{r} \right) \varphi(\mathbf{r}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{V_\varepsilon} d\mathbf{r} \frac{1}{r} (\nabla_\alpha \nabla_\beta \varphi(\mathbf{r})), \quad (2)$$

где интеграл в правой части берется по трехмерному пространству  $V_\varepsilon$ , из которого выколота сфера радиуса  $\varepsilon > 0$  с центром в начале координат.

В результате двукратного интегрирования по частям и перехода к пределу  $\varepsilon \rightarrow 0$  получаем

$$\begin{aligned} \int_V d\mathbf{r} \left( \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{r} \right) \varphi(\mathbf{r}) &= \\ &= \int_V d\mathbf{r} \left\{ -\frac{4\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{r^3} (3e_\alpha e_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \right\} \varphi(\mathbf{r}), \quad (3) \end{aligned}$$

где  $\delta(\mathbf{r})$  — дельта-функция Дирака,  $\delta_{\alpha\beta}$  — символ Кронекера,  $e_\alpha$  —  $\alpha$ -составляющая орта  $\mathbf{e} = \mathbf{r}/r$ . Таким образом, для производной  $\nabla_\alpha \nabla_\beta r^{-1}$  получаем представление в виде выражения в фигурных скобках в (3). Оно удовлетворяет требованиям симметрии и ведет к хорошо известному результату  $\Delta r^{-1} = -4\pi \delta(\mathbf{r})$ . Аналогичным образом убеждаемся, что обобщенная производная  $\nabla_\alpha r^{-1} = -e_\alpha/r^2$ .

Для пропагатора  $T_{\alpha\beta}(r)$  имеем представление

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{\alpha\beta}(r) &= \frac{1}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr} + \\ &+ \frac{1}{4\pi k^2} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \quad (4) \end{aligned}$$

которое следует понимать в том смысле, что для любой функции  $\varphi(\mathbf{r})$  из выбранного множества выполняется равенство

$$\int_V d\mathbf{r} \tilde{T}_{\alpha\beta}(r) \varphi(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r} T_{\alpha\beta}(r) \varphi(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Таким образом, пропагатор (4) представим суммой трех вкладов, из которых второй соответствует дальним переизлучениям между рассеивающими центрами. При  $\alpha \neq \beta$  ненулевыми являются второе и третье слагаемые; их роль в деполяризации света вследствие как собственно двукратного рассеяния, так и при рассеянии на компактной паре рассеивающих центров, а также связь последнего канала деполяризации с общим механизмом деполяризации вследствие флуктуаций функции распределения тепловых флуктуаций [7] обсуждались в работах [8, 9]. При  $\alpha = \beta$  наиболее сингулярным является поведение изотропного первого слагаемого в (4); дальше анализируются его вклады в поляризованное рассеяние.

### 3. ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЙНИЯ

С учетом представления (4) решение электродинамической части задачи становится простым. Считаем, что флуктуации  $\delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$  диэлектрической проницаемости среды приводят к относительно небольшим сдвигам частоты падающей волны (рэлеевское рассеяние). Уравнение, описывающее распространение волны в такой среде принимает вид

$$\Delta \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} - \text{grad div } \mathbf{E} = -k_0^2 \delta\varepsilon \mathbf{E}, \quad (6)$$

где  $k_0 = k/\sqrt{\varepsilon_0}$ . Для расчета интенсивности  $I$  дальше ограничиваемся статической картиной и переходим к эквивалентному интегральному уравнению

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{R}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r} \hat{T}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_0 E_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  — поле падающей волны,  $\mathbf{e}_0$  — орт поляризации. Применив к (7) итерационную процедуру и заменив все внутренние пропагаторы их наиболее сингулярными частями (первыми слагаемыми в (4)), для точки наблюдения  $\mathbf{R}$  в волновой зоне с учетом условия  $|\mathbf{R}| \gg L$  ( $L$  — линейный размер системы) обычным образом [10] получаем

$$\mathbf{E}^{(n)}(\mathbf{R}) = -\frac{e^{ikR} k_0^2 E_0}{4\pi R} [\hat{\mathbf{R}} \times [\hat{\mathbf{R}} \times \mathbf{e}_0]] \times \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0}\right)^{n-1} \int_V d\mathbf{r} (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (8)$$

где  $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$  — единичный вектор в направлении точки  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{q}$  — изменение волнового вектора волны в результате рассеяния. Магнитное поле рассеянной волны восстанавливаем с помощью соотношения

$$\mathbf{H}^{(n)}(\mathbf{R}) = -\frac{i}{k_0} \text{rot } \mathbf{E}^{(n)}(\mathbf{R}),$$

а ее интенсивность — с помощью вектора Умова–Пойтинга. Имеем

$$I = \sum_{n,m \geq 1} I_{nm}, \quad (9)$$

$$I_{nm} = \frac{c}{8\pi} \text{Re} \langle [\mathbf{E}^{(n)}(\mathbf{R}) \times \mathbf{H}^{(m)*}(\mathbf{R})] \cdot \hat{\mathbf{R}} \rangle, \quad (10)$$

где угловые скобки означают усреднение по статистике флуктуаций  $\delta\varepsilon$ . С учетом (10) и пространственной однородности среды получаем

$$I_{nm} \propto \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0}\right)^{n+m-2} \times \int_V d\mathbf{r} \langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^n (\delta\varepsilon(\mathbf{0}))^m \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (11)$$

Здесь и дальше опускаем множитель

$$I_0 \frac{k_0^4 V}{16\pi^2 R^2} \left[1 - (\hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}_0)^2\right], \quad I_0 = \frac{c}{8\pi} \frac{k}{k_0} |\mathbf{E}_0|^2,$$

где  $I_0$  — интенсивность падающей волны,  $V$  — рассеивающий объем.

Таким образом, интенсивность  $I$  определяется пространственными фурье-образами флуктуационных (неприводимых) корреляторов  $G_{nm}(r) = \langle \langle \varepsilon^n(\mathbf{r}) \varepsilon^m(\mathbf{0}) \rangle \rangle$ .

В области сильно развитых флуктуаций основной вклад во флуктуации диэлектрической проницаемости вносят флуктуации параметра порядка  $\delta\varphi$ ,

$$\delta\varepsilon \approx \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi}\right) \delta\varphi,$$

поэтому корреляторы в (11) сводятся к неприводимым корреляторам  $\langle \langle \varphi^n(\mathbf{r}) \varphi^m(\mathbf{0}) \rangle \rangle$  величин  $\varphi^n(\mathbf{r})$ . Видим, что формулы (9), (11) прямым образом подтверждают гипотезу [5] о существовании полного набора (алгебры) флуктуирующих скалярных величин для задачи о молекулярном рассеянии света в жидкостях, при этом дополнительно удастся восстановить все коэффициенты разложения интенсивности по элементам алгебры.

Критические индексы вкладов  $I_{nm}$  можно оценить с помощью масштабных индексов  $\Delta_n$  элементов алгебры. Считая диэлектрическую проницаемость и ее производные по параметру порядка слабо чувствительными к критической точке, в длинноволновом пределе  $q \rightarrow 0$  можем записать

$$I_{nm} \propto \int_V d\mathbf{r} \langle (\delta\varphi(\mathbf{r}))^n (\delta\varphi(\mathbf{0}))^m \rangle \propto |\tau|^{-\mu_{nm}}. \quad (12)$$

Из условия равенства масштабных размерностей левой и правой частей выражения (12) получаем

$$\mu_{nm} = \frac{d - \Delta_n - \Delta_m}{\Delta_\tau}, \quad (13)$$

где  $\Delta_\tau$  — масштабный индекс переменной  $\tau$ .

В первом порядке метода  $\varepsilon$ -разложений (см. [5, 11])

$$\Delta_n = n \frac{2 - \varepsilon}{2} + \frac{n(n-1)}{6} \varepsilon, \quad \Delta_\tau = 2 - \frac{\varepsilon}{3},$$

где величина  $\varepsilon = 4 - d$  характеризует отклонение размерности пространства от 4. Отсюда, в частности, находим  $\mu_{12} = 1/2 + \varepsilon/6$ , что при  $\varepsilon = 1$  ведет к значению  $\mu_{12} \approx 0.67$ .

Таким образом, полученная нами температурная зависимость интенсивности полуторного рассеяния во флуктуационной области имеет вид  $I_{1.5} \propto \tau^{-0.67}$  и согласуется с ранее полученной в [5]. Однако, как показывают дальнейшие оценки, выход на этот температурный режим происходит в достаточно близкой окрестности критической точки, где более существенными становятся эффекты собственно многократного рассеяния (в частности, двукратного). Регистрация полуторного рассеяния оказывается возможной на достаточном удалении от критической точки, когда нелокальная связь между флуктуациями отсутствует или относительно мала (в так называемой рэлеевской области).

#### 4. РАССЕЯНИЕ В РЭЛЕЕВСКОЙ ОБЛАСТИ

В области температур  $\tau \gtrsim 10^{-3}$  подынтегральное выражение в (11) отличается от нуля только на расстояниях  $|\mathbf{r}| \lesssim r_c \ll \lambda$ , поэтому экспоненциальный множитель можно заменить единицей, а оставшийся интеграл выразить через термодинамические моменты флуктуаций [10]. Вспомнив, что интегрирование в (11) ведется по разности координат  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  флуктуаций в двух разных точках  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  среды, вернемся к интегрированию по этим координатам. Получаем

$$I_{nm} \propto \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0}\right)^{n+m-2} \tilde{V} \langle (\delta\varepsilon)^n (\delta\varepsilon)^m \rangle_{\tilde{V}}, \quad (14)$$

где символ  $\langle \dots \rangle_{\tilde{V}}$  означает коррелятор, усредненный по некоторой макроскопической области  $\tilde{V}$ :

$$\begin{aligned} \langle (\delta\varepsilon)^n (\delta\varepsilon)^m \rangle_{\tilde{V}} &= \\ &= \frac{1}{\tilde{V}^2} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{r}_1 \int_{\tilde{V}} d\mathbf{r}_2 \langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1))^n (\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2))^m \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Определим термодинамические вклады в флуктуации  $n$ -й степени проницаемости  $\varepsilon^n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) соотношениями

$$\Delta(\varepsilon^n) = \varepsilon^n - \overline{\varepsilon^n} = \frac{1}{\tilde{V}} \int_{\tilde{V}} d\mathbf{r} \delta(\varepsilon^n(\mathbf{r})). \quad (16)$$

Для членов до четвертого порядка по  $\delta\varepsilon$  можно доказать  $\langle (\delta\varepsilon)^n (\delta\varepsilon)^m \rangle_{\tilde{V}} = \langle (\Delta\varepsilon)^{n+m} \rangle$ .

Действительно, при  $n = m = 1$  указанное соотношение сразу же следует из формул (15), (16) и хорошо известно [10]. В случае  $n = 2, m = 1$  можем записать

$$\begin{aligned} \langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1))^2 (\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2)) \rangle &= \\ &= \langle \delta(\varepsilon^2(\mathbf{r}_1)) \delta\varepsilon(\mathbf{r}_2) \rangle - 2\overline{\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1)\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2)}, \end{aligned}$$

откуда с учетом (15) и (16) имеем

$$\langle (\delta\varepsilon)^2 (\delta\varepsilon) \rangle_{\tilde{V}} = \overline{\varepsilon^3} - 3\overline{\varepsilon^2} \overline{\varepsilon} + 2\overline{\varepsilon^3} = \langle (\Delta\varepsilon)^3 \rangle.$$

Оставшиеся соотношения доказываются аналогично.

Таким образом, в рэлеевской области интенсивности  $I_{nm}$  молекулярного рассеяния определяются моментами порядка  $n+m$  термодинамических флуктуаций диэлектрической проницаемости среды:

$$I_{nm} \propto \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0}\right)^{n+m-2} \tilde{V} \langle (\Delta\varepsilon)^{n+m} \rangle, \quad (17)$$

Если рассеяние света происходит в однокомпонентной системе, в которой флуктуации  $\Delta\varepsilon$  обусловлены главным образом флуктуациями плотности числа частиц  $n$ :  $\Delta\varepsilon \approx (\partial\varepsilon/\partial n) \Delta n$ , с помощью соотношения  $\langle (\Delta n)^n \rangle = \tilde{V}^{-n} \langle (\Delta N)^n \rangle$  моменты  $\langle (\Delta\varepsilon)^n \rangle$  можем выразить через моменты флуктуаций количества частиц  $\Delta N$  в фиксированном объеме. Обозначив  $I_1 \equiv I_{11}$  (обычное однократное рассеяние),  $I_{1.5} \equiv I_{12} + I_{21}$  (рассеяние кратности 1.5),  $I_2 \equiv I_{13} + I_{22} + I_{31}$  (вклад конфигураций из четырех близко расположенных рассеивающих центров),

с помощью формул работ [3, 12] для первых шести членов ряда (9) получаем

$$I_1 \propto \left( n \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)^2 k_B T \beta, \quad (18)$$

$$I_{1.5} \propto -\frac{2}{3\varepsilon_0} \left( n \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)^3 \times \\ \times \frac{k_B^2 T^2}{\tilde{V}} \left\{ 2\beta^2 + \left( \frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{T,V} \right\}, \quad (19)$$

$$I_2 \propto \frac{1}{3\varepsilon_0^2} \left( n \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)^4 \left\{ \frac{3k_B^2 T^2}{\tilde{V}} \beta^2 + \frac{k_B^3 T^3}{\tilde{V}^2} \times \right. \\ \left. \times \left[ 6\beta^3 + 7\beta \left( \frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial^2 \beta}{\partial P^2} \right)_{T,V} \right] \right\}, \quad (20)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Отметим, что вклад (19) и второе слагаемое в (20) обусловлены отклонением статистики флуктуаций  $\Delta N$  от гауссовой.

Явный вид производных сжимаемости  $\beta$  вблизи критической точки в настоящее время неизвестен. Однако в рассматриваемой области температур функциональную структуру производной  $(\partial \beta / \partial P)_{T,V}$  можно оценить, воспользовавшись уравнением Ван-дер-Ваальса. Выполнив соответствующие расчеты, находим, что выражение в фигурных скобках в (19) равно

$$3\omega(3\omega + 2)^{-1} [\beta^2 + 6P_c(1 + \omega)^{-2}\beta^3],$$

где  $\omega = \rho_c / \rho - 1$ ,  $\rho$  — плотность вещества,  $\rho_c$  — ее критическое значение,  $P_c$  — критическое давление.

Видим, что  $I_{1.5} = 0$  на критической изохоре, что соответствует условию конформной инвариантности [13]. При смещении от нее на  $\omega$  имеем оценку снизу ( $\beta \gtrsim 1/6P_c\tau$ ):

$$|I_{1.5}| \gtrsim \frac{1}{\varepsilon_0} \left( n \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)^3 \frac{k_B^2 T^2}{\tilde{V}} \frac{|\omega|}{\tau} \beta^2. \quad (21)$$

Считая гауссов вклад в (20) главным, с учетом формулы (21) имеем оценку

$$\left| \frac{I_{1.5}}{I_2} \right| \gtrsim \frac{\varepsilon_0 |\omega|}{(n \partial \varepsilon / \partial n) \tau}.$$

Видим, что для веществ с достаточно малыми значениями величины  $n \partial \varepsilon / \partial n$  вклад  $I_{1.5}$  может быть определяющим. В частности, для ксенона  $\varepsilon_0 \approx 1.3$ ,  $n \partial \varepsilon / \partial n \approx 0.33$  [6], поэтому  $|I_{1.5}/I_2| \gtrsim 4|\omega|/\tau$ .

Приведем также другие данные работы [6], используемые в дальнейшем:  $\lambda \approx 4.28 \cdot 10^{-5}$  см,  $r_c = 2.2 \cdot 10^{-8} \tau^{-0.63}$  см,  $P_c = 5.84 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>,  $\rho_c = 188.2$  Амагат<sup>1</sup>),  $T_c = 289.765$  К.

Для оценки величины  $|I_{1.5}/I_1|$  отметим, что при достаточном удалении от критической точки линейный размер области  $\tilde{V}$  должен намного превышать радиус действия межмолекулярных сил, при этом он может оставаться малым относительно  $\lambda$  [10]. Положив  $\tilde{V} \approx 2.5 \cdot 10^{-19}$  см<sup>3</sup> для  $\tau \gtrsim 1 \cdot 10^{-2}$  (т. е. для значений радиуса корреляции  $r_c \lesssim 4 \cdot 10^{-7}$  см),  $k_B T \approx 4 \cdot 10^{-14}$  эрг, находим

$$\left| \frac{I_{1.5}}{I_1} \right| \approx n \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \frac{k_B T \beta |\omega|}{\varepsilon_0 \tilde{V} \tau} \gtrsim 1.2 \cdot 10^{-4} |\omega| \tau^{-2},$$

что при  $|\omega| \approx \tau \approx 1 \cdot 10^{-2}$  составляет величину порядка 1%. Переходя к значению  $\gamma \approx 1.2$  для критического индекса сжимаемости вместо использованного  $\gamma = 1$ , несколько уменьшив значение  $\tilde{V}$ , а также варьируя значения  $\omega$  и  $\tau$ , эту оценку можно повысить на порядок. Отметим также, что в этой области температурные зависимости интенсивности двукратно поляризованного рассеяния [2, 9],

$$I_d \propto (n \partial \varepsilon / \partial n)^4 L k_0^4 k_B^2 T^2 \beta^2 / 15 \pi$$

( $L$  в см) и вклада  $I_{1.5}$  (при условии  $|\omega| \approx \tau$ ) примерно одинаковы, но для достаточно малых  $L$  величина  $|I_{1.5}|$  превышает  $I_d$ :

$$\left| \frac{I_{1.5}}{I_d} \right| \approx 0.1 \frac{|\omega| \lambda^4}{\tau L \tilde{V}} \approx 1.3 \frac{|\omega|}{\tau L}.$$

В однокомпонентной жидкости вкладом в рассеяние, обусловленным флуктуациями функций распределения тепловых флуктуаций и рассмотренным в работе [7], можно пренебречь.

При  $r_c \gg 4 \cdot 10^{-7}$  см значение  $\tilde{V}$  становится более определенным [5]:  $\tilde{V} \approx 4\pi r_c^3/3$ . В этом случае характер температурной зависимости вкладов (19), (20) существенно изменяется. Для первого слагаемого в (20) получаем известный результат гауссовой модели флуктуаций параметра порядка:  $I_2 \propto r_c$ . Приближаясь к критической точке так, чтобы  $|\omega|\beta = \text{const}$ , находим  $I_{1.5} \propto r_c$ , что близко к результату [5] масштабной теории, восстановленному в предыдущем разделе. Поскольку  $I_1 \propto r_c^2$ , относительная роль вкладов (19), (20) в этой области резко уменьшается. Они дополнительно подавляются вкладом  $I_d \propto \beta^2$ ; рост последнего с переходом в область  $\tau \lesssim 10^{-4}$  замедляется.

<sup>1</sup>) Безразмерная единица плотности, равная отношению плотности вещества к плотности газа этого вещества при нормальных условиях.

### 5. О НАБЛЮДЕНИИ ПОЛУТОРНОГО РАССЕЯНИЯ

Как показывают выполненные выше оценки, наиболее благоприятная ситуация для экспериментальной регистрации эффектов молекулярного рассеяния света кратности 1.5 реализуется для жидкостей с малым значением параметра  $n\partial\varepsilon/\partial n$ , при этом вклад  $I_{1.5}$  имеет наибольшую относительную величину в интервале температур  $10^{-3} \lesssim \tau \lesssim 10^{-2}$  и при сравнимых значениях  $\omega$ . Его выделению из общей интенсивности рассеяния благоприятствует тот факт, что при  $\omega > 0$  вклад  $I_{1.5} < 0$ , тогда как вклады  $I_1, I_2, I_d$ , вклад двукратного деполяризованного рассеяния  $I_{dd}$  (порядка  $I_d/8$  [9]) и вклад деполяризованного рассеяния на флуктуациях анизотропии  $I_a$  (относительно малый в простых жидкостях и практически нечувствительный к критической точке) положительны.

Рассмотрим коэффициент  $\Delta$  деполяризации рассеянного излучения. С учетом перечисленных вкладов для простой жидкости можем записать

$$\Delta = \frac{I_a + I_{dd}}{I_1 + I_{1.5} + I_2 + I_d}. \quad (22)$$

Перейдем от (22) к соотношению

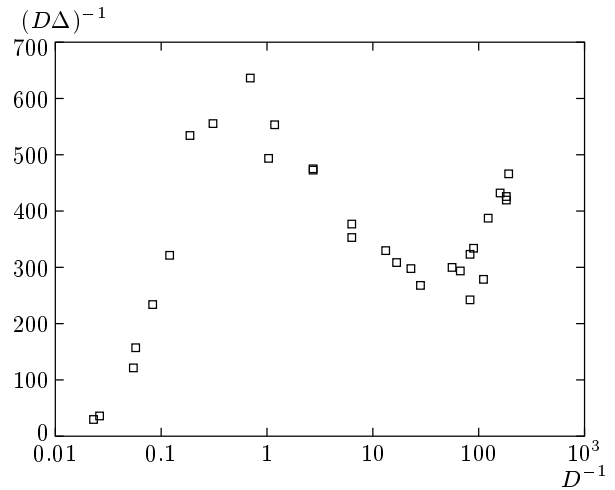
$$\frac{I_d}{I_1\Delta} = \frac{1 + I_{1.5}I_1^{-1} + (I_2 + I_d)I_1^{-1}}{1 + I_aI_{dd}^{-1}}. \quad (23)$$

С учетом указанных температурных зависимостей для отдельных вкладов видим, что оно имеет структуру

$$\frac{x}{\Delta} \propto \frac{1 - a\tilde{V}^{-1}\omega\tau^{-1}x + bf(x)}{1 + cx^{-2}}, \quad (24)$$

где  $a, b, c$  — положительные постоянные, величина  $x \equiv k_B T\beta$ , функция  $f(x) \approx x$  при  $\tau \gtrsim 10^{-3}$  и выходит на постоянное значение при  $\tau < 10^{-4}$ . В отсутствие вклада  $I_{1.5}$  ( $a = 0$ ) правая часть выражения (24) является монотонной функцией  $x$ , которая вначале быстро растет из-за убывания знаменателя, затем становится линейной и постепенно выходит на насыщение. Присутствие отрицательного вклада  $I_{1.5} < 0$  должно нарушать монотонное поведение (24): первоначальный рост сменяется убыванием, прохождением через минимум, затем возможным ростом и выходом на насыщение. Целенаправленные попытки экспериментально проверить эти предсказания пока не предпринимались.

В экспериментальной работе [6] исследовались механизмы деполяризации молекулярного рассея-



Зависимость  $(D\Delta)^{-1}$  от  $D^{-1}$  вдоль изохоры  $\omega = 6.8 \cdot 10^{-3}$  ксенона на основании данных работы [6]

ния света в ксеноне, в связи с чем подробно изучалась зависимость коэффициента  $\Delta$  от величины

$$D = k_0^{-4} \left[ \frac{(\varepsilon_0 - 1)(\varepsilon_0 + 2)}{12\pi} \right]^{-2} (k_B T\beta)^{-1} \propto x^{-1}.$$

Воспользовавшись этими данными, мы отложили (см. рисунок) значения величин  $(D\Delta)^{-1}$  и  $D^{-1}$  для тридцати точек в температурном интервале от 39.1880 °C ( $\tau = 7.8 \cdot 10^{-2}$ ) до 16.6252 °C ( $\tau = 3.5 \cdot 10^{-5}$ ), лежащих на изохоре  $\rho = 186.93$  Амагат ( $\omega = 6.8 \cdot 10^{-3}$ );  $L = 0.547$  см. Максимум и минимум наблюдаются соответственно в областях  $\tau = 4.1 \cdot 10^{-3}$  и  $\tau = 1.8 \cdot 10^{-4}$ . Видим, что качественное поведение графика и параметры его характерных точек неплохо согласуются с нашими оценками.

Представляет интерес дальнейшая тщательная проверка выводов настоящей работы. Их подтверждение в специально спланированном эксперименте означало бы существование принципиальной возможности получать информацию о третьих моментах флуктуаций и связанных с ними параметрах жидкости методами молекулярной спектроскопии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Crosignani, P. Di Porto, and M. Bertolotti, *Statistical Properties of Scattered Light*, Acad. Press, New York (1975).
2. Е. Л. Лакоза, А. В. Чалый, УФН **140**, 393 (1983).

3. М. Я. Сушко, УФЖ **49**, 710 (2004).
4. В. С. Владимиров, *Уравнения математической физики*, Наука, Москва (1981).
5. А. Э. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
6. N. J. Trappeniers, A. C. Michels, H. M. J. Boots, and R. H. Nuijser, *Physica A* **101**, 431 (1980).
7. А. Ф. Андреев, Письма в ЖЭТФ **19**, 713 (1974).
8. Л. В. Аджемян, Л. Ц. Аджемян, Л. А. Зубков, В. П. Романов, Письма в ЖЭТФ **22**, 11 (1975).
9. Н. П. Маломуж, М. Я. Сушко, ЖЭТФ **89**, 435 (1985).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
11. K. G. Wilson and M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 240 (1972).
12. R. F. Greene and H. V. Callen, *Phys. Rev.* **83**, 1231 (1951).
13. А. М. Поляков, Письма в ЖЭТФ **12**, 538 (1970).