

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

536.44

**ИССЛЕДОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ЖИДКОСТЯХ****М. А. Анисимов****СОДЕРЖАНИЕ**

Введение . . . . .	249
1. Современные представления о природе критических явлений . . . . .	251
а) Роль флуктуаций и граница применимости приближения самосогласованного поля (251). б) Результаты масштабной теории (253). в) Масштабное уравнение состояния жидкости и поправки к асимптотическим законам (255). г) Динамическая масштабная теория (257). д) Изоморфизм критических явлений (259). е) Выводы (264).	
2. Особенности проведения эксперимента и обработки результатов измерений вблизи критических точек жидкостей . . . . .	264
а) Искажение характера аномалий измеряемых величин различными возмущениями (264). 1) Примеси (265). 2) Гравитационный эффект (266). 3) Градиенты температуры (269). 4) Перемешивание (270). 5) Измерение коэффициентов переноса (270). 6) Рассеяние света (270). — б) Особенности обработки и интерпретации опытных данных (271). в) Выводы (273).	
3. Результаты экспериментальных исследований равновесных и кинетических свойств жидкостей в окрестности критических точек . . . . .	273
а) Определение критических показателей (273). 1) Теплоемкость (273). 2) Кривая сосуществования (274). 3) Восприимчивость (275). 4) Радиус корреляции и корреляционная функция (278). 5) Поверхностное натяжение (278). 6) Критическая изотерма (278). — б) Проверка равновесной масштабной теории и уравнение состояния жидкости в окрестности критической точки (279). в) Исследование перенормировки критических показателей в растворах (282). г) Исследование кинетических явлений вблизи критических точек жидкостей. Проверка динамической масштабной теории (284). д) Выводы (288).	
Заключение . . . . .	289
Список обозначений . . . . .	289
Цитированная литература . . . . .	290

**ВВЕДЕНИЕ**

Неоднократно отмечались общие черты, объединяющие критические точки жидкостей и многие другие фазовые переходы второго рода. Но лишь в самое последнее время стала очевидной общность этих явлений не только по формальным признакам (отсутствие скрытой теплоты и т. п.). Оказалось<sup>1,2</sup>, что определяющую роль здесь играет взаимодействие (корреляция) аномально растущих флуктуаций, которыми в других случаях обычно можно пренебречь. Наиболее существенные следствия такого взаимодействия: 1) неаналитический характер изменения физических свойств вблизи критических точек, который никак не следует из «классических» теорий<sup>3</sup>, 2) универсальность в поведении как равновесных, так и кинетических величин в различных по своей природе объектах.

© Издательство «Наука»,  
«Успехи физических наук», 1974 г.

Подобная универсальность делает критическую точку объектом, представляющим интерес для тех областей физики, в которых кооперативные эффекты определяют характер явления (физика ядра и элементарных частиц, биофизика).

Существенно, однако, что теоретически исследуются обычно простейшие модельные («идеальные») системы. Примером «идеальной» системы может служить модель решеточного газа, описывающая конденсацию, эквивалентная модели Изинга для ферромагнетика. Априорно совершенно не ясна степень применимости результатов, полученных для таких моделей, к многообразию фазовых переходов в реальных системах. Особое значение в связи с этим приобретают количественные экспериментальные

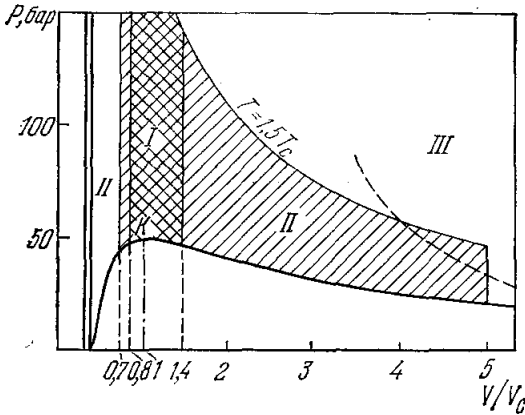


Рис. 1.  $P - V$ -диаграмма аргона <sup>32</sup>.

Область I соответствует применимости масштабного уравнения состояния (1.16), (1.17) (см. ниже). Область II — введение первой поправки ( $\sim (\Delta\rho)^2$ ) к уравнению (1.17). Штриховая кривая ориентировочно ограничивает область III применимости вириального уравнения состояния со вторым и третьим вириальными коэффициентами <sup>33а</sup>. К — критическая точка.

исследования. Экспериментатор всегда вынужден сопоставлять результат своего измерения с идеализированным, в той или иной степени, теоретическим описанием. Специфика критической точки, однако, в том, что вследствие бесконечного возрастания «восприимчивости» даже небольшие нарушения «идеальности» (малые возмущения) часто приводят к качественному изменению характера аномалий <sup>4</sup>.

Жидкости и жидкие растворы — удобные объекты для экспериментального исследования природы кооперативных явлений. Для жидкостей гораздо легче, чем для твердых образцов, можно добиться максимального соответствия «идеальным» системам. Многообразие критических явлений в растворах, кроме того, позволяет широко моделировать фазовые переходы различных типов. Характерные аномалии вблизи критических точек жидкостей — опалесценция, сопровождающаяся сужением линии рассеяния, резкий рост поглощения звука и уменьшение его скорости, бесконечное возрастание теплоемкости и теплопроводности, практически полное прекращение взаимной диффузии в бинарных растворах — привлекают к себе все большее число экспериментаторов \*). Надежность полученных в этой области результатов целиком определяется тщательностью учета специфических требований к эксперименту в условиях, когда восприимчивость к внешним воздействиям вырастает на 3—4 порядка. То же самое можно сказать об обработке опытных данных — необходимо выяснить характер асимптотических законов вблизи особой точки, приближение к которой всегда ограничено экспериментальной методикой.

Предлагаемый обзор посвящен анализу результатов экспериментальных исследований и сопоставлению их с современными теоретическими представлениями в свете указанных выше требований. В основном обсуждаются работы, выполненные в течение последних 5—6 лет. Обсуждение

\*) В изданной Национальным бюро стандартов США библиографии исследований критических явлений в жидкостях (NBS Special Publ. 327, Washington, D. C. 20234, 1970) приведено более тысячи работ, выполненных между 1950 и 1967 гг.

более старых работ, многие из которых представлены в <sup>5</sup>, можно найти в обзоре Хеллера <sup>6</sup>.

Сразу сформулируем основной результат такого анализа. В настоящее время нет никаких экспериментальных оснований сомневаться в том, что «масштабная гипотеза» <sup>1</sup> верно отражает наиболее существенные черты критических явлений в жидкостях.

Известно утверждение <sup>3</sup>, что жидкости и плотные газы, в противоположность твердым телам и разреженным газам, не допускают вычисления в общем виде термодинамических величин, так как отсутствие малого параметра приводит к определяющей роли конкретных законов взаимодействия между частицами. Вблизи критической точки ситуация иная — появляется область универсальности. Как показывает эксперимент, эта область достаточно широка для того, чтобы окологкритическое состояние можно было использовать в качестве «нулевого приближения» для описания плотных газов и жидкостей в значительном диапазоне изменения термодинамических параметров (рис. 1).

#### 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

а) Роль флуктуаций и граница применимости приближения самосогласованного поля. Критическая точка однокомпонентной жидкости определяется двумя уравнениями \*)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (1.1)$$

«Классическая» теория критической точки, являющаяся частным случаем теории фазовых переходов второго рода Ландау <sup>3</sup>, постулирует вид уравнения состояния жидкости, предполагая, что свободную энергию  $F(T, V)$  можно разложить в аналитический ряд по степеням  $v = (V - V_c)/V_c$  и  $t = (|T - T_c|)/T_c$ . Первый исчезающий в критической точке коэффициент такого разложения  $(\partial^3 P / \partial V^3)_T < 0$ . Результаты «классической» теории хорошо известны <sup>3</sup>: критическая изотерма — кубическая парабола ( $P - P_c \sim v^3$ ), кривая сосуществования жидкости и газа — квадратичная парабола ( $v^2 \sim t$ ). Изохорная теплоемкость  $C_V$  имеет скачок при  $T = T_c$ , изобарная теплоемкость  $C_P$  и коэффициент изотермической сжимаемости  $k_T = -(1/V) \partial V / \partial P$  расходятся как  $t^{-1}$  при  $V = V_c$ .

Физически «классическая» теория сводится к приближению самосогласованного поля (СП), пренебрегающего ближним (флуктуационным) порядком (см., например, <sup>7</sup>). В рамках теории СП флуктуации можно учесть лишь как малые поправки, путем добавления в разложение для  $F(T, V)$  члена, пропорционального квадрату градиента плотности (приближение Орнштейна — Цернике) <sup>3</sup>. В этом случае парная корреляционная функция в координатном ( $r$ ) и импульсном ( $q$ ) пространстве имеет вид

$$G(r) = \rho \frac{r_0}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right), \quad \frac{r}{r_c} > 1, \quad (1.2)$$

$$G(q) = \frac{\rho}{r_0^2} (q^2 + r_c^{-2})^{-1}, \quad qr_c < 1, \quad (1.3)$$

где  $r_0$  — радиус прямого взаимодействия,  $r_c = r_0 t^{-1/2}$  — радиус корреляции флуктуаций. Учет флуктуаций приводит к поправкам (разумеется,

\*) Список обозначений см. в конце статьи (стр. 289).

малым) в термодинамических величинах. Например, в  $C_V$  наряду со скачком появляется так называемая «корневая» добавка<sup>8, 9</sup>

$$\Delta C_V = V_c \frac{k}{16\pi} r_c \left[ T \frac{\partial}{\partial T} (r_c^{-2}) \right]^2 = \frac{k}{16\pi} \frac{V_c}{r_c^3} t^{-1/2}. \quad (1.4)$$

По мере повышения точности эксперимента становилось все более ясным, что роль флуктуаций не сводится к малым поправкам и приближение СП неверно, по крайней мере в достаточно близкой окрестности критической точки. Еще в 1945 г. Гугенхейм<sup>10</sup> обратил внимание на то, что кривая сосуществования ряда веществ описывается скорее кубическим законом чем квадратичным. В 1962 г. Воронель с сотрудниками<sup>11</sup> обнаружил стремление изохорной теплоемкости к бесконечности в критической точке по закону, близкому к логарифмическому. Этот результат сразу вызвал большой интерес, так как к тому времени в двух случаях — точном решении Онзагера для плоской решетки Изинга (см.<sup>3</sup>) и эксперименте Бакингема, Фэрбенка и Келлера (см.<sup>12</sup>) вблизи  $\lambda$ -перехода в  $\text{He}^4$  — была получена логарифмическая расходимость теплоемкости.

Возникает вопрос существует ли вообще область применимости приближения СП в жидкостях? Строго доказана<sup>13</sup> справедливость «классической» теории в системах с бесконечной размерностью пространства либо с бесконечным радиусом действия сил. В системах конечной размерности  $d$  и конечным радиусом взаимодействия  $r_0$ , как показали Вакс, Ларкин и Пикин<sup>9</sup>, область применимости «классической» теории существует при  $t < 1$ , если  $r_0 > \bar{r}$  ( $\bar{r}$  — среднее расстояние между частицами). Из условия малости флуктуационных поправок ( $\Delta C_V < C_V \sim R$ ) получаем область применимости приближения СП:

$$\left( \frac{\bar{r}}{r_0} \right)^6 < t < 1. \quad (1.5)$$

Неравенство (1.5) эквивалентно известному критерию Гинзбурга<sup>14</sup>.

В сверхпроводниках и некоторых сегнетоэлектриках во всей экспериментально достижимой области  $t$  условие (1.5) выполняется. В большинстве жидкостей, гелии, ферромагнетиках  $\bar{r}/r_0 \approx 1$  и трудно поэтому ожидать существования области применимости «классической» теории. Не исключено, однако, появление для некоторых жидкостей численно малого параметра-коэффициента перед  $\bar{r}/r_0$  в неравенстве (1.5), связанного, например, с формой молекул. Возможно также реальное дальнее действие в проводящих жидкостях (металлы).

Упомянем также подход «классической» теории к кинетическим явлениям вблизи критической точки<sup>15</sup>. Пусть гетерофазная ( $T < T_c$ ) жидкость выведена из состояния равновесия. Тогда время релаксации  $\tau_0$  «параметра порядка»  $|\Delta\rho| = (|\rho - \rho_c|)/\rho_c$  определится из уравнения

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \frac{|\Delta\rho|}{\tau_0} = \mathcal{L} \frac{\partial P}{\partial \rho} |\Delta\rho|, \quad (1.6)$$

т. е.

$$\tau_0 = \left( \mathcal{L} \frac{\partial^2 P}{\partial \rho \partial T} t \right)^{-1}.$$

Предполагается, что кинетический коэффициент  $\mathcal{L}$  не зависит от близости к критической точке. Это предположение не подтверждается экспериментом, что не удивительно, так как в «классическом» подходе не учитываются флуктуации «параметра порядка», которые в действительности определяют поведение кинетических величин по обе стороны от точки перехода.

б) Результаты масштабной теории. В области температур  $t < (r/r_0)^6$  флуктуации уже не малы и их взаимодействие при  $r_0 < r < r_c$  целиком определяет характер возникающих аномалий. Бакингом, Вайдомом, Кадановым, Покровским и Паташинским <sup>5, 16-18</sup> почти одновременно были сформулированы идеи, составившие основу современных представлений о структуре вещества в окрестности критической точки — масштабная гипотеза (scaling). Суть этих представлений состоит в следующем. Флуктуации «параметра порядка» (плотности в случае жидкости) вблизи критической точки велики \*). Их амплитуда в областях  $V \sim r_c^3$  порядка средних значений плотности. Радиус корреляции — характерный масштаб в системе — значительно превосходит радиус действия межмолекулярных сил. Несколько упрощая картину, можно сказать, что околоскритическое состояние — это «газ» капель, размер которых растет по мере приближения к критической точке. Тогда свободную энергию жидкости можно представить в виде

$$F(T, \rho) = f_0 \frac{V}{r_c^3} + F_0(T, \rho), \tag{1.7}$$

где  $f_0 \sim kT_c$ ,  $r_c = r_0 R(T, \rho)$ ,  $F_0$  — регулярная функция. Далее предполагается, что асимптотическое поведение равновесных свойств описывается простыми степенными законами (табл. I), а неаналитическая часть

Таблица I

Критические показатели равновесных физических свойств однокомпонентных жидкостей

Свойство Термодинамическая область	Изохорная теплоемкость $\frac{\rho C_V}{T} \sim \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}$	«Восприимчивость» $\frac{\partial \rho}{\partial \mu} = \rho \frac{\partial \rho}{\partial P}$	Критическая изотерма $\mu - \mu_c$	«Параметр порядка» $ \Delta \rho $	Полное напряжение $\sigma$	Радиус корреляции $r_c$	Функция корреляции	
							$G(r)$	$G(q)$
$z \rightarrow \infty (T > T_c)$	$t^{-\alpha}$	$t^{-\nu}$				$t^{-\nu}$	$r^{-1-\eta}$	$r_c^{2-\eta}$
$z = z_0 (T < T_c)$	$t^{-\alpha}$	$t^{-\nu}$		$t^\beta$	$t^\phi$	$t^{-\nu}$	при $(r/r_c) = 1$	при $qr_c \rightarrow 0$ , $q^{-(2-\eta)}$
$z \rightarrow 0$	$ \Delta \rho ^{-\alpha/\beta}$	$ \Delta \rho ^{-\nu/\beta}$	$ \Delta \rho   \Delta \rho ^{6-1}$			$ \Delta \rho ^{-\nu/\beta}$		при $qr_0 \rightarrow \infty$

свободной энергии является однородной функцией своих аргументов (см., например, <sup>21, 22</sup>) и, следовательно, ее можно представить в виде функции одной переменной, являющейся комбинацией  $T$  и  $\rho$ :  $z = t/|\Delta \rho|^{1/\beta}$ , где  $\beta = \text{const}$ :

$$r_c = r_0 R(T, \rho) = r_0 t^{-\nu} \tilde{R}(z), \tag{1.8}$$

$$F(T, \rho) = f_0 \frac{V}{r_0^3} t^{3\nu} \tilde{F}(z) + F_0(T, \rho). \tag{1.9}$$

Свойства функций  $\tilde{R}(z)$  и  $\tilde{F}(z)$  таковы, что при  $z \rightarrow \infty$  и  $z \rightarrow 0$  термодинамические величины описываются зависимостями, приведенными в табл. I.

\*) Модель вещества в масштабной теории не конкретизируется, поэтому она описывает переходы различных типов. Известен, например, <sup>19</sup> способ перевода с языка модели Изинга, описывающей несжимаемый анизотропный ферромагнетик, на язык решетчатого газа, описывающего конденсацию. Эквивалентной этим двум моделям оказывается также модель несжимаемого бинарного сплава <sup>20</sup>.

Это требование приводит к следующим соотношениям между показателями  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\nu$ :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (1.10)$$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) = 2, \quad (1.11)$$

$$d\nu = 2 - \alpha. \quad (1.12)$$

Введение новых критических показателей (КП), например  $\eta$  и  $\theta$  (см. табл. I), приводит к новым независимым соотношениям

$$(2 - \eta)\nu = \gamma, \quad (1.13)$$

$$\nu(d - 1) = \theta, \quad (1.14)$$

так что число независимых КП всегда равно двум. Существует строгое термодинамическое доказательство двух неравенств, частным случаем которых являются равенства (1.10) и (1.11). Это неравенства Рашбрука<sup>23</sup> ( $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$ ) и Гриффитса<sup>24</sup> ( $\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2$ ).

Численные значения КП могут быть получены лишь в микроскопической теории либо в эксперименте. В табл. II представлены КП для систем

Таблица II

Значения критических показателей для систем с различными размерностями пространства  $d$  и «параметра порядка»  $D$

Критические показатели Свойство	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\nu$	$\eta$	$\alpha + 2\beta + \gamma - 2$	$d\nu - 2 + \alpha$
Приближение самосогласованного поля	0	1/2	1	3	1/2	0	0	1 ( $d=2$ ), 1/2 ( $d=3$ ), 0 ( $d=4$ )
Плоская решетка Изинга, $d=2$ , $D=1$	0	1/8	7/4	15	1	1/4	0	0
Трехмерный решеточный газ ( $d=3$ , $D=1$ )	0,125	0,3121(5)	1,250	$\approx 5$	0,638	0,041	0	0,04
Численные методы $\varepsilon$ -разложения	0,77	0,339(5)	1,244	4,66	0,634	0,037	0	0,02
Трехмерная классическая модель ферромагнетика Гейзенберга ( $d=3$ , $D=3$ ; численные методы)	-0,07	0,35	1,38	$\approx 5$	0,70	0,04	0,01	0,03
Простые непроводящие жидкости (эксперимент — вероятные значения)	0,12 $\pm$ 0,02	0,34 $\pm$ 0,02	1,23 $\pm$ 0,02	4,6 $\pm$ 0,2	0,63 $\pm$ 0,02	<0,1	0,03 $\pm$ 0,08	0,01 $\pm$ 0,06

с различной размерностью пространства  $d$  и различным типом симметрии — размерностью «параметра порядка»  $D$ . КП в плоской решетке Изинга получены в результате точного решения, поэтому строгое выполнение для них соотношений масштабной теории служит одним из аргументов в ее пользу. В реальных жидкостях (вероятные значения) и трехмерном решеточном газе значения КП близки. Жидкости — «изингоподобные» системы, дискретная молекулярная структура соответствует

одномерности ( $D = 1$ ) вектора-спина в модели Изинга. Эксперименты в большинстве реальных ферромагнетиков дают значения КП, близкие к результатам численных расчетов для трехмерной изотропной модели Гейзенберга ( $D = 3$ )<sup>25, 26</sup>. Модель Гейзенберга с  $D = 2$  может быть использована для описания  $\lambda$ -перехода в жидком гелии<sup>27</sup>.

К сожалению, действительную точность численных расчетов (высокотемпературные и низкотемпературные разложения) трудно оценить<sup>21</sup>. Третий знак после запятой характеризует лишь случайную ошибку аппроксимации<sup>28</sup>. Ситуация здесь в этом отношении аналогична эксперименту (см. подробнее следующие разделы). Большой интерес в связи с этим представляет появившаяся недавно возможность аналитически рассчитать КП в трехмерной модели решеточного газа — метод  $\epsilon$ -разложения Вильсона<sup>29</sup>. Используется результат<sup>2</sup> квантовой теории поля о том, что КП зависят только от размерности пространства (при данном значении  $D$ ). Было замечено, что при  $d \rightarrow 4$  вклад флуктуаций в КП  $\rightarrow 0$  пропорционально  $\epsilon = 4 - d$ . В трехмерном случае КП вычислены с учетом членов  $\sim \epsilon^2$ <sup>30, 31</sup>. Поскольку  $\epsilon$ -разложение дает асимптотический, а не сходящийся ряд, то вклад отброшенных членов ( $\sim \epsilon^3$ ) оценить трудно. Можно думать, что точность полученных таким образом КП, во всяком случае, не хуже результатов численных методов.

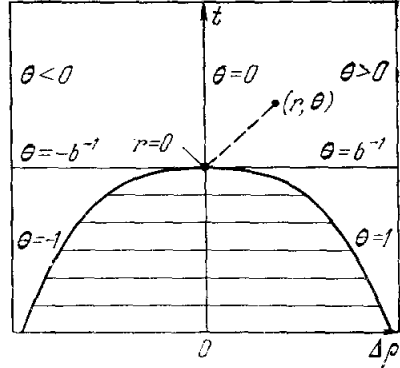


Рис. 2. Параметрическое представление уравнения состояния жидкости вблизи критической точки.

в) Масштабное уравнение состояния жидкости и поправки к асимптотическим законам. Перепишем выражение (1.9) для свободной энергии, используя соотношение (1.12) и условия (1.1), накладывающие ограничения на вид регулярной функции  $F_0(T, \rho)$ :

$$\rho F = t^{2-\alpha} \psi(z) + \rho \mu(\rho_c, T) + \psi_0(T). \tag{1.15}$$

Из (1.15) непосредственно следуют выражения для химического потенциала  $\mu = (\partial \rho F / \partial \rho)_T$  и изохорной теплоемкости  $\frac{\rho C_V}{T} = -(\partial^2 \rho F / \partial T^2)_T$ :

$$\Delta \mu = \Delta \rho | \Delta \rho |^{\delta-1} h(z), \tag{1.16}$$

$$\frac{\rho C_V}{T} = \frac{\rho_c}{T_c^2} [ | \Delta \rho |^{-\alpha/\beta} f(z) - (\Delta \rho) \mu''(T) ] - \psi_0''(T). \tag{1.17}$$

В формулах (1.16) и (1.17)

$$\Delta \mu = \frac{1}{\rho_c V_c} [ \mu(\rho, T) - \mu(\rho_c, T) ], \quad \mu''(T) = \frac{T_c^2}{\rho_c V_c} \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_{\rho=\rho_c},$$

$\mu(\rho_c, T)$  и  $\psi_0(T)$  — регулярные функции. Асимптотики  $h(z)$  и  $f(z)$ :

$$\lim h(z) \sim \begin{cases} \text{const} (z \rightarrow 0), \\ z^\gamma (z \rightarrow \infty), \end{cases} \quad \lim f(z) \sim \begin{cases} \text{const} (z \rightarrow 0), \\ z^\alpha (z \rightarrow \infty). \end{cases}$$

Для вычисления явного вида функций  $h(z)$  и  $f(z)$  наиболее удобным оказалось использование параметрического представления, предложенного Джозефсоном и Скофилдом<sup>33б</sup>. В параметрическом представлении осуществляется переход к полярным координатам: «расстоянию» до критической точки  $r$  и «угловой» переменной  $\theta$  (рис. 2). Частным случаем этого

представления является линейная модель уравнения состояния (ЛМ)<sup>34</sup>, из которой вытекают следующие выражения для функций  $h(z)$  и  $f(z)$  и масштабного аргумента  $z$ :

$$h(z) = \frac{a(1-\theta^2)}{(k|\theta|)^\delta} = a_1 \tilde{h}\left(\frac{z}{z_0}\right), \quad (1.18)$$

$$f(z) = \frac{ak}{2\alpha b^2} \gamma(\gamma-1)/(k|\theta|)^{-\alpha/\beta} = a_2 \tilde{f}(z/z_0), \quad (1.19)$$

$$z = \frac{t}{|\Delta\rho|^{1/\beta}} = (1-b^2\theta^2)^{1/\beta}, \quad (1.20)$$

где  $b^2 = (\gamma - 2\beta)/\gamma(1 - 2\beta)$ ,  $a$  и  $k$  — константы данного вещества,  $z_0 = (b^2 - 1)/k^{1/\beta}$  — значение аргумента  $z$  на кривой сосуществования.

Для ЛМ характерно то, что сингулярности содержатся лишь в зависимости от  $r$  (например,  $\rho C_V/T \sim r^{-\alpha}$ ), поэтому линии равных производных свободной энергии (изоклины) описываются аналитическими зависимостями.

Мигдал<sup>35</sup> получил уравнение состояния, непосредственно исходя из предположения об аналитичности изоклины:

$$H(m) = m + \varphi_3 m^3 + \varphi_5 m^5 + \dots, \quad (1.21)$$

где (для жидкости)  $H = \Delta\mu [P_c V_c^2 (\partial\rho/\partial\mu)]^{(\beta+\gamma)/\gamma}$ ,  $m = \Delta\rho [P_c V_c^2 (\partial\rho/\partial\mu)]^{\beta/\gamma}$ .

Сопоставление<sup>32</sup> ЛМ и уравнения Мигдала показывает, что различие между ними проявляется лишь во втором порядке по численно малому параметру  $\tilde{\epsilon} = \beta + \gamma - (3/2) \approx 0,06$ , что, как правило, несущественно при современной точности эксперимента. Этот вывод подтверждается также результатами<sup>31, 36</sup>, где методом  $\epsilon$ -разложения в одинаковых приближениях получены как коэффициенты в разложении (1.21), так и ЛМ.

Отметим, наконец, что уравнение состояния жидкости вблизи критической точки определяется лишь двумя неуниверсальными константами  $a$  и  $k$ . Функции  $\tilde{h}(z/z_0)$  и  $\tilde{f}(z/z_0)$  универсальны, т. е., как и КП, зависят лишь от  $d$  и  $D$ <sup>31</sup>.

При удалении от критической точки необходимо учитывать поправки к асимптотическим законам. Бегнер<sup>37</sup> методом  $\epsilon$ -разложения получил универсальные неаналитические поправки, которые возникают уже в «идеальной» системе — решеточном газе (табл. III). Для решеточного

Таблица III

Поправки к асимптотическим законам

Свойство	Природа поправок	Учет следующих приближений в масштабной теории <sup>37</sup>	Учет асимметрии реальных жидкостей	
			по <sup>38</sup>	по <sup>39</sup>
$ \Delta\rho  - (t/z_0)^\beta$		$t^{\beta+\Delta}$	$\pm t^{1-\alpha}$	$\pm t^{1-\alpha}$
$\mu - \mu(\rho_c, T)$		0	$t$	$t^{\gamma-\alpha+1}$
$(C_V/T) - (At^{-\alpha} + B)$		$t^{-\alpha+\Delta}$	$t^{-\alpha+2}(1-\alpha-\beta)$	$t^{-\alpha+(1-\alpha+\beta)}$
$(\partial\rho/\partial\mu) - (\mathcal{T}t^{-\gamma} + \mathcal{T}_0)$		$t^{-\gamma+\Delta}$	$t^{-\alpha}$	—

газа  $\mu(\rho_c, T)$  — линейная функция<sup>19</sup>, так что  $\mu''(T) = 0$ , а  $\rho_{жк} - \rho_c = \rho_c - \rho_g$ , т. е. существует полная симметрия относительно критической изохоры. Реальная жидкость не обладает таким свойством решеточного



газа. Уже из симметричного уравнения (1.16) следует определенная асимметрия в выражении для теплоемкости (1.17), если  $\mu''(T) \neq 0$ . Покровский<sup>38</sup> предположил, что при переходе от решеточного газа к реальной жидкости преобразование «полевых» переменных  $\mu$  и  $T$  является линейным. Одно из следствий такого преобразования — «сингулярный» диаметр кривой сосуществования (см. также<sup>22</sup>).

Грин, Купер и Левелт-Сенджерс<sup>39</sup> предложили специальное параметрическое уравнение состояния, из которого также следует «сингулярный диаметр». Поправки к другим величинам в<sup>38</sup> и<sup>39</sup> различны (см. табл. III). Поправки к теплоемкости в<sup>39</sup> и<sup>37</sup> численно близки ( $1 - \alpha - \beta \approx 0,45$ , а  $\Delta = 1/2$  в первом порядке по  $\epsilon$ ). Однако поправки, следующие из<sup>39</sup>, не удовлетворяют  $\epsilon$ -разложению и не могут поэтому рассматриваться, в отличие от результата<sup>37</sup>, как следующее приближение в масштабной теории.

г) Динамическая масштабная теория. Масштабная гипотеза была обобщена на кинетические явления<sup>40-43</sup>. Предполагается, что существует характерная критическая частота  $\omega_c$ , однозначно определяемая равновесным радиусом корреляции. Так, частота релаксации флуктуаций «параметра порядка», зависящая от импульса (волнового числа)  $q$ , отнесенная к  $\omega_c$ , оказывается универсальной функцией аргумента  $y = qr_c$ :

$$\frac{\omega_q(q, r_c)}{\omega_c} = K(y), \quad (1.22)$$

где

$$\omega_c = 2Xr_c^{-2} \equiv \frac{kT}{3\pi\tilde{\eta}^*r_c^2}, \quad (1.23)$$

$\tilde{\eta}^*$  — «высокочастотная» сдвиговая вязкость. Явный вид функции  $K(y)$  получили Феррел<sup>42</sup> и Кавасаки<sup>43</sup>:

$$K(y) = \frac{3}{4} [1 + y^2 + (y^3 - y^{-1}) \operatorname{arctg} y]. \quad (1.24)$$

Величина  $\tilde{\eta}^*$  вычислена Кавасаки и Ло<sup>44</sup>, а также Перлом и Феррелом<sup>45а</sup>. Оказалось, что отношение  $\tilde{\eta}^*/\tilde{\eta}(T)$ , где  $\tilde{\eta}(T)$  — экспериментально измеряемая сдвиговая вязкость, меняется от 1,05—1,06 при  $y \ll 1$  до  $\sim 1,3$  при  $y \approx 20$ <sup>44</sup>. Существенно, что  $\tilde{\eta}^*$  даже при  $y \rightarrow 0$  не совпадает с  $\tilde{\eta}(T)$ . Сдвиговая вязкость с учетом пространственной дисперсии  $\tilde{\eta}(y) = \tilde{\eta}(T) [1 - Q(y)]$ , так что при  $y \rightarrow 0$   $\tilde{\eta}(y) = \tilde{\eta}(T)$  (табл. IV). Свойства функции  $Q(y)$  при  $y \rightarrow \infty$  зависят от поведения  $\tilde{\eta}(T)$ , относительно которой нет однозначных теоретических предсказаний. Сдвиговая вязкость — либо «пик» конечной величины<sup>43</sup>, либо расходится по логарифмическому закону<sup>45а</sup>.

Выражения (1.22) — (1.24) можно проверить, измеряя ширину несмещенной линии релеевского расстояния света (см. табл. IV).

Зависящая от внешней частоты  $\omega$  комплексная объемная вязкость  $\zeta(\omega, r_c)$  определяется универсальной функцией приведенной частоты  $\omega^* = \omega/\omega_c$ :

$$\omega \zeta(\omega, r_c) = \mathcal{A}(T) \mathcal{Y}(\omega^*). \quad (1.25)$$

При  $y \ll 1$  в приближении Орнштейна — Цернике (показатель корреляционной функции  $\eta = 0$ )

$$\mathcal{Y}(\omega^*) = \int_0^\infty \frac{y^2}{(1+y^2)^2} \frac{\omega^*}{K(y) - i\omega^*} dy. \quad (1.26)$$

Таблица IV

Предсказания динамической масштабной теории

Кинетические свойства Область	$K(y)$	$\alpha_\Lambda \sim \text{Re } \mathcal{J}(\omega^*)$ (поглощение звука на длину волны)	Полуширина несмещенной линии рассеяния $\Gamma = \frac{1}{2} \omega q$	Температуропроводность $X = \frac{\kappa}{\rho C_p}$	Теплопроводность $\kappa$	Сдвиговая вязкость $\eta$	Объемная вязкость $\zeta$
$\omega = 0 \quad y \ll 1$	$y^2$		$X(0) q^2$	$X(0) = \frac{kT}{6\pi\eta^* r_c}$	$\sim r_c^{1-\eta}$	$\sim \ln(r_0/r_c)$ или «пик»	$\sim r_c^3$
$y \lesssim 1$	$y^2 \left(1 + \frac{3}{5} y^2\right)$		$X(0) q^2 \left(1 + \frac{3}{5} q^2\right)$	$X(0) \left(1 + \frac{3}{5} q^2\right)$	$\kappa(y)$	$\tilde{\eta}(y)$	
$y \gg 1$	$\frac{3}{8} \pi$		$\frac{kT}{16\tilde{\eta}^*} q^3$	$\frac{kT}{16\tilde{\eta}^*} q$	$\sim q^{-(1-\eta)}$	$\sim \ln(r_0 q)$	
$\omega \neq 0$		$\sim \omega^*$					$\sim \omega_c^{-1}$
$\omega^* \ll 1$							$\sim r_c^3$
$\omega^* \gg 1$		const					$\sim \omega^{-1}$

Действительная часть (1.25) определяет избыточный коэффициент поглощения, а мнимая — дисперсия скорости звука, обусловленные аномалией объемной вязкости. Так, коэффициент поглощения на длину волны звука <sup>43</sup>

$$\alpha_\Lambda = \frac{\pi\omega}{\rho u^2} \text{Re } \zeta = \frac{kT^2 v^2}{\pi r T^2 r_0^3} g(T) t^{-\alpha} \text{Re } \mathcal{J}(\omega^*). \quad (1.27)$$

Для однокомпонентных жидкостей \*)  $g(T) \approx C\bar{v}^1$ . Из табл. IV видно, что при  $y \ll 1$  и  $\omega^* \ll 1$  кинетические коэффициенты не зависят от  $q$  и  $\omega$ , а определяются лишь  $r_c$ . При  $y \gg 1$  и  $\omega^* \gg 1$  происходит замена  $r_c \rightarrow q^{-1}$ ,  $\omega_c \rightarrow \omega$  и кинетические коэффициенты не зависят от близости к критической точке. Аналогично равновесной динамической масштабная теория сводит функции двух переменных  $q$  и  $r_c$  (или  $\omega$  и  $r_c$ ) к функциям одной переменной  $y$  или  $\omega^*$  (гипотеза однородности). Функция  $K(y)$  универсальна, и динамическое уравнение состояния однозначно следует из статического, т. е. определяется теми же двумя неуниверсальными константами. Попытки <sup>46</sup> получить КП для кинетических коэффициентов с помощью  $\epsilon$ -разложения привели к результатам, которые не согласуются с предсказаниями динамической масштабной теории. Таким образом, микроскопически динамическая масштабная теория в настоящее время не является обоснованной. Но и в рамках существующей теории не вполне выяснен характер поведения кинетических величин в области высоких частот. Результаты (1.24) и (1.26) получены с использованием корреляционной функции  $G(q)$  Орнштейна — Цернике (1.3). При  $y \ll 1$  эта функция правильно передает зависимость от  $q$  (см. ниже формулу (3.2)), так как в трехмерных системах показатель корреляционной функции  $\eta \ll 1$ . К сожалению, точный вид  $G(q)$  при  $y \gg 1$  неизвестен. Как показывает анализ <sup>47</sup>, вряд ли уточнение вида  $G(q)$  при  $y \gg 1$  существенно скажется на поведении ширины линии рассеяния. В то же время, поведение объем-

\*) Выражение для  $g(T)$  в бинарных растворах приведено в работе <sup>45b</sup>.

ной вязкости и, следовательно, поглощение звука при  $\omega^* \gg 1$  весьма чувствительны к наличию в  $G(q)$  температурно-зависящих членов при больших  $q$ , так как функция  $\mathcal{J}(\omega^*)$  получена дифференцированием  $G(q)$  по температуре <sup>43</sup>. Так, интеграл (1.26) спадает, как  $(\omega^*)^{-1/3}$  при  $\omega^* \gg 1$ , и лишь учет в  $G(q)$  членов следующего порядка <sup>28</sup> показывает, что в действительности при  $\omega^* \rightarrow \infty \mathcal{J}(\omega^*) = \text{const}$ .

Отметим, что выражение для коэффициента температуропроводности по форме совпадает с формулой Эйнштейна — Стокса для коэффициента диффузии броуновской частицы. Таким образом, и в отношении кинетических свойств можно сказать, что критическое состояние — это «газ» каплей размером  $r_c$  и «временем жизни»  $\tau \approx \omega_c^{-1} \sim r_c^3$ . Если звуковая волна распространяется в среде таких капель, то существуют две характерные частоты:  $\omega = \omega_c$  — период звуковой волны порядка  $\tau$  и  $\omega = \omega_0 \approx u/r_c$  — длина волны  $\Lambda$  порядка размера капли. Первый эффект описывается формулой (1.25) и наблюдается при  $\omega \approx 10^5 - 10^7 \text{ сек}^{-1}$ . Во втором случае также должно наблюдаться избыточное поглощение звука, но уже связанное с теплопроводностью:  $\alpha_\Lambda \approx (\pi\omega/\rho u^2) \kappa/\rho C_V$ , и вследствие роста теплопроводности  $\kappa \sim r_c^{1-n}$  может произойти нарушение адиабатичности в звуковой волне <sup>48</sup> и возникнуть связанная с этим отрицательная дисперсия скорости звука. Оценки <sup>49</sup> характерной частоты  $\omega_0$ , при которой  $\Lambda \approx r_c$ , показывают, что при  $t \approx 10^{-4}$   $\omega_0 \approx 10^9 \text{ сек}^{-1}$  (гиперзвуковая частота). Этот эффект аналогичен нарушению адиабатичности звуковой волны, распространяющейся в газе при  $(\Lambda/l) \approx 1$  <sup>50</sup> ( $l$  — длина свободного пробега). Однако, в отличие от газов, среда вблизи критической точки остается сплошной:  $\Lambda/r_0 \gg 1$ .

Альтернативный подход к динамическим явлениям вблизи фазовых переходов предложен Поляковым <sup>51</sup> для  $\lambda$ -перехода в гелии. В частности, предполагаются независимые от равновесных кинетические КИ. В настоящее время только эксперимент может ответить на вопрос, насколько такой подход применим к критическим точкам жидкостей.

д) **Изоморфизм критических явлений.** Универсальный характер взаимодействия критических флуктуаций, эквивалентность некоторых простых моделей, описывающие переходы различного типа, позволяют сделать более общее утверждение <sup>52</sup> об изоморфности критических явлений. Фазовые переходы будем называть изоморфными, если термодинамические потенциалы при соответствующем выборе переменных (изоморфные переменные) имеют одинаковый функциональный вид. Практический смысл гипотезы изоморфности состоит в возможности описать фазовые переходы в сложных объектах с большим числом независимых переменных (например, растворы) на языке некоторой «идеальной» системы, характер аномалий в которой известен.

Так, результаты масштабной теории справедливой (без дополнительных предположений) лишь для систем с изолированной точкой перехода, которая описывается двумя независимыми переменными (например,  $T$  и  $H$ ) и, следовательно, двумя независимыми КИ. Из реальных объектов лишь критическая точка однокомпонентной жидкости является изолированной, все остальные фазовые переходы происходят на линиях либо поверхностях. Описание таких систем происходит в два этапа. На первом этапе термодинамический потенциал сложной системы сводится к потенциалу «идеальной» системы путем выбора изоморфных переменных. Правила выбора изоморфных переменных сформулированы в работах <sup>53-54</sup>. Для описания бинарного раствора в качестве «идеальной» системы может быть выбрана однокомпонентная жидкость, изоморфная в свою очередь моделям решеточного газа и бинарного сплава. Если в жидкости появляется

новая переменная — концентрация  $x$  растворенного вещества, то термодинамические сечения в растворе будут изоморфными аналогичным сечениям однокомпонентной жидкости, если фиксировать сопряженную концентрацию «обобщенную силу» — разность химических потенциалов растворенного вещества и растворителя  $\tilde{\mu} = \mu_2 - \mu_1 = (\partial F / \partial x)_{T, V}$  (табл. V).

Тогда изоморфная свободная энергия бинарного раствора имеет вид (ср. (1.15))

$$\rho F(T, \rho, \tilde{\mu}) = t(\tilde{\mu})^{2-\alpha} \psi(z(\tilde{\mu})) + \rho \mu_1(\rho_c(\tilde{\mu}), T) + \psi_0(T, \tilde{\mu}), \quad (1.28)$$

где

$$t(\tilde{\mu}) = \frac{|T - T_c(\tilde{\mu})|}{T_c(\tilde{\mu})}, \quad z(\tilde{\mu}) = \frac{t(\tilde{\mu})}{|\Delta \rho(\tilde{\mu})|^{1/\beta}},$$

$$\Delta \rho(\tilde{\mu}) = \frac{\rho - \rho_c(\tilde{\mu})}{\rho_c(\tilde{\mu})}.$$

Таким образом, в изоморфной системе число независимых КП всегда равно двум. При описании критических точек равновесия жидкость-жидкость бинарных растворов в качестве «идеальной» системы удобно выбрать несжимаемый расслаивающийся бинарный сплав (переменные  $T$  и  $x$ ). Тогда изоморфный потенциал

$$\Phi(T, x, P) = t(P)^{2-\alpha} \psi(z(P)) + x \tilde{\mu}(x_c(P), T) + \psi_0(T, P). \quad (1.29)$$

Переменные  $(T, x, P)$  и  $(T, \rho, \tilde{\mu})$  эквивалентны для описания растворов, и выбор между ними определяется исключительно соображениями удобства.

Реальные условия эксперимента накладывают ограничения на выбор переменных. Эксперимент вблизи критических точек жидкость-жидкость обычно ведут в присутствии насыщенного пара и давление практически остается постоянным. Вблизи критической точки жидкость-газ обеспечить постоянство давления трудно. Еще труднее поддерживать условие  $\tilde{\mu} = \text{const}$  при изменении температуры (для этого пришлось бы менять концентрацию в процессе измерения). Эксперимент ведется при постоянных  $\rho$  и  $x$ , а  $\tilde{\mu}$  становится функцией температуры. В этом случае экспериментальные условия не являются изоморфными и, как впервые показал Фишер<sup>53</sup>, возникает перенормировка КП. В частности, теплоемкость  $C_{V, x}$  — конечная величина, в бесконечность обращается лишь ее производная по температуре. Возможность экспериментального наблюдения перенормировки определяется величиной параметра  $\xi$ , зависящего от свойств раствора (характера критической линии). Для систем жидкость-газ<sup>49, 55</sup>

$$\xi(x) \approx A \frac{dx}{d\tilde{\mu}} \left( \frac{dT_c}{dx} \right)^2, \quad (1.30)$$

где полные производные означают дифференцирование вдоль критической линии. Для систем жидкость-жидкость

$$\xi(\rho) \approx A \frac{d\rho}{dP} \left( \frac{\partial T_c}{\partial \rho} \right)^2. \quad (1.31)$$

Термодинамические величины при  $x = \text{const}$ ,  $\rho = \rho_c(x)$  выражаются через универсальную функцию  $f(t/\xi^{1/\alpha})$ <sup>4</sup>. Асимптотики этой функции таковы, что при  $t^\alpha \ll \xi$  КП перенормированы, а при  $t^\alpha \gg \xi$  перенормировка отсутствует (табл. VI). Вследствие малости  $\alpha$  ( $\sim 0,1$ ) промежуточная область, где  $t^\alpha \sim \xi$ , может быть растянута на несколько порядков по  $t$ .

Представляют интерес случаи, когда  $\xi$  является малым параметром.

Таблица V

Правила выбора изоморфных термодинамических величин

Термодинамические величины Система	«Координата» X	«Сила» Y	Термодинамический потенциал	
			$\Psi(Y)$	$\Psi + XY$
Несжимаемый ферромагнетик	$m = -\frac{\partial \Phi}{\partial H}$	$H = \frac{\partial F}{\partial m}$	$\Phi(H, T)$	$F(m, T) = \Phi + mH$
Однокомпонентная жидкость	$\rho = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T$	$\mu = \left(\frac{\partial \rho F}{\partial \rho}\right)_T$	$-P(\mu, T)$	$\rho F(T, \rho) = -P + \mu\rho$
Бинарный раствор (жидкость-газ)	$\rho = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1}\right)_{T, \tilde{\mu}}$	$\mu_1 = \left(\frac{\partial \rho F}{\partial \rho}\right)_{T, \tilde{\mu}}$	$-P(\mu_1, T, \tilde{\mu})$	$\rho F(T, \rho, \tilde{\mu}) = -P + \mu_1\rho$
Несжимаемый расплаивающийся бинарный сплав ( $E_{11} + E_{22} - 2E_{12} > 0$ )	$x = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \tilde{\mu}}\right)_T$	$\tilde{\mu} = \mu_2 - \mu_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_T$	$\mu_1(\tilde{\mu}, T)$	$\Phi(x, T) = \mu_1 + \mu x$
Бинарный раствор (жидкость-жидкость)	$x = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \tilde{\mu}}\right)_{T, P}$	$\tilde{\mu} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{T, P}$	$\mu_1(\tilde{\mu}, T, P)$	$\Phi(x, T, P) = \mu_1 + \mu x$
Термодинамические величины Система	«Поле»	«Параметр порядка»	Восприимчивость	Теплоемкость
Несжимаемый ферромагнетик	$H$	$m$	$\frac{\partial m}{\partial H}$	$C_m = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_m$
Однокомпонентная жидкость	$\mu - \mu(\rho_c, T)$	$ \Delta \rho $	$\frac{\partial \rho}{\partial \mu} = \rho \frac{\partial \rho}{\partial P}$	$\rho C_V = -T \left(\frac{\partial^2 \rho F}{\partial T^2}\right)_V$
Бинарный раствор (жидкость-газ)	$\mu_1 - \mu_1[\rho_c](\tilde{\mu}, T)$	$ \Delta \rho(\tilde{\mu}) $	$\frac{\partial \rho}{\partial \mu_1} = \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T, \tilde{\mu}}$	$\rho C_V, \tilde{\mu} = -T \left(\frac{\partial^2 \rho F}{\partial T^2}\right)_{V, \tilde{\mu}}$
Несжимаемый расплаивающийся бинарный сплав ( $E_{11} + E_{22} - 2E_{12} > 0$ )	$\tilde{\mu} - \tilde{\mu}(x_c, T)$	$ \Delta x $	$\left(\frac{\partial x}{\partial \tilde{\mu}}\right)_T$	$C_x = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_x$
Бинарный раствор (жидкость-жидкость)	$\tilde{\mu} - \tilde{\mu}[x_c(P), T]$	$ \Delta x(P) $	$\left(\frac{\partial x}{\partial \tilde{\mu}}\right)_{T, P}$	$C_{x, P} = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_{x, P}$

Таблица VI

Перенормировка критических показателей  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$   
в бинарных растворах при фиксированных  $x$  и  $p$

Термодинамическая величина	$t(\tilde{\mu})$ или $t(P)$	$ \Delta\rho(x) $ или $ \Delta x(p) $	$C_V, x$	$C_P, x \sim$ $\sim (\frac{\partial\rho}{\partial P})_{T,x}$	$(\frac{\partial P}{\partial\rho})_{T,\mu}$	$(\frac{\partial\mu}{\partial x})_{T,P}$	$(\frac{\partial x}{\partial\mu})_{T,V}$ $\sim (\frac{\partial P}{\partial x})_{T,V}^{-1}$
$t \ll \xi^{1/\alpha}$	$(t/\xi)^{1/(1-\alpha)}$	$t^{\beta/(1-\alpha)}$	$\text{const} -$ $-t^{\alpha/(1-\alpha)}$	$t^{-\alpha/(1-\alpha)}$	$t^{\gamma/(1-\alpha)}$	$t^{\gamma/(1-\alpha)}$	$t^{-\alpha/(1-\alpha)}$
$\xi^{1/\alpha} \ll t \ll$ $\ll \xi^{1/\gamma}$	$\sim t$	$t^\beta$	$t^{-\alpha}$	$t^{-\alpha}$	$t^\gamma$	$t^\gamma$	$t^{-\alpha}$
$t \gg [\tilde{\xi}(x)]^{1/\gamma}$ $t \gg [\tilde{\xi}(p)]^{1/\gamma}$	$\sim t$	$t^\beta$	$t^{-\alpha}$	$t^{-\gamma}$ $t^{-\alpha}$	$t^\gamma$ const	const $t^\gamma$	$t^{-\alpha}$ $t^{-\gamma}$

Разбавленные растворы ( $x \ll 1$ ). Тогда

$$\xi(x) \approx \frac{Ax}{RT_c} \left( \frac{dT_c}{dx} \right)^2. \quad (1.32)$$

Поведение разбавленного раствора вблизи критической точки не подчиняется законам обычных разбавленных растворов<sup>3</sup> и определяется наличием двух «конусов»  $t^\alpha = \xi$  и

$$t^\gamma = \tilde{\xi} \approx x \left( \frac{1}{P_c} \frac{dP_c}{dx} \right)^2,$$

определяющих соответственно область перенормировки КП и область искажения характера аномалий коэффициента изотермической сжимаемости (табл. VII). Так как в разбавленном растворе  $\tilde{\xi} \approx \xi \sim x$ , различие в ширине «конусов» определяется различием  $\alpha$  и  $\gamma$ . Внутри «конусов» раствор нельзя считать разбавленным ни при каких  $x$ . Характерными для разбавленных растворов вблизи критической точки являются аномалии парциальных мольных объемов и энтальпий, которые были предсказаны и экспериментально изучены Кричевским и его сотрудниками<sup>56</sup>. Эти аномалии связаны с обращением в бесконечность в критической точке растворителя величин  $(\partial\rho/\partial x)_{T,P} \sim x^{-1}$  и  $(\partial\tilde{\mu}/\partial T)_{P,T} \sim x^{-1}$  (см. табл. VII).

Точки экстремумов на критических линиях. Если  $(dT_c/dx) = 0$  либо  $(dT_c/dP) = 0$ , то  $\xi = 0$  и перенормировка КП отсутствует. Область деформации аномалии сжимаемости при этом остается, если  $\tilde{\xi} \neq 0$ .

Растворы с числом малым значением  $\xi$ . Это прежде всего растворы изотопов<sup>57а</sup>, где  $(1/T_c)(dT_c/dx) \ll 1$ , и большинство систем жидкость-жидкость, где, как и в жидком гелии<sup>12</sup>,  $\rho R (dT_c/dP) \ll 1$ . В этих случаях область перенормировки  $t^\alpha < \xi$  оказывается экспериментально недостижимой<sup>52, 57б</sup>.

В работе<sup>55</sup> рассмотрена также специфическая для жидких систем возможность, когда критическая плотность зависит от концентрации гораздо сильнее критической температуры ( $(T_c/\rho_c) d\rho_c/dT_c \gg 1$ ). В этом

Таблица VII

Поведение термодинамических величин в разбавленном растворе  
вблизи критической точки растворителя

Термодинамическая величина	$C_{V, x}$	$C_{P, x} \sim \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T, x}$	$\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right)_{T, P}$	
Термодинамическая область				
$x > t^\alpha \frac{RT_c}{A} \left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)^2$	$x^{-1}$	$x^2 (t/x)^{-\alpha/(1-\alpha)}$	$x^2 (t/x)^{-\gamma'(1-\alpha)}$	
$t^\gamma \left(\frac{1}{P_c} \frac{dP_c}{dx}\right)^2 < x < t^\alpha \frac{RT_c}{A} \left(\frac{dT_c}{dx}\right)^2$	$t^{-\alpha}$	$x$	$x^2 t^{-\gamma}$	
$x < t^\alpha \left(\frac{1}{P_c} \frac{dP_c}{dx}\right)^2$	$t^{-\alpha}$	$t^{-\gamma}$	$x$	
Термодинамическая величина	$\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right)_{T, V}$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{T, P}$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{T, V}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_{T, P}$
Термодинамическая область				
$x > t^\alpha \frac{RT_c}{A} \left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)^2$	$x^{-1}$	$x^{-1}$	$x^{-1}$	const
$t^\gamma \left(\frac{1}{P_c} \frac{dP_c}{dx}\right)^2 < x < t^\alpha \frac{RT_c}{A} \left(\frac{dT_c}{dx}\right)^2$	$x$	$x^{-1}$	$\ln x$	$x^{-1}$
$x < t^\alpha \left(\frac{1}{P_c} \frac{dP_c}{dx}\right)^2$	$x$	$x^{-1}$	$\ln x$	$x^{-1}$

случае характер перенормировки иной (например, существует область  $t$ , где  $\alpha \rightarrow -\alpha/\beta$ ).

Высказаны также соображения<sup>52, 58</sup> в пользу изоморфности кинетических коэффициентов (табл. VIII). Если в эксперименте фиксируются

Таблица VIII

Изоморфизм кинетических коэффициентов

Зависимость от $r_c$	$r_c^{1-\eta}$	$r_c^{-1}$	$r_c^3$	$r_c^{-3}$
Система				
Однокомпонентная жидкость	Теплопроводность $\kappa$	Температуропроводность $\chi$	Объемная вязкость $\zeta$	Критическая частота $\omega_c = 2\chi r_c^{-2}$
Бинарный раствор	Кинетические коэффициенты $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}$	Коэффициент взаимной диффузии $D$	» »	Критическая частота $\omega_c = 2Dr_c^{-2}$

Кинетические коэффициенты  $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}$  определяют потоки тепла ( $j_1$ ) и вещества ( $j_2$ ) в растворе<sup>48</sup>:  $j_1 = -\tilde{\gamma} \nabla T - T \tilde{\beta} \nabla \mu$ ,  $j_2 = -\tilde{\alpha} \nabla \mu - \tilde{\beta} \nabla T$ , причем  $\kappa = \tilde{\gamma} - (\tilde{\beta}^2 T / \tilde{\alpha})$ . Сингулярные части  $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}$  связаны соотношением<sup>58</sup>

$$\tilde{\gamma} = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P, T}, \quad \tilde{\beta} = T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P, T}^2, \quad \tilde{\alpha}.$$

неизоморфные переменные, то КП кинетических коэффициентов перенормируются так же, как и КП термодинамических величин.

Следствия, вытекающие из гипотезы изоморфности подтверждаются результатами решения декорированных решеточных моделей (см. <sup>4</sup>), описывающих системы, подобные ферромагнетику с примесями. Для описания многообразия критических явлений в жидких растворах пока возможен лишь использованный в <sup>52-55</sup> феноменологический подход.

е) В ы в о д ы. 1) Характер критических аномалий в области  $t < (\bar{r}/r_0)^6$  определяется взаимодействием растущих флуктуаций. Это взаимодействие носит универсальный характер.

2) Сингулярности физических величин вблизи критической точки описываются степенными законами. Показатели степени, связанные между собой универсальными соотношениями, зависят лишь от размерности пространства и типа симметрии системы. Два критических показателя являются независимыми.

3) Уравнение состояния жидкости вблизи критической точки определяется универсальной функцией и двумя неуниверсальными (зависящими от индивидуальности объекта) константами.

4) Кинетические явления вблизи критической точки связаны с существованием характерной частоты, которая выражается через равновесный радиус корреляции.

5) Системы, описывающиеся различным числом независимых термодинамических переменных, вблизи критических точек изоморфны друг другу. Это означает, что, фиксируя соответствующим образом выбранные (изоморфные) переменные, можно свести термодинамический потенциал сложной системы к потенциалу некоторой «идеальной» системы с известными свойствами. Таким способом можно описать критические явления в растворах на языке масштабной теории, развитой для однокомпонентной жидкости.

## 2. ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК ЖИДКОСТЕЙ

а) И с к а ж е н и е х а р а к т е р а а н о м а л и й и з м е р я е м ы х в е л и ч и н р а з л и ч н ы м и в о з м у щ е н и я м и. Усилия экспериментаторов в настоящее время направлены в основном на выяснение количественных характеристик критических аномалий. Количественный эксперимент вблизи особой точки всегда труден. Приведем характерный пример. Чтобы различить логарифмическую ( $\alpha = 0$ ) и слабую степенную ( $\alpha \approx 0,1$ ) температурные зависимости теплоемкости, надо измерять приращение этой величины на интервале аппроксимации с точностью заведомо выше 10%. При  $t = 10^{-4} - 10^{-5}$  и уменьшении калориметрической «ступеньки»  $\Delta T$  от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  °К случайная ошибка только за счет погрешности измерения температуры ( $\sim 10^{-4}$  °К в собственной шкале термометра) вырастает от 1 до 10%. Точность определения приращения теплоемкости будет еще ниже за счет «регулярной части» и теплоемкости собственно калориметра. Подобные обстоятельства вынуждают экспериментаторов работать на пределе чувствительности измерительной аппаратуры. Высокие требования к точности измерений в этой области физики уже привели к значительному прогрессу в технике тепловых измерений <sup>59</sup>, спектроскопии оптического смешения <sup>60</sup>,  $P - V - T$ -измерений <sup>61, 62a</sup>.

Однако, как правило, надежность экспериментальных результатов в критической области определяется не столько разрешающей силой



аппаратуры, сколько физическим состоянием объекта исследования. Воспроизводимые искажения «идеальных» зависимостей нередко являлись источниками распространения ошибочных представлений о характере критических аномалий. В реальном образце фазовый переход происходит в присутствии различного рода возмущающих факторов: внешних полей, примесей и т. п. В условиях, когда восприимчивость системы растет  $\sim t^{-\nu}$ , даже малые возмущения  $\Delta E \ll kT_c$  так или иначе искажают картину фазового перехода в области

$$t \lesssim t_0 = \left( \frac{\Delta E}{kT_c} \right)^n, \quad (2.1)$$

где  $n$  — константа, определяющаяся критическими показателями невозмущенной системы. Даже кратковременные возмущения, например связанные с процессом измерения, могут оказаться существенными, так как

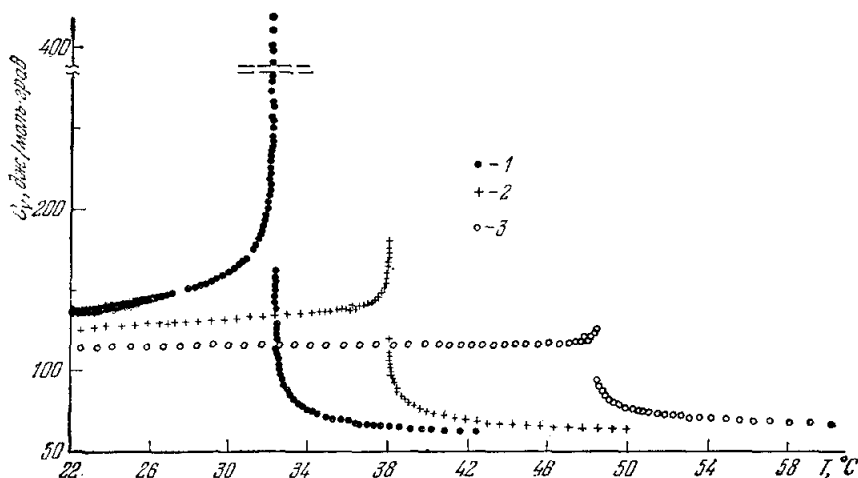


Рис. 3. Влияние равновесных примесей на поведение теплоемкости вблизи критической точки<sup>55</sup>.

1 — чистый этан, 2 — 1%-ный раствор гептана в этане, 3 — 3% гептана.

вблизи критической точки сильно растут характерные времена релаксации  $\tau_0$ . Введем обозначения:  $\tau_\Delta$  — время действия возмущения,  $\tau$  — время измерения. Будем рассматривать «постоянные» ( $\tau_\Delta \gg \tau$ ) и «импульсные» ( $\tau_\Delta \ll \tau$ ) возмущения. Примеры первых: примеси, стационарные температурные градиенты, гравитационное поле. Примеры вторых: нестационарные температурные градиенты (например, результат включения нагревателя), перемешивание. В каждом случае измерение может быть равновесным ( $\tau_0 \ll \tau$ ) и неравновесным ( $\tau_0 \gtrsim \tau$ ).

Остановимся на примерах возмущений, наиболее часто встречающихся в реальном эксперименте.

1) *Примеси.* Роль равновесных ( $\tau_0 \ll \tau$ ) примесей может быть понята и учтена на основе гипотезы изоморфности (предыдущий раздел). Область  $t$ , в которой критические аномалии искажены, зависит от характера измеряемой величины. Так, изохорная теплоемкость перестает стремиться к бесконечности ( $-\alpha \rightarrow \alpha/(1-\alpha)$ ) в области  $t < t_0 = \xi^{1/\alpha}$  (рис. 3). Здесь же происходит перенормировка КП  $\gamma \rightarrow \gamma/(1-\alpha)$ ,  $\beta \rightarrow \beta/(1-\alpha)$  при измерении соответственно интенсивности рассеянного света ( $\sim \rho \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T, \mu}$ ) и разности плотностей сосуществующих фаз. Если

измеряемые величины — наклоны изотерм  $(\partial\rho/\partial P)_{T,x}$  и температура исчезновения мениска при фиксированной плотности («классические»  $P - V - T$ -измерения), то область искажения в первом случае  $t_0 = \xi^{1/\nu}$ , во втором —  $t_0 = \xi^{1/\beta}$ .

Если примеси не успевают приходить в равновесие с окружающей средой ( $\tau_0 > \tau$ ), то их называют «замороженными»<sup>4</sup>. В твердых телах примеси, как правило, «замороженные». В ряде случаев такая ситуация может возникать и в жидкостях, хотя характерные времена релаксации здесь существенно меньше.

Если в системе изменились термодинамические условия (например, температура), то равновесная концентрация примеси устанавливается за время

$$\tau_0 = \frac{l^2}{D} = \frac{l^2}{D_0} t^{-\nu}, \quad (2.2)$$

где  $D_0 = kT_c/6\pi\tilde{\eta}r_0 \approx 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек (для  $T_c = 300$  °К,  $\tilde{\eta} = 5 \cdot 10^{-3}$  гсек/см,  $r_0 = 2 \cdot 10^{-8}$  см),  $\nu \approx 2/3$ ,  $l$  — характерный размер неоднородности. В однородной области ( $T > T_c$ )  $l \approx r_c = r_0 t^{-\nu}$ , если отсутствуют другие возмущения (температурные градиенты, например), поэтому  $\tau_0 \ll 1$  сек при  $t > 10^{-5}$ .

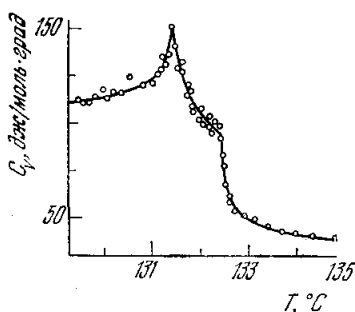


Рис. 4. Влияние «замороженных» примесей и температурных градиентов на поведение теплоемкости вблизи критической точки (воздух<sup>62б</sup>).

равновесная концентрация примеси устанавливается путем диффузии через границу раздела фаз и характерный размер  $l \sim V^{1/3}$  ( $V$  — объем фазы). При  $l \approx 0,1 - 1$  см в отсутствие перемешивания величина  $\tau_0$  может достигать десятков и сотен часов — примеси будут «замороженными». Теплоемкость в системе с «замороженными» примесями остается конечной величиной<sup>4</sup>. Существуют по крайней мере две выделенные точки по температуре:  $T_1 = T_c(x_1)$  и  $T_2 = T_c(x_2)$ , соответствующие двум значениям  $T_c$ , зависящим от концентрации примеси в каждой из фаз, причем  $T_c(x_2) < T_c(\bar{x}) < T_c(x_1)$  (рис. 4).

Подчеркнем различие между равновесными и «замороженными» примесями.

В первом случае фазовый переход не размывается, происходит лишь перенормировка КП при  $t < t_0 = \xi^{1/\alpha}$ , во втором — фазовый переход размыт, и в более широкой по сравнению с  $t_0 = \xi^{1/\alpha}$  области  $t \approx (T_1 - T_2)/T_c$  сингулярности термодинамических величин отсутствуют.

Приведем оценку влияния равновесной примеси 0,5% воздуха на измерения вблизи критической точки двуокиси углерода ( $\xi \approx \xi \approx 10^{-2}$ ). Область искажения характера аномалии  $C_V$  экспериментально недостижима ( $t_0 = \xi^{1/\alpha} \approx 10^{-15} - 10^{-20}$ ), однако «сильная» аномалия  $(\partial\rho/\partial P)_T$  будет искажена уже при  $t \approx \xi^{1/\nu} \approx 10^{-2}$ .

2) *Гравитационный эффект.* Вследствие аномально большой сжимаемости поле тяжести вблизи критической точки приводит к заметной зависимости плотности от высоты сосуда  $h$ . Критическая плотность реализуется лишь на определенной высоте. Подобная система изоморфна ферромагнетику, помещенному в неоднородное магнитное поле таким образом, что в середине образца поле равно нулю. Интервалы «размазки» фазового перехода гравитационным полем<sup>4, 63, 64</sup> приведены в табл. IX.

Таблица IX

Влияние различных возмущений на критические явления в жидкостях

Интервалы «размазки» и время релаксации		Характер возмущения		
		Примеси (I—равновесные, II—«замороженные», $x^*$ —концентрация примеси)	Гравитационное поле ( $h$ —высота, $g$ —ускорение свободного падения)	Градиенты температуры $\Delta T/l$ ( $l$ —масштаб неоднородности)
Однокомпонентная жидкость	$t_0$	$\left[ x^* \frac{A}{RT_c} \left( \frac{dT_c}{dx^*} \right)^2 \right]^{1/\alpha}$ (I) $x^* \frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx^*}$ (II)	$\left( \frac{\mathcal{T}}{\rho_c} z_0^\beta g h \right)^{1/\beta\delta}$	$\left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_V \frac{\mathcal{T}}{\rho_c} z_0^\beta \Delta T \right]^{1/\beta\delta}$
	$ \Delta \rho _0$	$\sim t_0^\beta$	$\left( \frac{\rho_c}{P_c \mathcal{R}} g h \right)^{1/\delta}$	$\left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_V \frac{\rho_c \Delta T}{P_c \mathcal{R}} \right]^{1/\delta}$
	$\tau_0$	$\left( \frac{l^2}{D_0} \right) t^{-\nu}$	$\frac{1}{g} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S$	$\left( \frac{l^2}{\mathcal{Z}_0} \right) t^{-\nu}$
Бинарный раствор	$t_0$	$\left[ x^* \frac{A}{RT_c} \left( \frac{dT_c}{dx^*} \right)^2 \right]^{1/\alpha}$ (I) $x^* \frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx^2}$ (II)	$\left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T,p} \frac{\mathcal{T}}{\rho_c} z_0^\beta g h \right]^{1/\beta\delta}$	$\left( z_0^\beta \frac{\mathcal{Z}_T \Delta T}{\mathcal{Z}_0 T_c} \right)^{1/(\beta+\nu)}$
	$ \Delta x _0$	$\sim t_0^\beta$	$\left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{T,p} \frac{g h}{\rho_c R T_c \mathcal{R}} \right]^{1/\delta}$	$\left( z_0^{-\nu} \frac{\mathcal{Z}_T \Delta T}{\mathcal{Z}_0 T_c} \right)^{\beta(\beta+\nu)}$
	$\tau_0$	$(l^2/\mathcal{Z}_0) t^{-\nu}$	$(h^2/\mathcal{Z}_0) t^{-\nu}$	$(l^2/\mathcal{Z}_0) t^{-\nu}$

Область искажения равновесными примесями «сильных» аномалий ( $C_p \sim (\partial \rho / \partial \mu) = \mathcal{T} t^{-\nu}$ ):  $t_0 \approx \xi^{1/\nu} \mathcal{Z}_T = \tilde{\alpha} (\partial \tilde{\mu} / \partial T) + \tilde{\beta}$  — коэффициент термодиффузии<sup>48</sup>,  $\mathcal{Z}_T \approx \mathcal{Z}_0 = kT/6\pi\eta r_0$ . Константа  $\mathcal{R}$  определяется из уравнений  $\Delta \mu = \mathcal{R} \Delta \rho |\Delta \rho|^{\delta-1}$  или  $\Delta \tilde{\mu} = \mathcal{R} \Delta x |\Delta x|^{\delta-1}$ .

Оценим  $t_0$  и  $|\Delta \rho_0|$  по формулам табл. IX для простых жидкостей типа Ar, Xe, CO<sub>2</sub><sup>63</sup>:  $t_0 \approx 10^{-4}$ ,  $|\Delta \rho|_0 \approx 5 \cdot 10^{-2}$  при  $h \approx 1$  см ( $z^\beta \approx 0,5$  ( $P_c/\rho_c^2$ ))  $\mathcal{T} \approx (\delta \mathcal{R})^{-1} \approx 0,06$ ,  $\mathcal{R} \approx 3$ ).

Поведение растворов в гравитационном поле<sup>65, 66</sup> полностью изоморфно поведению однокомпонентных жидкостей. По высоте сосуда  $\tilde{\mu}(T, x, P) = \text{const}$ . Выражения для  $t_0$  и  $|\Delta \rho|_0$ , полученные из условия  $\Delta \mu_1(T, \rho, \tilde{\mu}) = \rho^{-1} dP$  при  $\tilde{\mu} = \text{const}$ , эквивалентны формулам табл. IX для однокомпонентных жидкостей. Константы  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{R}$  и  $z_0 = z_0(\tilde{\mu})$  определяются тогда выражением (1.28) для изоморфной свободной энергии при  $z \rightarrow \infty$  и  $z \rightarrow 0$ . Вблизи критических точек жидкость-жидкость удобнее исходить непосредственно из условия  $\tilde{\mu}(T, x, P) = \text{const}$ , чтобы найти «размазку» по концентрации и связанное с ней значение  $t_0$  (см. табл. IX).

Приведем оценку  $t_0$  и  $|\Delta x|_0$  для раствора метанол-циклогексан ( $(1/\rho_c) \partial \rho / \partial x \approx 0,05$ ,  $RT_c \mathcal{T} \approx 0,25$ ,  $\mathcal{R} \approx (\delta \mathcal{T})^{-1} \approx 1$ ,  $z_0^\beta \approx 0,5$ ):  $t_0 \approx 10^{-6}$ ,  $|\Delta x|_0 \approx 10^{-2}$  при  $h \approx 1$  см.

Характер искажения аномалий различных физических величин в гравитационном поле часто зависит от способа измерения. Так, например, при разных плотностях заполнения сосуда в интервале  $|\Delta \rho| \approx |\Delta \rho|_0(h)$  разделяющий фазы мениск исчезает при одинаковых  $t \approx t_0(h)$  — наблюдается «уплощение» вершины пограничной кривой. Если же исследовать

разность плотностей двух сосуществующих фаз на определенных расстояниях от мениска, то вершина пограничной кривой «заостряется» в той же области  $t_0(h)$  (см. <sup>63, 67</sup>).

Поведение теплоемкости  $C_V$  в гравитационном поле (рис. 5) напоминает влияние «замороженных» примесей. Теплоемкость конечна и достигает значения  $C_V \sim [t_0(h)]^{-\alpha}$ , причем максимум смещен в двухфазную область относительно  $T_c$ . Характер искажения гравитационным полем аномалии  $C_V$  в аргоне и этане <sup>68, 69</sup> (рис. 6) несколько отличается от результата для  $\text{CO}_2$ , представленного на рис. 5, — при  $T > T_c$  отсутствует область, в которой теплоемкость, измеренная в поле, больше «идеальной». Причина этого расхождения неясна. В обоих случаях нет уверенности в том, что гравитационное поле — единственный источник искажения температурных зависимостей.

Существуют три способа борьбы с гравитационным эффектом: уменьшение высоты сосуда, перемешивание и, наконец, введение поправок. Последний способ <sup>63, 64</sup> требует использования явного вида уравнения состояния, т. е., в конечном счете, того, что следовало бы получить. Уменьшение

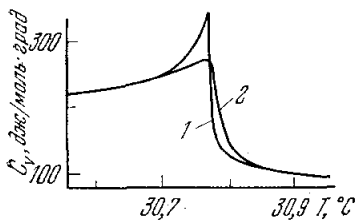


Рис. 5. Влияние поля тяжести на аномалию теплоемкости вблизи критической точки  $\text{CO}_2$  1 — горизонтально расположенный калориметр ( $h = 1$  мм), 2 — вертикально расположенный калориметр ( $h = 14$  мм) <sup>76</sup>.

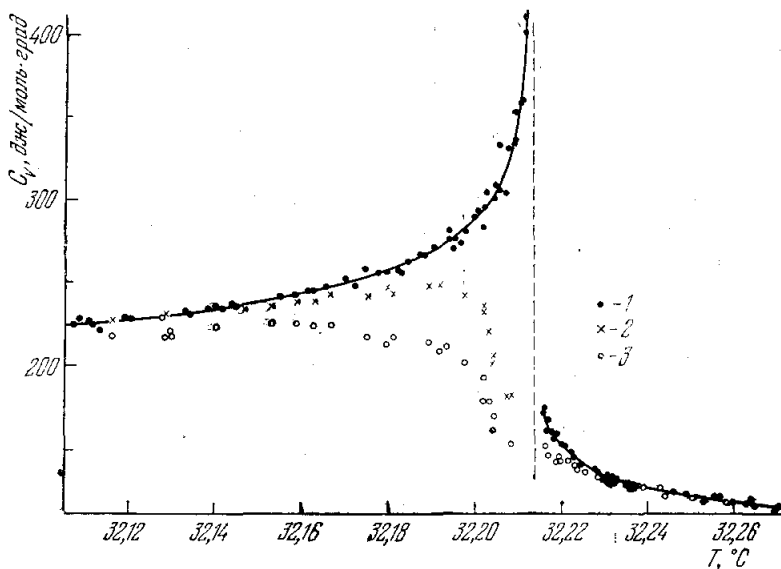


Рис. 6. Теплоемкость этана в поле тяжести при различных способах измерения: 1 — с перемешиванием; без перемешивания: 2 — время выжидания 5 часов, 3 — время выжидания 10 часов <sup>77</sup>.

высоты ограничено условием  $h \gg r_c$ , что означает при  $t_0 > 10^{-6} 0,01 < h < 0,1$  см. Работать с такими маленькими образцами весьма трудно, поэтому в ряде случаев выгоднее перемешивать вещество (см. ниже).

Гравитационный эффект оказывается исключительно полезным явлением для изучения уравнения состояния невозмущенной системы, например, если измерять зависимость плотности или интенсивности светорассеяния на различных высотах, т. е. фактически от давления <sup>70-72, 86</sup>. В этом

случае приближение к критической точке ограничено:  $t > t_0 (\Delta h) \sim \sim [|\Delta\rho|_0 (\Delta h)]^{1/3}$ , где  $\Delta h$  — высота слоя жидкости, в котором производится измерение.

Кинетика установления гравитационного эффекта в однокомпонентных жидкостях и растворах различна. В однокомпонентной жидкости распределение плотности по высоте сосуда осуществляется гидродинамическим способом за счет градиента давления. Оценка по уравнению Эйлера<sup>48</sup> приводит к времени  $\tau_0 \leq 1$  мин. Адиабатическое сжатие сопровождается повышением температуры, которая, напротив, выравнивается медленно (см. ниже). В растворах распределение концентрации осуществляется с помощью диффузии. Характерный масштаб неоднородности — высота сосуда и соответствующие времена достигают десятков и сотен часов.

3) *Градиенты температуры.* Возмущения этого типа в эксперименте обычно играют главную роль. В однокомпонентных жидкостях интервалы «размазки» легко получить из условия равновесия:  $\rho_c (\partial\mu/\partial\rho) \Delta\rho = (\partial\mu/\partial T) \Delta T$  (см. табл. IX). Оценки  $t_0$  и  $|\Delta\rho_0|$  для простых жидкостей типа аргона при  $(\Delta T/l) \approx 10^{-2}$  град/см:  $t_0 \approx 10^{-4}$  и  $|\Delta\rho|_0 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ .

В бинарном растворе в отсутствие градиента давления условие равновесия:  $j_2 = -\tilde{\alpha}\tilde{\nabla}\tilde{\mu} - \tilde{\beta}\tilde{\nabla}T = 0$ <sup>48</sup>. Отсюда получаем выражения для  $t_0$  и  $|\Delta x|_0$ , приведенные в табл. IX. Оценки в растворах и однокомпонентных жидкостях при одинаковых  $\Delta T/l$  численно близки.

Характер искажения критических аномалий температурными неоднородностями аналогичен влиянию «замороженных» примесей (см. рис. 4). В растворах, по-существу, это один и тот же эффект: градиенты температуры всегда сопровождаются градиентами концентрации (см., например,<sup>73</sup>).

Нестационарные температурные возмущения, связанные, например, с калориметрической «ступенькой», характеризуются временами релаксации, определяемыми формулой (2.2) (рис. 7). Эксперимент<sup>74</sup> подтверждает эти оценки. Масштаб неоднородностей  $l$  связан с геометрией опыта и часто оказывается порядка размера образца. Поэтому температурные градиенты — главная причина неравновесности многих экспериментов. Измерения можно считать равновесными, если скорость изменения температуры удовлетворяет условию

$$\frac{1}{T_c} \frac{dT}{dt} < \frac{t}{\tau_0} \approx \frac{D_0}{l^2} t^{1+\nu}. \quad (2.3)$$

При  $l \approx 0,1$  см,  $t \approx 10^{-4}$ ,  $T_c \approx 300$  °К,  $D_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек (для однокомпонентной жидкости  $D_0$  — температуропроводность вдали от критической точки)  $(t/\tau_0) \approx 10^{-5}$  град/сек.

В опытах Липы, Эдвардса и Бакингема<sup>75,76</sup> теплоемкость Хе и СО<sub>2</sub> измерялась методом непрерывного нагрева, и условие (2.3) было выполнено по крайней мере при горизонтальном положении сосуда ( $h =$

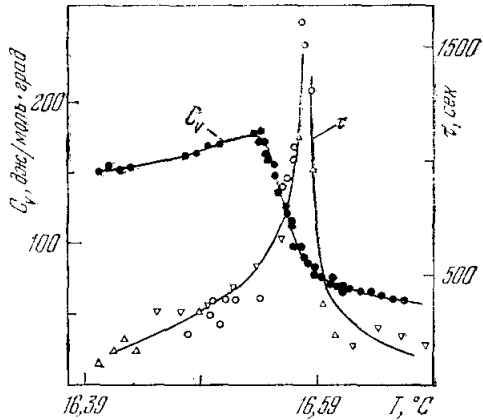


Рис. 7. Теплоемкость  $C_V$  и время установления термодинамического равновесия  $\tau$  вблизи критической точки ксенона<sup>75</sup>.

$= 0,1 \text{ см}$ )<sup>75</sup>. В работе<sup>68</sup> температура расслоения на две фазы определялась в адиабатическом калориметре методом квазистатических термограмм ( $dT/d\tau \approx 10^{-6} - 10^{-7} \text{ град/сек}$ ). Уменьшение масштаба неоднородности с помощью перемешивания до  $l \approx 10^{-2} \text{ см}$  обеспечило выполнение условия (2.3) вплоть до  $t \approx 10^{-6}$ . Нестационарные температурные градиенты при калориметрических измерениях не только источник возможной неравновесности, но и значительно увеличивают уровень случайной ошибки, так как затрудняют поддержание адиабатического режима. Эффективным оказалось нанесение «изотермического» медного покрытия на стальной калориметр<sup>68</sup>, благодаря чему внутренние градиенты в образце рассасываются на внешней оболочке, не нарушая режима регулирования.

4) *Перемешивание*. Обычно неоднородное состояние образца вызвано несколькими причинами. В этом случае эффективным оказывается перемешивание жидкости, так как оно выравнивает любые нежелательные неоднородности и резко сокращает время установления равновесия. Правильно выбранное перемешивание<sup>68</sup> уменьшает характерный масштаб неоднородностей на два порядка, а времена релаксации до нескольких минут. К сожалению мощность, выделяемая мешалкой, сама может явиться источником неоднородностей в достаточно близкой окрестности критической точки. В частности, мешалка, перенося вещество с большой плотностью вверх, где оно расширяется, а разреженное вниз, где ему предстоит сжаться, должна создавать дополнительный градиент температуры. В растворе, где сжимаемость меньше, вредное влияние перемешивания также уменьшается. С этим, по-видимому, связан более низкий уровень случайной ошибки при измерении  $C_V$  растворов<sup>55, 77</sup> по сравнению с однокомпонентными жидкостями. Предсказать оптимальное перемешивание практически невозможно. Экспериментально было показано<sup>68, 77</sup>, что результат измерения  $C_V$  этана зависит от способа перемешивания при  $t < 10^{-4}$ , поэтому при интерпретации своих результатов авторы работы<sup>68</sup> ограничились областью  $t \geq 10^{-4}$ . В предшествующем изложении общие требования к эксперименту обсуждались в основном на примере калориметрического опыта. Отметим специфические трудности некоторых других измерений вблизи критической точки.

5) *Измерение коэффициентов переноса*. В «классическом» опыте измеряется «отклик» системы на создание макроскопического градиента температуры (теплопроводность), концентрации (диффузия) или скорости (сдвиговая вязкость). Такой способ сразу накладывает существенные ограничения на степень приближения к критической точке (обычно  $t_0 \geq 10^{-2} - 10^{-3}$ ). Перечень работ, выполненных «классическими» методами, можно найти в обзоре Сенджерса<sup>78</sup>. Главная трудность при измерении теплопроводности — даже вдали от критической точки — конвекция. С этой точки зрения метод параллельных пластин предпочтительнее метода коаксиальных цилиндров, так как позволяет направить градиент температуры против силы тяжести. Критерий возникновения конвекции при таких измерениях приведен в<sup>78</sup>. Наиболее распространенные способы измерения сдвиговой вязкости — капиллярный и метод колеблющегося диска. В теории капиллярного метода предполагается, что жидкость несжимаема, поэтому его можно использовать лишь вблизи критических точек жидкость-жидкость. Вблизи критической точки жидкость-газ достаточно прецизионных измерений сдвиговой вязкости до сих пор нет.

6) *Рассеяние света*. Метод молекулярного рассеяния света<sup>79</sup> наиболее перспективен для количественного исследования критических аномалий. В этом методе нет необходимости задавать макроскопические градиенты. В качестве источников света можно использовать газовые лазеры малой

мощности  $\sim 10^{-3}$  *вт* и возмущение объекта исследования мало. Современные возможности метода подробно обсуждаются в обзорах Бенедек, Чу, Камминса и Свинни<sup>60, 80, 81</sup>. Корреляционная функция и «восприимчивость»  $\partial\rho/\partial\mu = G(0)/RT$  могут быть получены из измерений интегральной интенсивности (коэффициента рассеяния  $I$ ) при различных значениях  $q = (4\pi/\lambda) n \sin(\theta/2)$  ( $\theta$  — угол рассеяния,  $n$  — показатель преломления):

$$I(\theta, \lambda) = \frac{4\pi}{\lambda^4} (1 + \cos^2\theta) \left( \rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T G(q). \quad (2.4)$$

Из ширины центральной (несмещенной) компоненты спектра рассеяния получают коэффициенты температуропроводности и диффузии (см. табл. IV), а из смещения компонент Мандельштамма — Бриллюэна в спектре рассеяния от поверхности раздела фаз — коэффициент поверхностного натяжения. Специфическая трудность метода — появление многократного рассеяния и сильное ослабление интенсивности падающего пучка. Многократное рассеяние — типичное кооперативное явление, и теоретический расчет его вклада в общее рассеяние очень труден<sup>82</sup>. Можно предложить<sup>83</sup> следующую грубую оценку: относительный вклад многократного рассеяния порядка степени деполаризации рассеянного света, поскольку однократное дипольное рассеяние вблизи критической точки практически полностью поляризовано. Существует два способа избежать от многократного рассеяния: уменьшение оптического пути — диаметра кюветы и выбор слабоопалесцирующей жидкости. Опыт показывает, что избежать многократного рассеяния удастся, лишь уменьшив до  $\sim 1$  мм оптический путь<sup>84</sup>. Второй способ<sup>83</sup> возможен лишь в растворах, так как формула, аналогичная (2.4), для растворов содержит коэффициент  $(\partial n/\partial x)^2$  и в принципе можно подобрать раствор со сколь угодно слабой критической опалесценцией. Оптимальное значение разности показателей преломления компонентов раствора  $\sim 0,01$  при оптическом пути  $\sim 1$  см<sup>83</sup>. При меньших значениях  $\partial n/\partial x$  величина критического рассеяния мала и сильно возрастают погрешности измерений. Подробный анализ различных экспериментальных факторов, существенных при исследовании интенсивности рассеяния света, сделал Голубовский<sup>85</sup>.

б) Особенности обработки и интерпретации опытных данных. Информация, которая извлекается из эксперимента, всегда находится в определенной зависимости от взглядов экспериментатора на природу явления. При исследовании характера критических аномалий это может привести к совершенно противоположным выводам при рассмотрении одинаковых результатов. Так, аналогичным образом искаженные зависимости  $C_V$  при  $T > T_c$  (размытый «скачок») в работах<sup>90</sup> интерпретируются как степенной закон с показателем  $\alpha = 0,3$  —  $0,75$ , а в работе<sup>91</sup> аппроксимируются сложной зависимостью, приводящей к конечному значению  $C_V$  в критической точке. Этот пример не случаен. Экспериментаторы стремятся получить сведения об асимптотических законах, по которым изменяются физические величины вблизи особой точки. Но для этого необходимо знать область применимости этого закона в реальном образце, иметь надежные признаки особой точки, к которой необходимо приблизиться и, наконец, нужно представлять, насколько измеряемые и входящие в теорию величины соответствуют друг другу. Последнее требование сводится к выбору изоморфных физических величин. Так, если сравнивать жидкости с моделью решеточного газа, то изоморфными величинами оказываются  $\partial\rho/\partial\mu$ ,  $\rho C_V/T$ ,  $\rho_{ж} - \rho_{г}$ . Поведение этих и обычно рассматриваемых в эксперименте величин  $\partial\rho/\partial P$ ,  $C_V$ ,  $\rho - \rho_c$

при  $T \rightarrow T_c$  и  $\rho \rightarrow \rho_c$  одинаково, но во втором случае область применимости асимптотического закона может оказаться настолько узка, что потеряет всякую познавательную ценность. Интервалы  $t$  и  $\Delta\rho$ , в которых получены опытные данные, ограничены с двух сторон: при достаточно больших (но неизвестно каких!)  $t$  и  $|\rho\Delta|$  нет основания область измерений считать асимптотической, а в непосредственной окрестности критической точки вступают в действие искажающие факторы. Способы выявления ближней границы этой области  $t_0$ ,  $|\Delta\rho|_0$  были рассмотрены выше. В лучших работах  $t_0 \lesssim 10^{-4} - 10^{-5}$ . Приближение к критической точке на  $10^{-2}$  град требует определение значения  $T_c$  с точностью не хуже  $10^{-3}$  град, что может

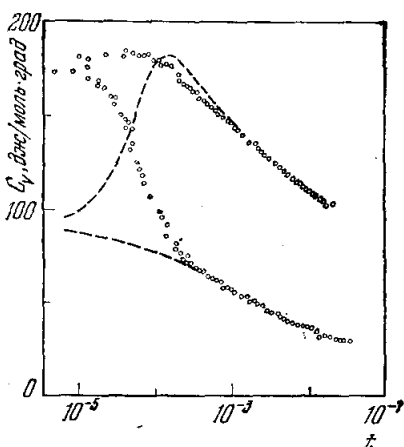


Рис. 8. Влияние выбора значения  $T_c$  на характер аномалии теплоемкости вблизи критической точки ксенона.

Кружочки — значение  $T_c$  выбрано вблизи максимума теплоемкости<sup>76</sup>, и штриховые кривые — значение  $T_c$  выбрано по максимуму времени выравнивания (см. рис. 7).

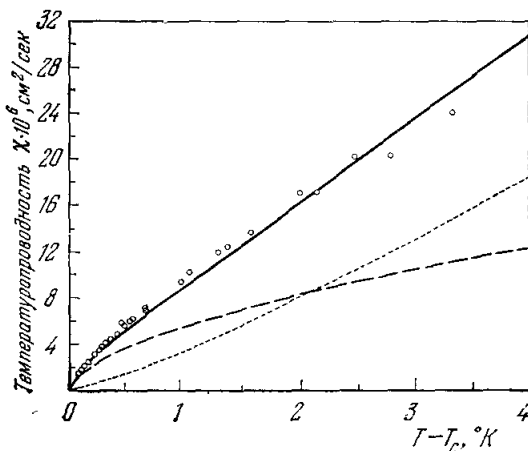


Рис. 9. Влияние учета «регулярной части» на характер аномалии температуропроводности вблизи критической точки ксенона<sup>121</sup>.

Кружочки — экспериментальные данные<sup>84</sup>, штриховая — расчет по формуле  $X = hT/6\eta\eta_c$ , пунктирная кривая — «регулярная часть».

быть сделано лишь в собственной шкале используемого термометра. С этой же точки зрения желательно получить сведения о максимально возможном числе асимптотических законов из одного эксперимента. Обычно экспериментаторы считают критической выделенную точку на кривой своего наблюдаемого свойства. Такой способ может привести к ошибкам, так как выделенные точки для разных свойств в реальном эксперименте разные, а истинное значение  $T_c$  может оказаться невыделенным (см. рис. 7). Рис. 8 демонстрирует роль выбора того или иного значения  $T_c$ . Выбрав в качестве  $T_c$  точку максимума времени выравнивания, мы совершенно меняем наши представления о характере аномалии и размытии ее гравитационным эффектом<sup>69</sup>.

Представляется, что выбор  $T_c$  по максимуму времени релаксации более обоснован, чем, например, по максимуму теплоемкости. В отличие от термодинамических величин, которые, усредняясь по объему сосуда, дают сглаженные аномалии, времена релаксации разных частей образца проявляются независимо. Если в сосуде есть критический слой жидкости, то он и определит максимальное время выравнивания. Результат, близкий к  $T_c$  невозмущенной системы, дает также измерение температуры исчезновения мениска. С гораздо худшей точностью (примерно на два порядка)



определяется критическая плотность. Наиболее точный метод — изучение характера движения мениска <sup>67</sup> (см. также <sup>61</sup>).

Другой предел надежной области аппроксимации ограничен, как правило, не столько прекращением действия асимптотического закона, сколько существованием «регулярных» частей физических величин, которые становятся больше сингулярных при достаточном удалении от критической точки. Обработка степенных зависимостей в двойном логарифмическом масштабе без учета или с произвольным учетом регулярной части — часто источник систематических ошибок при определении КП. Роль регулярной части в коэффициенте температуропроводности демонстрирует рис. 9. Учет ее, в частности, показал, что правильное значение КП температуропроводности 0,62—0,64 <sup>78, 92</sup>, а не 0,73—0,75, как считалось раньше <sup>93, 94</sup>.

Авторы работы <sup>68</sup> приняли верхнюю границу аппроксимации  $\frac{C_V}{T} t = 10^{-2}$ , так как при той точности, которой они располагали ( $\sim 1\%$ ) температурная зависимость регулярной части при  $t < 10^{-2}$  не существенна.

в) В о д ы. 1) Особенности эксперимента вблизи критической точки связаны с бесконечным возрастанием восприимчивости к внешним возмущениям. Даже малые возмущения  $\Delta E \ll kT_c$  искажают картину фазового перехода в области  $t \lesssim t_0 = (\Delta E/kT_c)^n$  ( $n = \text{const}$ ).

2) Надежность экспериментальных результатов вблизи критической точки определяется не столько чувствительностью приборов, сколько физическим состоянием образца — степенью его однородности и равновесности.

3) Главные источники неоднородностей и неравновесности: примеси, поле тяжести и особенно температурные градиенты.

4) Условие равновесного эксперимента:  $(1/T_c) dT_c/dt \ll t/\tau_0$ , где  $\tau_0$  — время релаксации возмущения.

5) Требования к обработке и интерпретации опытных данных: правильный выбор изоморфных теории физических величин, независимое определение истинных значений критических параметров, учет регулярных частей термодинамических и кинетических свойств, обоснованное определение границ интервала аппроксимации.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАВНОВЕСНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

а) О п р е д е л е н и е к р и т и ч е с к и х п о к а з а т е л е й.

1) *Теплоемкость.* Характер сингулярности изохорной теплоемкости таков ( $\alpha \ll 1$ ), что до сих пор можно встретить утверждения, основанные на субъективной интерпретации опытных данных, об отсутствии расходимости этой величины в критической точке. К 1967—1968 гг. лучшие экспериментальные работы — измерения  $C_V$  аргона и кислорода <sup>11</sup>, гелия-4 <sup>95</sup>, азота <sup>96</sup> — указывали на расходимость по закону, близкому к логарифмическому ( $\alpha = 0$ ). Точность этих и даже следующих более тщательных измерений  $C_V$  ксенона <sup>75</sup> и гелия-4 <sup>97</sup> была недостаточной, чтобы с уверенностью отличить  $\alpha$  от нуля. За последние годы были проведены прецизионные (с учетом требований, перечисленных в предыдущем разделе) измерения  $C_V$  углекислоты <sup>78</sup>, гелия-3 <sup>99</sup>, аргона и этана <sup>68</sup>, которые позволили определить  $\alpha$  с точностью  $\sim 20\%$  (табл. X). Уровень случайной ошибки в области аппроксимации степенной зависимостью в работах <sup>68, 76, 99</sup>  $\sim 1\%$ . В пределах погрешности определения значения  $\alpha$  в  $\text{CO}_2$ , этане, Ar,  $\text{Ne}^3$  и  $\text{Ne}^4$  совпадают как между собой, так и для каждого веще-

ства ниже  $T_c$  и очень близки к результату ( $\alpha = 1/8$ ), полученному численными методами для трехмерной модели решеточного газа. В Хе результат  $\alpha = 0,08 \pm 0,02$  получен в том интервале  $t$ , для которого существенна неопределенность ( $\sim 0,01$  град) в выборе значения  $T_c$  (см. рис. 7 и 8). Поэтому действительная ошибка определения  $\alpha$  в два-три раза выше. Обращает на себя внимание явная универсальность (кроме He<sup>3</sup>) отношения  $A^-/A^+$  для фиксированного значения  $\alpha^+ = \alpha^-$ .

Таблица X

Результаты определения критического показателя теплоемкости

Система	Аппроксимирующая формула	Интервал аппроксимации	$\alpha^+$	$\alpha^-$	$A^-/A^+$	Литература
Аргон	$\frac{C_V}{T} = At^{-\alpha} + B$	$10^{-2} - 10^{-4}$	$0,11 \div 0,02$	$0,12 \pm \pm 0,02$	$1,92 \pm 0,03$	68
Этан	То же	$10^{-2} - 10^{-4}$	$0,14 \pm \pm 0,02$	$0,13(5) \pm \pm 0,015$	$1,84 \pm 0,02$	68
Двуокись углерода	$\frac{C_V}{T_c} = At^{-\alpha} + B$	$5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5}$	$0,12(5) \pm \pm 0,02$	$0,12(5) \pm \pm 0,02$	$1,88 \pm 0,02$	76
Ксенон	То же	$10^{-2} - 10^{-4}$	$0,08 \pm \pm 0,02$	$0,08 \pm \pm 0,02$	$1,6 \approx 2 (\alpha = 1/8)$	75 76
Гелий-4	» »	$10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,14$	$\approx 0,14$	$\approx 2$	97
	$u^{-2} = \frac{A}{\alpha} (t^{-\alpha} - 1) + Bt$	$6 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \pm \pm 0,07$			98
Гелий-3	$\frac{C_V}{T_c} = At^{-\alpha} + B$	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5}(+) - 3 \cdot 10^{-4}(-)$	$0,10(5) \pm \pm 0,015$	$0,10(5) \pm \pm 0,015$	$2,28$	99
Трифторметан + тетрафторметан	$\frac{C_{P,x}}{T_c} = At^{-\alpha} + B$	$5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\approx 2$	100
Метанол + циклогексан	$\frac{C_{P,x}}{T} = At^{-\alpha} + B$	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$	$0,06 \div 0,2$	$0 - 0,13$	$\approx 2$	101
Нитроэтан + изобутан	То же	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5}$	$0,10 \pm \pm 0,02$	$0,10 \pm \pm 0,02$	$1,96 \pm 0,02$	102

В He<sup>4</sup> <sup>98</sup>  $\alpha$  была определена в результате измерений скорости низкочастотного ( $\omega \approx 10^5$  гц) звука:  $u^2 \approx T (\partial P / \partial T)^2 / \rho^2 C_V$ .

В табл. IX приведены также результаты недавно выполненных измерений изобарной теплоемкости  $C_{P,x}$  растворов вблизи критических точек жидкость-жидкость. Подтверждается одно из следствий гипотезы изоморфности: сингулярность  $C_{P,x}$  в растворе имеет тот же характер, что и сингулярность  $C_V$  в однокомпонентной жидкости (рис. 10).

2) *Кривая сосуществования.* Результаты измерений формы кривой сосуществования фаз в однокомпонентных жидкостях и бинарных растворах (жидкость-жидкость) приведены в табл. XI. Большинство авторов оценивает лишь случайную ошибку аппроксимации, которая обычно порядка 1%. Реальная точность с учетом возможных систематических

ошибок, связанных, в частности, с неопределенностью в  $T_c$  или  $\rho_c$ , вряд ли лучше чем 5—6% ( $\pm 0,02$ ). Такой вывод можно сделать, сравнивая результаты, полученные в разных интервалах  $t$  и в разных лабораториях на одном и том же веществе. В указанных пределах показатель  $\beta$  можно считать

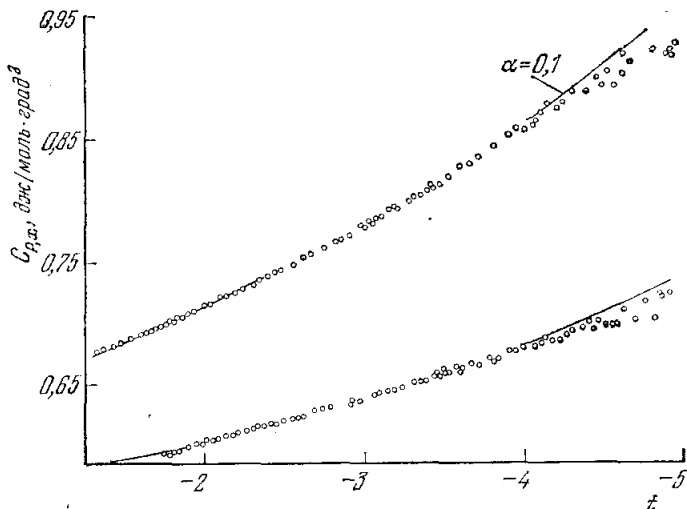


Рис. 10. Изобарная теплоемкость вблизи критической точки жидкость-жидкость раствора нитроэтан-изооктан <sup>102</sup>.

универсальным. Если учесть многочисленные результаты исследований жидких растворов, где в большинстве случаев  $\beta = 0,33—0,34$ <sup>118</sup>, то вероятное универсальное значение  $\beta$  для жидкостей (за исключением, может быть, гелия) —  $0,34 \pm 0,02$ . В отличие от  $\beta$ , константа  $z_0$  неуниверсальна (рис. 11), хотя часто различие между разными жидкостями уменьшается, если выбрать одинаковые значения  $\beta$ .

Использование аппроксимирующей формулы  $\Delta\rho = \pm(t/z_0)^\beta$  часто дает разные значения  $\beta$  для газовой и жидкой ветвей пограничной кривой (см., например, <sup>89</sup>), причем всегда  $\beta_g < \beta_j$ . Возможно, это косвенное указание на «сингулярный диаметр» кривой сосуществования (табл. III). Попытки обнаружить «сингулярный диаметр» в аргоне <sup>68</sup> и Хе <sup>120</sup> дали пока отрицательный результат. В проводящих системах, по-видимому, существует область применимости приближения СП ( $\beta = 0,5$ ). Явное экспериментальное указание на это недавно получено в растворе натрий-аммиак <sup>117</sup> (см. рис. 11). Однокомпонентные жидкие металлы изучены гораздо хуже, но и там, по-видимому, есть область «классического» значения  $\beta$  <sup>119</sup>.

3) *Восприимчивость*. Показатель  $\gamma$  можно определить двумя методически разными способами. Первый — непосредственное дифференцирование  $P - V - T$ -данных. При такой операции точность падает примерно

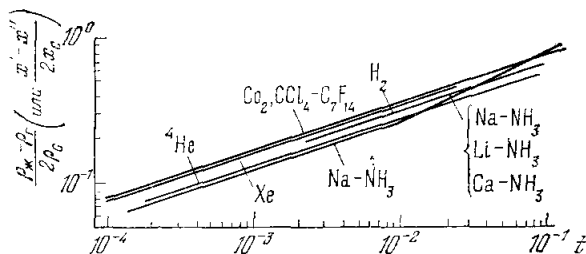


Рис. 11. Кривые сосуществования фаз некоторых систем <sup>117</sup>.

Таблица XI

Результаты определения критического показателя кривой сосуществования

Система	Аппроксимирующая формула	Интервал аппроксимации $t$	$\beta$	$z_0^{-\beta}$	Литература
Аргон	$\Delta\rho = \pm (t/z_0)^\beta$	$10^{-2}-5 \cdot 10^{-6}$	$0,34 \pm 0,02$	1,70	88
		$3 \cdot 10^{-1}-10^{-5}$	$0,35 \pm 0,01$	1,61	103
Ксенон	$\frac{\rho_{ж}-\rho_{г}}{2\rho_c} = \left(\frac{t}{z_0}\right)^\beta$	$3 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-5}$	$0,345 \pm 0,015$	1,75	104
			$0,351 \pm 0,008$	1,79(5)	105
			0,33		146
Двуокись углерода	То же	$3 \cdot 10^{-4}-3 \cdot 10^{-6}$	$0,33 \pm 0,02$	2	106
Шестифтористая сера	» »	$10^{-1}-10^{-2}$	$0,346 \pm 0,001$	1,83	
		$5 \cdot 10^{-3}-10^{-5}$	$0,339 \pm 0,003$	1,75	110
Кислород	» »	$3 \cdot 10^{-2}-6 \cdot 10^{-5}$	$0,353 \pm 0,005$	1,82	111
Пентан, бензол	» »	$10^{-2}-10^{-5}$	$0,35 \pm 0,02$	1,96	89
		$10^{-1}-10^{-3}$	$0,35 \pm 0,02$	1,83	87
Гептан	$\frac{(\rho_{ж}-\rho_c)/\rho_c}{(t/z_0)^\beta} =$ $\frac{(\rho_c-\rho_{г})/\rho_c}{(t/z_0)^\beta} =$ $\frac{(\rho_{ж}-\rho_{г})/(\rho_{ж}+\rho_{г})}{(t/z_0)^\beta}$	$10^{-2}-10^{-5}$	$0,385 \pm 0,016$	2,61	
		То же	$0,340 \pm 0,04$	1,96	88
		» »	$0,358 \pm 0,009$	2,20	
Гелий-4	$\Delta\rho = \pm (t/z_0)^\beta$	$5 \cdot 10^{-2}-2 \cdot 10^{-4}$	$0,354 \pm 0,010$	1,37	108
		$4 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-5}$	$0,355 \pm 0,003$	1,39(5)	116
Гелий-3	То же	$6 \cdot 10^{-2}-3 \cdot 10^{-4}$	$0,361 \sim 0,005$	1,31	109
Нитроэтан + изоктан	$\frac{(x'-x_c)}{x_c} = \left(\frac{t}{z_0}\right)^\beta$	$10^{-2}-10^{-4}$	$0,34 \pm 0,01$	1,70	450
Нитроэтан + 3-метилпентан	$(x'-x'') = (t/z_0)^\beta$	$8 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-5}$	$0,331 \pm 0,002$	1,97	112
Сероуглерод + уксусный ангидрид	То же	$10^{-2}-10^{-6}$	$0,34 \pm 0,01$	1,70	113
Галлий + ртуть	» »	$10^{-2}-10^{-4}$	$0,335 \pm 0,005$		
		$3 \cdot 10^{-2}-3 \cdot 10^{-4}$	$0,373 \pm 0,005$	1,74	114
Натрий + аммиак	$\frac{x'-x''}{2x_c} = \left(\frac{t}{z_0}\right)^\beta$	$7 \cdot 10^{-3}-10^{-4}$	$0,34 \pm 0,02$	1,3	115
		$10^{-1}-7 \cdot 10^{-3}$	$0,502 \pm 0,010$	2	117

на порядок и, даже при использовании результатов наиболее прецизионных  $P - V - T$ -измерений<sup>33а, 104, 107, 108, 116</sup>, редко удается получить значение  $\gamma$  с погрешностью, меньшей 10%. Использование этих же данных в определенной модели уравнения состояния<sup>105, 116</sup> позволяет снизить случайную ошибку в  $\gamma$  до  $\leq 1\%$  за счет введения нескольких подгоночных параметров (других КП и констант уравнения). Для  $\text{Ne}^4$ , например, в зависимости от взглядов авторов на уравнение состояния были получены таким способом значения  $\gamma$ : 1,24<sup>105</sup>, 1,22 и 1,17<sup>116</sup>.

Большинство результатов по определению  $\gamma$  получено оптическими методами — рассеянием света и рентгеновских лучей (табл. XII и рис. 12). Из таблицы видно, что разброс значений  $\gamma$ , определенных в одном веществе разными авторами, часто больше различия между веществами. Это связано с тем, что большинство авторов приводят лишь случайную ошибку аппроксимации (обычно  $\sim 1\%$ ) и лишь в нескольких работах<sup>123, 134, 135</sup> неопределенность в значении  $\gamma$  указана с учетом возможных систематиче-

Таблица XII  
 Определение критических показателей «восприимчивости» и радиуса корреляции

Система	Интервал аппроксимации $t$	$\nu^+$	$(\nu^-)_{ж}$	$(\nu^-)_{г}$	$\mathcal{F}^+/\mathcal{F}^-$	$\nu^+$	$r_0, \lambda$	Литература
Аргон	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$	$1,20 \pm 0,05$		$1,21 \pm 0,03$	4,1	$0,61 \pm 0,02$	1,8	103 174(*)
Ксенон	$4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \pm 0,04$		$1,24 \pm 0,02$			$2,1 (\nu = 5/8)$	121
	$10^{-2} - 10^{-4}$	$1,21 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,03$					122
Азот	$3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \pm 0,05$				$0,67$	1,4	147(*)
	$2 \cdot 10^{-2} - 10^{-4}$	$1,24 \pm 0,09$					1,5	124
Двуокись углерода	$3 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \pm 0,02$	$1,17 \pm 0,02$		4,1	$0,60 \pm 0,03$	1,6	125
	$2 \cdot 10^{-2} - 10^{-4}$	$1,22 \pm 0,01$				$0,63 \pm 0,01$	1,5	126
Шестифтористая сера	$3 \cdot 10^{-2} - 10^{-4}$	$1,22(5) \pm 0,06$				$0,67 \pm 0,07$		127
	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$	$1,23(5) \pm 0,015$						128(*)
Гелий-3	$6 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \pm 0,03$	$1,12 \pm 0,08$		3,6		1,6	109(*)
	$5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$	$1,18 \pm 0,08$	$1,14 \pm 0,10$				4,6	108(*)
Гелий-4	$4 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \pm 0,10$	$1,18 \pm 0,01$				1,8	130
	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \pm 0,02$				$0,66 \pm 0,02$		131
Трихлорфторметан	$6 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	$1,27(5) \pm 0,04$						132
Хлорводород	$3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \pm 0,02$	$1,25 \pm 0,02$		4,8			111(*)
	$10^{-2} - 10^{-5}$	$1,29 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,04$		4			133(*)
Пентан	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-5}$	$1,25 \pm 0,05$			4			88(*)
	$10^{-3} - 3 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \pm 0,04$				$0,61(5) \pm 0,013$		134
Нитроэтан + 3-метилпентан	$(1,231 \pm 0,008)$						$2,5(6)$	
	$10^{-2} - 10^{-4}$	$1,22 \pm 0,06$				$0,61 \pm 0,03$	$2,9$	135
Нитроэтан + изооктан	$5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$	$1,228 \pm 0,006$				$0,630 \pm 0,005$	$3,6(4)$	136
	$10^{-2} - 10^{-5}$	$1,24 \pm 0,04$				$0,62 \pm 0,03$	$3,5(7)$	123
Изомасляная кислота + вода	$10^{-2} - 10^{-5}$	$1,22 \pm 0,01$				$0,63 \pm 0,01$	$2,2$	138
	$3 \cdot 10^{-2} - 10^{-4}$	$1,22 \pm 0,03$						85
Щерфторгептан + изооктан	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \pm 0,04$				$0,54$		139

Аппроксимирующие формулы для «восприимчивости»:  $\rho \partial \rho / \partial P = \mathcal{F} t^{-t}$  (однокомпонентные жидкости) и  $(\partial \pi / \partial \mu) T, P = \mathcal{F} t^{-\nu}$  (рас-  
 творы). Все работы, кроме отмеченных звездочкой, выполнены методом светорассеяния.

ских ошибок. Тем не менее, если суммировать результаты по всем веществам, представляется вероятным, что значение  $\gamma$  универсально для всех простых жидкостей и лежит между 1,20 и 1,25. Возможные исключения:  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ .

4) *Радиус корреляции и корреляционная функция.* Прямой метод определения показателя  $\nu$  — рассеяние света. Для этого надо задать явный вид корреляционной функции  $G(q)$  (формула (2.4)). Часто используют функцию Орнштейна — Цернике (1.3), поскольку известно, что показатель  $\eta$ , определяющий отличие от этой функции, очень мал. Если окажется, что соотношение  $2\nu = \gamma$  для  $\nu$ , определенного из зависимости  $G(q)$ , и  $\gamma$ , полученного экстраполяцией  $q \rightarrow 0$  (или вдали от критической точки), не выполняется, то это может

быть косвенным свидетельством ненулевого значения  $\eta$ <sup>125</sup>.

Во многих работах используется интерполяционная формула, которая дает правильное (см. табл. I) асимптотическое поведение  $G(q)$  при  $qr_c \rightarrow 0$  и  $qr_c \rightarrow \infty$ <sup>19</sup>:

$$G(q) = \rho \left[ \left( \frac{r_0}{r_c} \right)^2 + (r_0 q)^2 \right]^{(\eta/2) - 1}. \quad (3.1)$$

Если  $\eta \ll 1$ , то при  $qr_c \ll 1$

$$G(q) = \rho [t^\nu + (r_0 q)^2]^{-1} \quad (3.2)$$

и температурная зависимость  $G(q)$  определяется показателем  $\nu$ . При  $qr_c \gg 1$

$$G(q) = \rho [t^{2\nu} + (r_0 q)^{2-\eta}]^{-1} \quad (3.3)$$

и зависит от температуры как  $r_c^2 \sim t^{2\nu}$ . В результате обработки экспериментальных данных с помощью формулы (3.1) — (3.3) получено  $\eta = 0,06$  для раствора нитробензол-гексан<sup>136</sup> и  $\eta = 0,08$  для раствора анилин-циклогексан<sup>138</sup>.

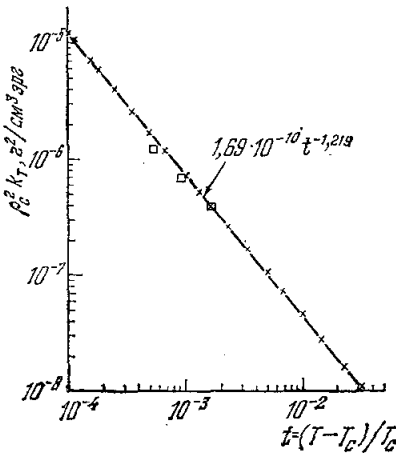
Рис. 12. «Восприимчивость»  $\rho_c^2 k_T = \partial \rho / \partial \mu$  вблизи критической точки  $\text{CO}_2$ <sup>126</sup>, полученная из измерений интенсивности рассеянного света.

Квадратики — результаты P — V — T-измерений<sup>107</sup>.

Тем не менее вопрос о ненулевом значении  $\eta$  остается открытым, так как до сих пор нет надежных прямых измерений  $G(q)$  в широком диапазоне  $qr_c$ . Многочисленные сообщения (в том числе<sup>140, 141</sup>, где было найдено  $\eta \gtrsim 0,2$ ) об искривлении зависимости  $G(q^2)$  нельзя считать достоверными. Эти искривления (во всяком случае, частично) оказывались связанными с теми или иными искажающими факторами, чаще всего с многократным рассеянием (см.<sup>83, 85</sup>). Можно лишь, по-видимому, утверждать, что  $\eta < 0,1$ . Наиболее вероятное значение КП радиуса корреляции:  $\nu = 0,63 \pm 0,02$ .

5) *Поверхностное натяжение.* В последнее время выполнены прецизионные измерения коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  в  $\text{Xe}$ <sup>121</sup>,  $\text{CO}_2$ <sup>142</sup> и  $\text{SF}_6$ <sup>143</sup> методом рассеяния света от интерфазы. Значения показателя  $\phi$  лежат между 1,25 и 1,34 (рис. 13). Вероятное значение —  $\phi = 1,28 \pm 0,06$ <sup>144</sup>. Соотношение (1.14) масштабной теории ( $\phi = 2\nu$ ) выполняется.

6) *Критическая изотерма.* Из всех КП  $\delta$  определяется с наибольшей погрешностью. Это связано прежде всего с тем, что критическая плотность (концентрация) известна обычно лишь с точностью  $\sim 1\%$ . Область аппроксимации поэтому  $|\Delta \rho| > 10^{-2}$ , а при  $|\Delta \rho| \gtrsim 10^{-1}$  асимптотического закона (1.16) уже недостаточно. Таким образом,  $\delta$  определяется в интер-



вале  $|\Delta\rho|$  меньше одного порядка и, главное, в неасимптотической области. Отсюда большой разброс по разным работам, асимметрия значений  $\delta$  справа и слева от  $\rho_c$ . Для  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$  обычно приводятся значения  $\delta$  от 3,5 до 4,5 (см., например, <sup>108, 109</sup>), для классических жидкостей от 4 до 5 (<sup>87-89</sup> <sup>105, 119</sup> и др.). В одной из лучших работ <sup>111</sup> получено для кислорода значение  $\delta = 4,6 \pm 0,1$ , которое можно считать наиболее вероятным. Последние измерения зависимости давления насыщенного пара от концентрации в растворяющемся растворе метан-тетрафторметан <sup>145</sup> привели к тому же значению  $\delta$ .

б) Проверка равно-весной масштабной теории и уравнение состояния жидкости в окрестности критической точки. Анализ экспериментальных данных показывает, что разброс в значениях КП, определенных для разных веществ, не превышает, как правило, расхождений между величинами, полученными на одном веществе разными методами и в разных лабораториях \*). Вероятные значения КП для простых жидкостей были приведены в табл. I. Соотношения масштабной теории (1.10) — (1.14) выполняются с запасом, причем соотношение (1.12), содержащее размерность пространства ( $d = 3$ ), выполняется в эксперименте лучше чем для результатов численных расчетов в модели решеточного газа. Из общей картины заметно выпадает гептан <sup>88, 133</sup>: использование соотношения (1.10) для полученных в нем значений  $\gamma$  и  $\beta$  приводит к отрицательной величине  $\alpha$ . Этот результат мог бы служить аргументом в пользу неуниверсальности КП, как это следует, например, из «капельной модели» <sup>22, 172</sup>. Однако в других жидкостях, еще более сложных по своему молекулярному строению чем гептан, например в самых различных растворах, значения КП такие же, как и в простейших объектах типа аргона. Обычно предполагают, что неуниверсальность КП должна проявиться в первую очередь для квантовых жидкостей  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ . Действительно, показатель  $\beta$  здесь несколько больше, а  $\gamma$  меньше, чем у других веществ, так что соотношение (1.10) выполняется. Не исключено, однако, что в гелии более узкая область применимости масштабной теории (отношение  $\bar{r}/r_0$  больше) и экспериментальный интервал  $t$  не является асимптотическим.

В рамках масштабной теории условие  $\alpha \neq 0$  приводит к требованию  $A^- > A^+$ . Эксперимент подтверждает это следствие теории — во всех

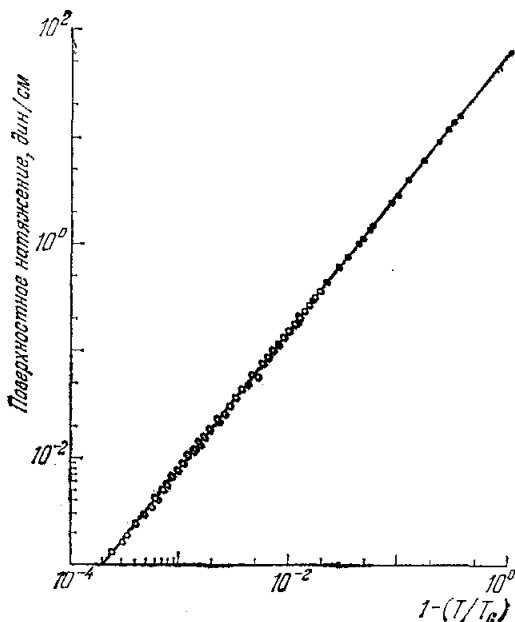


Рис. 13. Поверхностное натяжение вблизи критической точки ксенона <sup>121</sup>.

Наклон прямой соответствует  $\phi = 1,3$ .

\*) К сожалению, объективное сопоставление точности и, следовательно, достоверности результатов, полученных на одном веществе в разных лабораториях, оказывается затруднительным, так как в большинстве работ приводятся лишь параметры аппроксимирующих выражений, а не таблицы экспериментальных значений, и отсутствуют оценки возможных систематических погрешностей.

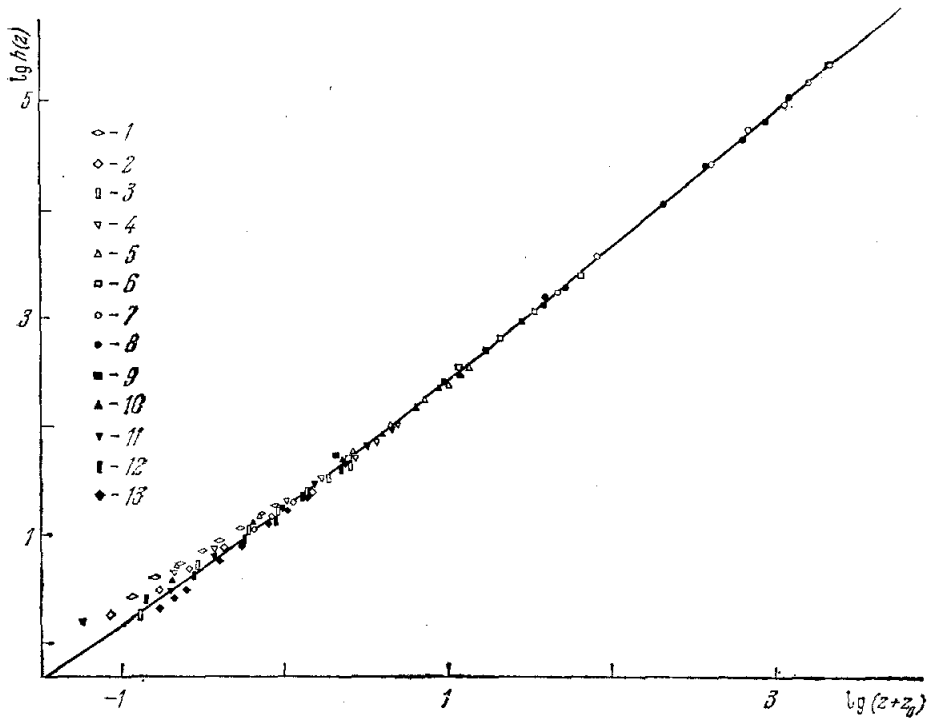


Рис. 14. Масштабная функция химического потенциала аргона согласно уравнению (1.16)<sup>32</sup>.

Сплошная кривая соответствует линейной модели уравнения состояния (1.18). Экспериментальные  $P - V - T$ -данные взяты из<sup>33a</sup>.

$\Delta\rho$ : 1 — (-0,866), 2 — (-0,732), 3 — (-0,597), 4 — (-0,463), 5 — (-0,329), 6 — (-0,194), 7 — (-0,060), 8 — 0,074, 9 — 0,208, 10 — 0,342, 11 — 0,477, 12 — 0,611, 13 — 0,745.

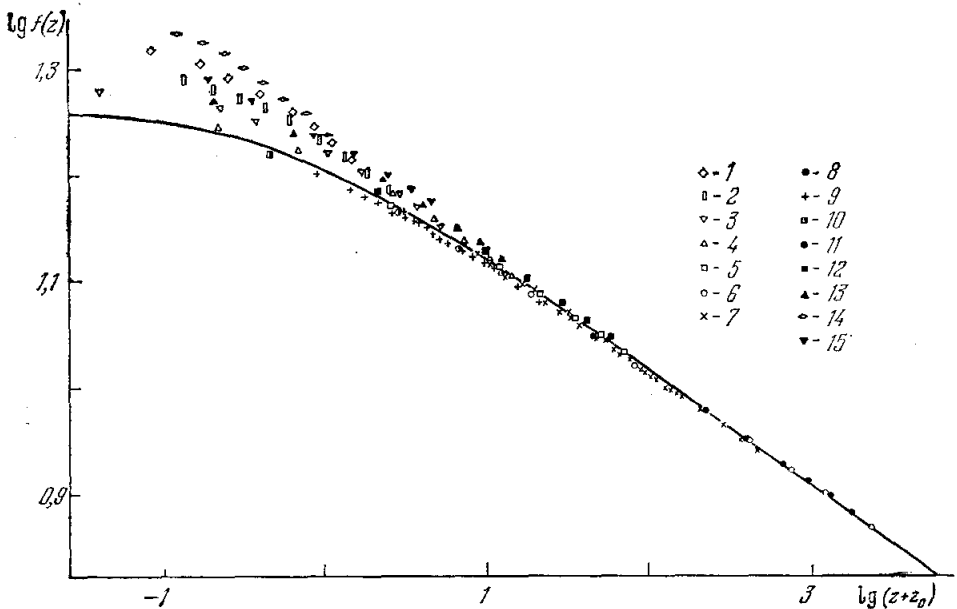


Рис. 15. Масштабная функция теплоемкости аргона согласно уравнению (1.17)<sup>32</sup>.

Сплошная кривая соответствует линейной модели уравнения состояния (1.19). Экспериментальные данные взяты из<sup>32, 33a</sup>  $\Delta\rho$ : 1 — (-0,732), 2 — (-0,597), 3 — (-0,463), 4 — (-0,329), 5 — (-0,194), 6 — (-0,060), 7 — (-0,0167), 8 — (-0,0310), 9 — (-0,0380), 10 — (-0,0660), 11 — 0,074, 12 — 0,208, 13 — 0,342, 14 — (-0,866), 15 — 0,477.



исследованных объектах  $(A^-/A^+) \approx 2$ . Теория предполагает также, что «регулярная часть» не «чувствует» критической точки, поэтому  $B^+ = B^-$ . Однако во всех однокомпонентных жидкостях (кроме  $\text{He}^3$ , где  $B^+ = B^- \approx 0$ <sup>99</sup>)  $B^+ \neq B^-$ . Этот результат, по-видимому, как-то связан с отсутствием в реальных жидкостях симметричности решеточного газа<sup>68</sup>. Характерно, что в более «симметричных» объектах — растворах с критической точкой жидкость-жидкость —  $B^+$  и  $B^-$  равны<sup>101, 102</sup>.

В работах<sup>32, 71, 99, 105</sup> на примере многих веществ показано, что в соответствии с уравнениями масштабной теории (1.16) и (1.17) неаполитические части химического потенциала и теплоемкости являются однородными функциями плотности и температуры (рис. 14 и 15) в диапазоне  $\sim 20\%$  по отношению к  $\rho_c$  и  $30-50\%$  к  $T_c$ . В растворах, как показано в<sup>118, 145</sup>, такой же однородной функцией является  $\mu(T, x, P)$ . В<sup>105</sup> использовалось эмпирическое выражение для явного вида функции  $h(z)$ . Более обоснованной является линейная модель уравнения состояния (см. гл. 1). В ЛМ отношения коэффициентов  $\mathcal{T}^-/\mathcal{T}^+$  и  $A^-/A^+$  универсальны с точностью до универсальности КП. То, что отношение  $A^-/A^+$  одинаково для всех жидкостей (кроме  $\text{He}^3$ ), служит аргументом в пользу этой

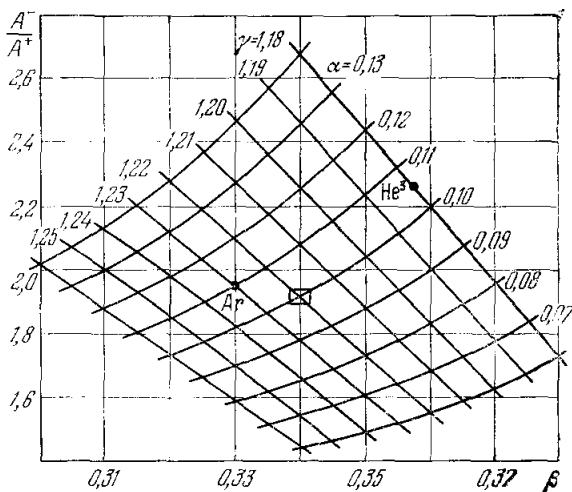


Рис. 16. Зависимость отношения коэффициентов в сингулярной части теплоемкости от критических показателей ниже и выше  $T_c$  согласно линейной модели уравнения состояния<sup>32</sup>.

Маленький прямоугольник в центре — раствор нитроэтан + изооктан.

модели уравнения состояния, так как  $A^-/A^+$  определяется в эксперименте точнее КП. Зависимость  $A^-/A^+$  от  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$  можно представить в виде графика (рис. 16), который характерен тем, что каждой точке его плоскости соответствует три КП, связанных между собой соотношением (1.10). Отношение  $A^-/A^+$  весьма чувствительно к выбору значений  $\beta$  и  $\gamma$  и может служить критерием самосогласованности экспериментальных данных внутри одного объекта исследования. Лишь для  $\text{He}^3$ <sup>99</sup>,  $\text{Ar}$ <sup>32, 68</sup> и раствора нитроэтан-изооктан<sup>102</sup> результаты прямых измерений  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $A^-/A^+$  полностью совпадают со значениями, наилучшим образом удовлетворяющими ЛМ. Характерно, что для таких разных объектов, как  $\text{Ar}$  и раствор нитроэтан-изооктан, эти значения ( $\alpha = 0,10-0,11$ ,  $\beta = 0,33-0,34$ ,  $\gamma = 1,22-1,23$ ,  $A^-/A^+ = 1,9-1,95$ ) практически одинаковы. Для  $\text{CO}_2$  прямые измерения<sup>76</sup> дают  $\alpha = 0,125$ ,  $A^-/A^+ = 1,88$ , тогда как использованные в<sup>105</sup> значения  $\beta = 0,35$  и  $\gamma = 1,26$  приводят к  $\alpha = 0,04$  и  $A^-/A^+ = 1,3$ .

Масштабное уравнение состояния должно содержать две неуниверсальные константы<sup>31</sup>. В ЛМ (1.18) — это  $a$  и  $k$  или выраженное через них  $A^+ \sim ak$  и  $z^{-\beta} \sim k$ . Величина  $k$ , по-видимому, одинакова для тех веществ, которые подчиняются закону соответственных состояний, а степень неуниверсальности  $A^+$  определяется параметром  $(V_c/v_0^3)$ , как это следует из формулы (1.9)<sup>32, 576</sup> (табл. XIII). Таким образом, коэффициент в сингуляр-

Таблица XIII

Константы, определяющие уравнение состояния жидкости вблизи критической точки

	$z_0^{-\beta} (-k)$	$\tau_0, \text{ \AA}$	$\frac{V_c}{N_A r_0^3}$	$\frac{A+T_c}{k} \frac{r_0^3}{V_c}$
Аргон	1,67	1,7403	25,4	0,1568
Ксенон	1,70	2,1121	21,6	0,1675, 76
Двуокись углерода	1,87	1,6125	38,3	0,1576
Трехмерный решеточный газ (численные методы)				0,133172

Экспериментальные значения  $r_0$  и  $A^+$  пересчитаны для  $\nu=5/8$  и  $\alpha=2-3\nu=1/8$ , погрешность  $r_0$  и  $A^+$  для фиксированных  $\nu$  и  $\alpha$  не превышает 2–3%. Значения  $z_0$  взяты для  $\beta=1/3$ .

ной части теплоемкости пропорционален тому же микроскопическому параметру, который определяет область применимости «классической» теории (неравенство (1.5)). Согласие экспериментальных данных по химическому потенциалу и теплоемкости Ag с ЛМ демонстрируют рис. 14–16. В довольно широком интервале  $\Delta\rho$  и особенно  $t$  (область I на рис. 1) экспериментальные значения  $f(z)$  и  $h(z)$  отличаются от вычисленных по ЛМ не более чем на 1–2% (что соответствует погрешности эксперимента).

Аналогичный результат дало сравнение эксперимента и расчета  $f(z)$  в  $\text{He}^3$ <sup>99</sup>. Существенно, что отклонения от вычисленных функций  $f(z)$  и  $h(z)$  малы во всей области  $|\Delta\rho| < 1$ , поэтому добавление в формулу (1.17) поправочного члена порядка  $\Delta\rho^2$ <sup>32</sup> существенно расширяет интервал  $\Delta\rho$ , в котором экспериментальные и рассчитанные по ЛМ значения  $f(z)$  совпадают (область II на рис. 1). Попытка расширить область применимости масштабного уравнения введением поправочных членов была предпринята также Кирстедом для  $\text{He}^4$ <sup>116</sup>.

Последние измерения  $C_V$  в  $\text{Ag}^32$  и  $\text{He}^3$ <sup>99</sup> показали, что поправки к асимптотическому закону в области  $t \lesssim 0,3$  носят неаналитический характер:

$$\frac{C_V}{T} - (At^{-\alpha} + B) = At^{\alpha_1}, \quad (3.4)$$

где  $\alpha_1 = 0,4-0,5$ . В обоих случаях значения  $(A_1/A)$  совпадают с точностью ~5%. То, что вид поправок возможно оказывается универсальным и соответствующим оценкам следующего приближения<sup>37</sup> в масштабной теории, указывает, по-видимому, на отсутствие применимости приближения СП для жидкостей при  $t < 1$ .

Точность экспериментальных данных в настоящее время недостаточна, чтобы утверждать наличие или отсутствие неаналитических поправок в химическом потенциале (например, сингулярность  $(\partial^3\mu/\partial T^3)_\nu$ , как это следует из<sup>39</sup>)<sup>68</sup>. Интересно, однако, что попытка<sup>62a</sup> аппроксимировать экспериментальные данные по давлению паров  $\text{CO}_2$  выражением, содержащим поправки<sup>39</sup> (см. табл. III), привела к минимуму ошибки при значении  $\alpha = 0,09-0,1$ .

в) Исследование перенормировки критических показателей в растворах. Результаты измерений изохорной теплоемкости при постоянной концентрации в бинарных растворах жидкость-газ и жидкость-жидкость согласуются с выводами гипотезы

тезы изоморфности (см. гл. I): при  $t < \xi^{1/\alpha}$  наблюдается перенормировка  $(-\alpha) \rightarrow \alpha^* = \alpha/(1 - \alpha)$ , а в тех объектах, где  $\xi \ll 1$ , перенормировка в экспериментально достижимой области отсутствует (табл. XIV и рис. 17).

Таблица XIV

Результаты исследования изохорной теплоемкости при постоянной концентрации вблизи критических точек бинарных растворов

Система	Этан + гептан <sup>55</sup>		Этан + двуокись углерода <sup>55</sup>			He <sup>3</sup> + He <sup>4</sup> (жидкость-газ) <sup>99</sup>	Нитроэтан + изоктан <sup>102</sup>
	1% гептана	3% гептана	56% CO <sub>2</sub> (точка минимума зависимости $T_c(x)$ )	72% CO <sub>2</sub> (азеотропная смесь)	28% CO <sub>2</sub>		
Область перенормировки $t_0$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	0	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$< 10^{-6}$	$< 10^{-10}$
Показатель $\alpha^*$ в форме $(t_0 > t)$	0		$-0,13 \pm 0,01$	$-0,13 \pm 0,02$	0	$\approx -0,1$	$-0,10 \pm 0,02$
муле $\frac{C_V, x}{T} = \alpha^* = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	$0,1 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,1$			$0,15 \pm 0,05$		
$= A t^{\alpha^*} + B^*$ : $(t < t_0)$							

В «несжимаемых» растворах жидкость-жидкость условие  $\xi \ll 1$  обеспечивается малым параметром  $(\rho_c R (dT_c/dP)) \ll 1$ . Поэтому теплоемкость и другие термодинамические величины обнаруживают здесь поведение,

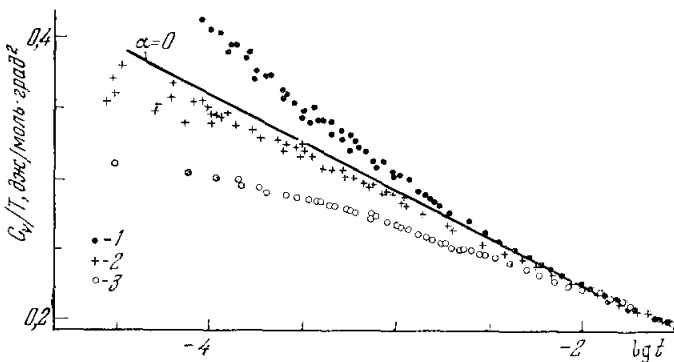


Рис. 17. Перенормировка критического показателя  $\alpha$  в растворе этан-гептан.

1 — чистый этан, 2 — 1% гептана в этане, 3 — 3% гептана<sup>55</sup>.

сходное с поведением аналогичных величин вблизи  $\lambda$ -перехода в жидком He<sup>4</sup><sup>12, 149</sup>:  $C_V$  изменяется по тому же степенному закону, что и  $C_P$ , коэффициенты при сингулярных частях  $\partial\rho/\partial P$  и  $\partial\rho/\partial T$  очень малы<sup>57б, 102</sup>. Величина  $\xi$  и, следовательно, поведение теплоемкости растворов жидкость-газ определяется в основном параметром  $T_c^{-1} (dT_c/dx)$ , который изменяется от нуля (минимум на зависимости  $T_c(x)$  в растворе этан-двуокись углерода) до  $\sim 2$  (этан-гептан). В растворе He<sup>3</sup> — He<sup>4</sup> вблизи критических точек жидкость-газ перенормировка  $\alpha$  отсутствует<sup>99</sup>, так как  $\xi \ll 1$ . Совершенно иная картина вблизи линии  $\lambda$ -переходов — при достаточно

большой ( $\sim 40\%$ ) концентрации  $\text{He}^3$  соответствующий параметр  $\xi \approx 1$ <sup>52</sup> и сингулярность теплоемкости  $C_P$ , наблюдающаяся в чистом  $\text{He}^4$ , исчезает полностью<sup>150</sup>. Добавление всего 0,5% воды ( $x^*$ ) в раствор метанол-циклогексан приводило к заметной перенормировке показателя  $\alpha$  в температурной зависимости теплоемкости  $C_{P,x}(T_c^{-1}dT_c/dx_c^*) \approx 10$ <sup>101</sup>.

В работах<sup>151, 152</sup> наблюдалась перенормировка  $\gamma \rightarrow \gamma^* = \gamma/(1 - \alpha)$  при исследовании тройной смеси бромбензол-ацетон-вода вблизи критической точки жидкость-жидкость методом светорассеяния. Здесь третий компонент — вода также может рассматриваться как примесь. С другой стороны, исследование рассеяния света вблизи критической точки жидкость-газ раствора пентан-циклопентан<sup>153</sup> никакой перенормировки не обнаружено ( $\gamma = \gamma^* = 1,23-1,24$ ). Оценки по формуле (1.30) дают для этих случаев  $\xi \approx 10^{-2}$  и соответственно  $t_0 = \xi^{1/\alpha} \approx 10^{-16}$ .

Упомянем также об одном интересном экспериментальном результате исследования вблизи критических точек растворов, не нашедшего пока удовлетворительного объяснения. В работах<sup>126</sup> на примере нескольких разных разбавленных растворов было экспериментально показано, что химический потенциал  $\mu_2$  и концентрация  $x$  растворенного вещества на начальном участке критической линии связаны уравнением

$$x^m = \exp\left(\frac{\mu_2}{RT_c}\right), \quad (3.5)$$

где  $m \approx 1/2$ . Расчеты<sup>52</sup> в рамках масштабной теории и гипотезы изоморфности при  $x \ll 1$  дают, как и в обычных разбавленных растворах,  $m = 1$ . Результат  $m \neq 1$  может быть связан только с изменением структуры жидкости на межмолекулярных расстояниях (например, с ассоциацией молекул), так как химический потенциал не взаимодействующих между собой частиц растворенного вещества всегда содержит член  $RT \ln x^3$ .

г) Исследование кинетических явлений вблизи критических точек жидкостей. Проверка динамической масштабной теории. Почти все (кроме<sup>147</sup> и<sup>155</sup>) приведенные в табл. XV результаты определения КП теплопроводности в однокомпонентных жидкостях и коэффициента диффузии в растворах получены оптическим методом — из ширины несмещенной линии рассеяния в гидродинамической области (см. табл. IV). Совпадение результатов с предсказанием динамической масштабной теории особенно в тех случаях, когда данные эксперимента обрабатывались корректно (см. рис. 8), достаточно убедительное.

Из соотношений  $\chi = \kappa/\rho C_P$  и  $D = (\tilde{\alpha}/\rho) \partial \tilde{\mu}/\partial x$  следует, что теплопроводность  $\kappa$  в однокомпонентной жидкости и «макроскопическая» ( $\omega, q \rightarrow 0$ ) подвижность  $\tilde{\alpha}$  должны вблизи критической точки возрастать по закону  $\kappa \sim \tilde{\alpha} \sim r_c^{1-\eta} \sim t^{-\nu(1-\eta)}$ . Подробный анализ результатов измерения теплопроводности  $\text{CO}_2$  провели Сенджерс и Кейс<sup>78, 148</sup>, которые впервые показали важность учета регулярной части при определении характера критических аномалий кинетических коэффициентов. Оказалось, что  $\kappa \sim t^{-\varphi}$ , где  $\varphi = 0,59-0,63$ . Этот результат не противоречит соотношению  $\varphi = \nu(1 - \eta)$ , так как  $\eta \approx 0-0,1$ . Избыточная теплопроводность в  $\text{CO}_2$ , как и термодинамические величины, в довольно широкой окрестности критической точки оказывается однородной функцией  $T$  и  $\rho$ :  $\kappa = \kappa(z)$  (рис. 18). Прямых измерений  $\tilde{\alpha}$  в растворах нет, но поскольку  $(\partial \mu/\partial x)_T, \rho$  и  $\mathcal{D}$  измеряются независимо, можно также утверждать, что  $\tilde{\alpha} \sim t^{-\nu(1-\eta)}$ . В отличие от «макроскопической» подвижности  $\tilde{\alpha}$ , молекулярная ( $q \sim r_0^{-1}$ ) подвижность не обнаруживает заметной аномалии вблизи критических

Таблица XV

Определение критического показателя температуропроводности или коэффициента взаимной диффузии

Система	Показатель $\nu$ в формулах		Литература
	$X = \frac{\kappa}{\rho C_P} \sim t^\nu$	$Z = \frac{\alpha}{\rho} \frac{\partial \mu}{\partial x} \sim t^\nu$	
Двуокись углерода	$0,73 \pm 0,02$		93
	$0,67 \pm 0,02$		155
	$0,63 \pm 0,03$ (*)		78
Ксенон	$0,60 \pm 0,03$ (*)		154
	$0,751 \pm 0,04$		94
Шестифтористая сера	$0,64 \pm 0,02$ (*)		92
	$0,77$		156
	$0,89 \pm 0,07$		157
Нитроэтан + 3-метилпентан	$0,62$ (*)		134
Нитробензол + гексан	$0,66 \pm 0,02$		158
	$0,63$ (*)		139
Анилин + циклогексан	$0,61 \pm 0,01$		159
Четыреххлористый углерод + перфтор-метилциклогексан	$0,66(5) \pm 0,03$		160
	$0,630 \pm 0,005$ (*)		123, 139
Изомасляная кислота + вода	$0,68 \pm 0,04$		160
	$0,62 \pm 0,02$ (*)		123, 139, 161
Лутидин + вода	$0,554 \pm 0,015$		137
Фенол + вода	$0,68 \pm 0,03$		151, 152
Метан + тетрафторметан	$0,67 \pm 0,02$		147

Результаты, отмеченные звездочкой, получены после учета «регулярной части» и температурной зависимости вязкости.

точек, хотя возможна сингулярность в производной этой величины по температуре (см. 119, 166). Теплопроводность бинарных растворов критических точек жидкость-жидкость также не имеет аномалии<sup>5</sup>.

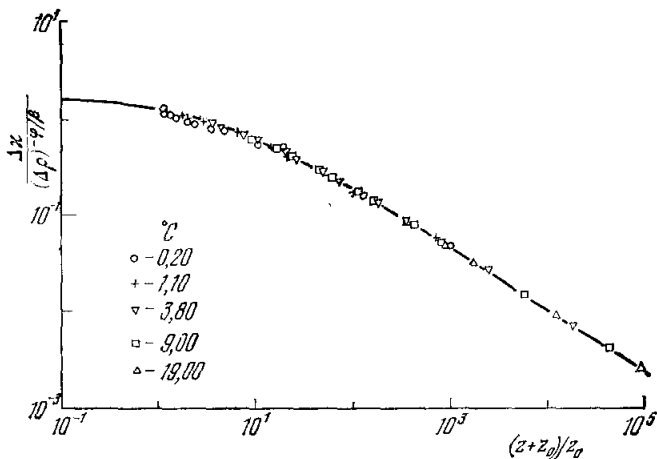


Рис. 18. Масштабная функция теплопроводности вблизи критической точки  $\text{CO}_2$ <sup>78</sup>. Сплошная кривая построена по эмпирическому уравнению состояния<sup>105</sup>. Наклон при  $z \rightarrow \infty$  соответствует  $\phi \approx 0,6$ .

Много работ (см. 78, 162) посвящено исследованию сдвиговой вязкости вблизи критических точек бинарных растворов, которая при  $T \rightarrow T_c$  растет на десятки процентов. Хотя зависимость  $\tilde{\eta}(T)$  внешне напоминает поведение теплоемкости, большинство авторов, аппроксимируя резуль-

таты степенным законом, приходят к выводу о конечном значении  $\tilde{\eta}(T_c)$  (положительный показатель степени  $t$ ). Основная причина неоднозначности интерпретации — сильная зависимость от температуры «регулярной части». Поэтому для окончательного выяснения действительного характера аномалии необходимы эксперименты в области  $t = 10^{-4} - 10^{-6}$ , что потребует существенного улучшения качества экспериментальной методики. В однокомпонентных жидкостях надежные данные по температурной зависимости сдвиговой вязкости вблизи критических точек отсутствуют (см. 78).

В любом случае величина  $\tilde{\eta}^*$ , которая входит в выражение (1.25) для  $\omega_c$ , остается конечной величиной и асимптотический ( $T \rightarrow T_c$ ) закон изменения температуропроводности или коэффициента диффузии определяется лишь показателем  $\nu$  радиуса корреляции. Измерения ширины линии

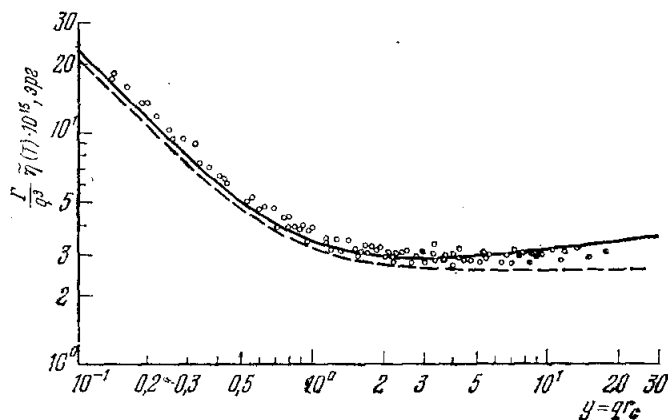


Рис. 19. Ширина несмещенной линии рассеяния вблизи критической точки раствора 3-метилпентан + нитроэтан в зависимости от  $y = q r_c$  44.

Сплошная кривая — расчет по формулам (1.22) — (1.24) с использованием «высокочастотной» вязкости  $\tilde{\eta}^*$ , вычисленной в работе 44. Штриховая кривая — использование  $\eta(T)$  вместо  $\tilde{\eta}^*$ .

рассеяния позволяют проверить один из важнейших результатов динамической масштабной теории — соотношение (1.22). Хотя качественно эта формула подтверждалась во всех исследованных случаях 78, 92, 123, 134, 139, 159, существовали значительные количественные расхождения — использование  $\nu$ ,  $r_0$  и  $\tilde{\eta}^*$  в качестве подгоночных параметров приводило к значениям, несовпадающим с результатами, полученными из прямых измерений  $r_c$  и сдвиговой вязкости, что совершенно недопустимо, если динамическая масштабная теория верна. Расхождение теории и эксперимента уменьшилось до величины  $\sim 1\%$  44, 161 после того, как в (1.22) была использована вычисленная в работах 44, 45а «высокочастотная» вязкость  $\tilde{\eta}^*$  (см. рис. 19). Другими факторами, которые необходимо учитывать при проверке формулы (1.22), являются: учет «регулярной части», отличие функции корреляции от приближения Орнштейна — Цернике (подробнее см. 134, 161).

Предсказания динамической масштабной теории относительно поведения объемной вязкости были проверены исследованием зависимости поглощения звука от температуры и частоты в ксеноне 163 и в растворе нитроэтан-изооктан 45б. Избыточный (связанный с объемной вязкостью) коэффициент поглощения на длину волны звука в растворе нитроэтан-изооктан определяется универсальной функцией приведенной частоты

$\omega^* = \omega/\omega_c$  на протяжении семи порядков изменения  $\omega^*$  (рис. 20), причем асимптотическое  $\omega^* \rightarrow 0$  и  $\omega^* \rightarrow \infty$  поведение  $\alpha_\Delta$  согласуется с масштабной теорией (см. табл. IV). Совершенно аналогичное поведение  $\alpha_\Delta$  еще раньше было обнаружено в ксеноне<sup>163</sup>. Существенно, что в<sup>456</sup>, в отличие от работ<sup>163-165</sup>, при сопоставлении с явным видом функции  $\mathcal{J}(\omega^*)$  (1.26) не использовались подгоночные параметры — все термодинамические величины и сдвиговая вязкость были взяты из эксперимента. Поэтому

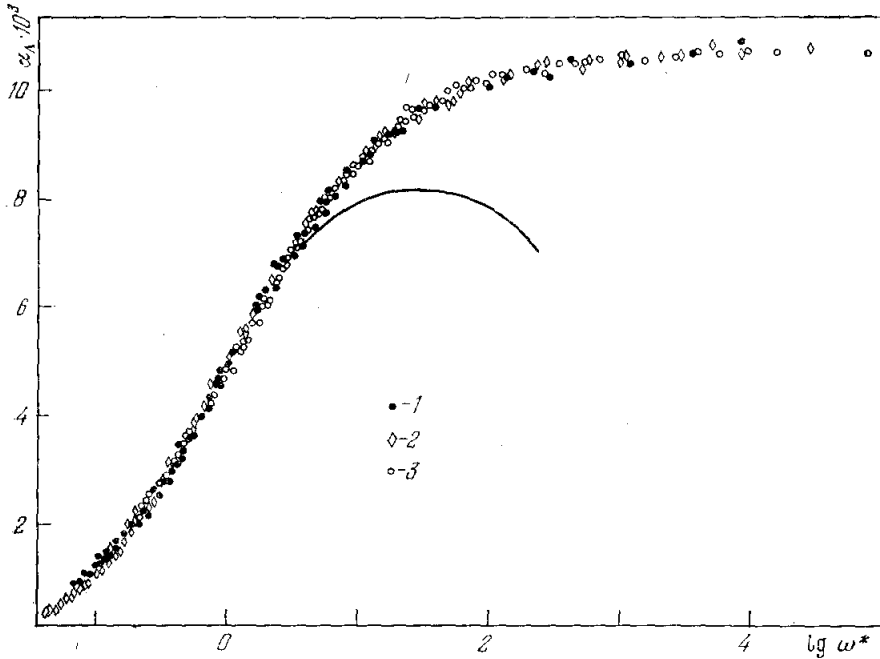


Рис. 20. Избыточное поглощение звука на длину волны вблизи критической точки раствора нитроэтан-изоктан в зависимости от приведенной частоты  $\omega^* = \omega/\omega_c$ <sup>456</sup>. 1 —  $\omega = 4,2$  Мгц, 2 — 10,1 Мгц, 3 — 15,9 Мгц. Сплошная кривая — расчет по формулам (1.26), (1.27).

несовпадение эксперимента и расчета по формуле (1.25) при  $\omega^* > 2$  — результат, не вызывающий сомнений. Наиболее вероятная причина этих расхождений — температурно-зависящие члены  $\sim t^{1-\alpha} q^{7/4}$  в  $G(q)$  при  $y \gg 1$ <sup>43</sup> (см. гл. I). Результаты исследования дисперсии скорости звука качественно согласуются с теорией<sup>456, 156, 164, 165</sup>, хотя в ксеноне<sup>167</sup> ультразвуковые измерения ( $\sim 10^6$  гц) не «сшиваются» с гиперзвуковыми ( $\sim 10^9$  гц).

Обратим внимание на две интересные, выполненные на высоком экспериментальном уровне работы, в которых была обнаружена расходимость производной электросопротивления по температуре вблизи критических точек проводящих жидких растворов (металлических Bi — Ga и Li — Na<sup>169</sup> и в водном растворе изомасляной кислоты<sup>170</sup>). В первом случае (рис. 21) соответствующий КП равен  $\sim 0,6$ , во втором  $\sim 0,7$ . Соответствующая теория<sup>171</sup> связывает расходимость производной сопротивления по температуре с сингулярностью теплоемкости ( $\sim t^{-\alpha}$ ). Результат<sup>171</sup> убедительно подтвердился исследованием электросопротивления вблизи точки Кюри Ni<sup>175</sup>. Ситуация в жидкостях менее ясна. Показатель степени 0,6—0,7 не согласуется ни со значением  $\alpha \approx 0,1$ , полученным для неметаллических растворов<sup>100-102</sup>, ни с результатом единственно-

го<sup>1</sup> измерения теплоемкости металлической смеси (Ga — Hg)  $\alpha = 0,3 \pm \pm 0,1$  <sup>168</sup>. Поэтому вопрос о природе наблюдавшейся аномалии сопротивления остается открытым.

д) В ы в о д ы. 1) Анализ экспериментальных работ показывает, что масштабная теория в целом верно отражает особенности равновесных свойств вблизи критических точек жидкостей. Аномалии термодинамических величин в асимптотической области  $T \rightarrow T_c$ ,  $\rho \rightarrow \rho_c$  описываются простыми степенными законами.

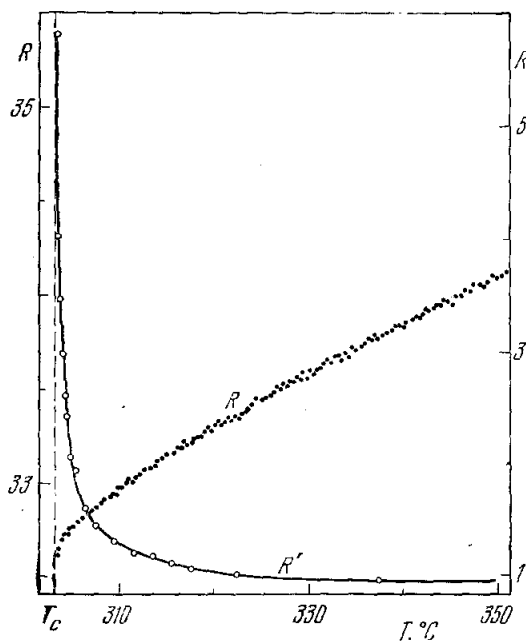


Рис. 21. Сопротивление  $R$  и его производная по температуре  $R'$  (в усл. ед.) вблизи критической точки жидкость — жидкость раствора Li — Na <sup>169</sup>.

Соотношения между показателями степени, предсказываемые теорией, выполняются в пределах погрешности эксперимента.

2) Поведение термодинамических величин в бинарных растворах соответствует предсказаниям гипотезы изоморфности. В частности, теплоемкость  $C_{v,x}$  не обращается в бесконечность на критической линии кроме особых случаев:  $x \rightarrow 0$ ,  $dT_c/dx = 0$ ,  $dT_c/dP = 0$ .

3) В пределах экспериментальных погрешностей критические показатели можно считать универсальными для большинства жидкостей и бинарных растворов. Возможное исключение — квантовые жидкости He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup>. Вероятные значения критических показателей приведены в табл. I.

4) Уравнение состояния простой жидкости в пределах погрешности эксперимента ( $\sim 1\%$ ) описывается «линейной моделью» (1.18) и определяется универсальной функцией аргумента  $(z/z_0) = t/z_0 |\Delta\rho|^{1/\beta}$  и двумя неуниверсальными константами.

5) Практически во всем интервале температур и плотностей  $t < 1$  и  $|\Delta\rho| < 1$  (рис. 1) основной вклад в термодинамические свойства вносят члены, поведение которых в значительной степени универсально для всех жидкостей. Поэтому масштабное уравнение состояния может быть использовано в качестве «нулевого приближения» для описания свойств плотных газов и жидкостей в широкой окрестности критической точки.

Физическая причина существования такой широкой области универсальности связана с короткодействием межмолекулярных сил в простых жидкостях и отсутствием, в связи с этим, области применимости приближения самосогласованного поля.

6) Аномалии кинетических коэффициентов также удовлетворительно описываются масштабной теорией. Теплопроводность и объемная вязкость расходятся в критической точке, причем характер их расходимости определяется поведением равновесного радиуса корреляции  $r_c$ . Экспериментально доказано существование характерной критической частоты  $\omega_c$ , однозначно связанной с  $r_c$ . При  $\omega, q \rightarrow 0$  кинетические коэффициенты зависят только от  $r_c$ , а при  $\omega, q \rightarrow \infty$ , напротив, только от  $q$  или  $\omega$ .



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несомненные успехи, достигнутые масштабной теорией в описании равновесных и кинетических свойств жидкостей вблизи критических точек, могут создать впечатление, что в этой области физики все проблемы решены. Это, конечно, не так. Прежде всего неясна до конца степень универсальности критического состояния. Индивидуальные свойства жидкостей, по-видимому, определяют лишь коэффициенты сингулярных частей физических величин и область применимости асимптотических законов. Является ли это единственным проявлением индивидуальности даже в таких специфических системах, как квазтовое жидкости, вода, растворы полимеров? Плохо известны корреляционные свойства жидкостей на малых расстояниях. Эти свойства определяют, в частности, не вполне ясный характер дисперсии кинетических коэффициентов на гиперзвуковых частотах.

Нет пока ответа на вопрос о природе некоторых явлений, обнаруженных вблизи критических точек растворов. Это прежде всего касается необычного поведения химического потенциала в разбавленных растворах ( $\exp(\mu_2/RT_c) \approx x^{1/2}$ ) и сингулярности температурной производной электросопротивления. В некоторых особенно интересных с точки зрения поставленных вопросов объектах, таких как смесь  $\text{Ne}^3 - \text{Ne}^4$  вблизи критической точки расслоения, жидкие металлы, количественных экспериментов до сих пор почти нет. Существование в простых жидкостях широкой области универсальности требует определенной переоценки всей проблемы жидкого состояния. Околокритическое состояние может быть использовано в качестве основы для описания свойств газов и жидкостей при  $t < 1$  и  $|\Delta\rho| < 1$ , и главное значение в связи с этим приобретает выяснение характера и степени универсальности поправок к «нулевому приближению». Для этого необходимо повышение на порядок точности измерений по сравнению с современным уровнем.

Дополнение при корректуре. Недавнее исследование критической опалесценции в растворе нитротан-гексан привело к следующим результатам:

$$\eta = 0,055 \pm 0,010, \quad \gamma = 1,22 \pm 0,02, \quad \nu = 0,63 \pm 0,02^{176}.$$

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

*Сокращения*

- КП — критические показатели,
- СП — самосогласованное поле,
- ЛМ — линейная модель (уравнения состояния)

*Равновесные свойства*

- $T$  — температура,
- $T_c$  — критическая температура (индексом  $c$  обозначены критические параметры),
- $P$  — давление,
- $\rho$  — плотность,
- $V$  — мольный объем,
- $x$  — концентрация,
- $t = |T - T_c|/T_c$ ,
- $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ ,
- $H$  — магнитное поле,
- $m$  — магнитный момент,
- $E$  — энергия,
- $F$  — свободная энергия,
- $\Phi = F + PV$  — термодинамический потенциал,
- $\mu$  — химический потенциал однокомпонентной жидкости,
- $\mu_{1,2}$  — химические потенциалы растворителя ( $\mu_1$ ) и растворенного вещества ( $\mu_2$ ).
- $\bar{\mu} = \mu_2 - \mu_1$ ,

- $C_V$  — изохорная теплоемкость,  
 $C_P$  — изобарная теплоемкость,  
 $r_c$  — радиус корреляции,  
 $r_0$  — радиус прямого взаимодействия,  
 $r$  — среднее расстояние между частицами,  
 $y$  — волновое число,  
 $G(r)$  } — корреляционная функция соответственно в  $r$ - и  $q$ -пространстве,  
 $G(q)$  }  
 $g = qr$ ,  
 $B$  — регулярная часть теплоемкости,  
 $A$  — коэффициент в сингулярной части теплоемкости,  
 $R = kN_A$  — универсальная газовая постоянная,  
 $k$  — константа Больцмана,  
 $N_A$  — число Авогадро,  
 $\alpha$  } — критические показатели { теплоемкости,  
 $\beta$  } { кривой сосуществования,  
 $\gamma$  } { восприимчивости,  
 $\delta$  } { критической изотермы,  
 $\nu$  } { радиуса корреляции,  
 $\eta$  } { функции корреляции,  
 $\phi$  } { поверхностного натяжения,  
 $z = t / |\Delta\phi|^{1/\beta}$   
 $z_0$  — значение аргумента  $z$  на кривой сосуществования,  
 $a$  } — константы линейной модели уравнения состояния,  
 $k$  }  
 $d$  — размерность пространства,  
 $D$  — размерность «параметра порядка»

#### Кинетические свойства

- $\tau$  — время,  
 $\omega$  — частота,  
 $X$  — коэффициент температуропроводности,  
 $\mathcal{D}$  — коэффициент диффузии,  
 $\kappa$  — теплопроводность,  
 $\eta$  — сдвиговая вязкость,  
 $\zeta$  — объемная вязкость,  
 $\tilde{\alpha}$  } — кинетические коэффициенты раствора,  
 $\tilde{\beta}$  }  
 $\tilde{\gamma}$  }  
 $\omega_q$  — частота релаксации флуктуации «параметра порядка»,  
 $\omega_c$  — критическая частота релаксации (при  $q = r_c^{-1}$ )  
 $\omega^* = \omega/\omega_c$ ,  
 $\Lambda$  — длина волны звука,  
 $\lambda$  — длина волны света,  
 $\alpha_\Lambda$  — коэффициент поглощения звука на длину волны,  
 $u$  — скорость звука,  
 $\Gamma$  — ширина несмещенной линии рассеяния света

ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений,  
 Менделеево (Московская обл.)

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Kadanoff et al., Rev. Mod. Phys. **39**, 615 (1967);  
 В. Л. Покровский, УФН **94**, 127 (1968).
2. А. М. Поляков, ЖЭТФ **55**, 1026 (1968); А. А. Мигдал, ЖЭТФ **55**, 1964 (1968).
3. Л. Д. Ландау, М. Е. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
4. М. А. Микulinский, УФН **110**, 213 (1973).
5. Critical Phenomena (Proc. of the Conference on Critical Phenomena), Ed. M. S. Green and J. V. Sengers, Washington, NBS, 1965.
6. P. Heller, Rept. Progr. Phys. **30**, 731 (1967).
7. Р. Браут, Фазовые переходы, М., «Мир», 1967.
8. W. Botch, M. Fixman, J. Chem. Phys. **42**, 196 (1965).
9. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ **51**, 361 (1966).
10. E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945).

11. М. И. Багацкий, А. В. Воронель, В. Г. Гусак, ЖЭТФ 43, 728 (1962); А. В. Воронель, Ю. Р. Чашкин, В. А. Попов, В. Г. Симкин, ЖЭТФ 45, 828 (1963).
12. C. Buckingham, W. M. Fairbank, Progr. Low Temp. Phys. 3, 80 (1961).
13. М. Кац, Г. Уленбек, П. Хеммер, приложение в книге М. Каца «Вероятность и смежные вопросы в физике», М., «Мир», 1965.
14. В. Л. Гинзбург, ФТТ 2, 2031 (1960).
15. Л. Д. Ландау, И. М. Халатников, ДАН СССР 96, 469 (1954).
16. В. Widom, J. Chem. Phys. 43, 3892, 3898 (1965).
17. L. P. Kadanoff, Physics 2, 263 (1966).
18. А. З. Пагашинский, В. Л. Покровский, ЖЭТФ 50, 439 (1966).
19. М. Фишер, Природа критического состояния, М., «Мир», 1968.
20. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, ЖЭТФ 49, 975 (1965).
21. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, М., «Мир», 1973.
22. М. Фишер, сборник «Устойчивость и фазовые переходы», М., «Мир», 1963, стр. 245.
23. G. S. Rushbrook, J. Chem. Phys. 39, 842 (1963).
24. R. V. Griffiths, *ibid.* 43, 1958 (1965).
25. D. S. Ritchie, M. E. Fisher, Phys. Rev. B5, 2668 (1972).
26. J. Als-Nielsen, O. W. Dietrich, L. Russell, Ber. Bunsen ges. phys. Chem. 76, 216 (1972).
27. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, ЖЭТФ 49, 975 (1965).
28. М. А. Мооре, D. Jasnow, M. Wortis, Phys. Rev. Lett. 22, 940 (1969); M. Feger, M. A. Moore, M. Wortis, *ibid.*, p. 1382.
29. K. G. Wilson, Phys. Rev. B4, 3174, 3184 (1971); K. G. Wilson, M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. 28, 240 (1972).
30. K. G. Wilson, *ibid.*, p. 548.
31. Г. М. Авдеева, А. А. Мигдал, Письма ЖЭТФ 16, 253 (1972).
32. М. А. Анисимов, А. Т. Берестов, Л. С. Векслер, Б. А. Ковальчук, В. А. Смирнов, ЖЭТФ 66, 742 (1974).
33. а) A. Michels, H. Wijkер, Physica 15, 637 (1949); A. Michels, I. Wassenaar, P. Lonwerse, *ibid.* 20, 99 (1954); A. Michels, J. M. Levelt, W. de Graab, *ibid.* 24, 659 (1958); A. Michels, J. M. Levelt, G. J. Wolkers, *ibid.*, p. 769; б) B. D. Josephson, J. Phys. C2, 1113 (1969); P. Schofield, Phys. Rev. Lett. 22, 606, 1969.
34. P. Schofield, J. D. Lister, J. T. Ho, Phys. Rev. Lett., *ibid.* 23, 1098.
35. А. А. Мигдал, ЖЭТФ 62, 1559 (1972).
36. E. Brezin, D. J. Wallace, K. G. Wilson, Phys. Rev. B7, 232 (1972).
37. F. J. Wegner, *ibid.* B5, 4529 (1972).
38. В. Л. Покровский, Письма ЖЭТФ 17, 219 (1973).
39. M. S. Green, M. J. Cooper, J. M. H. Levelt-Sengers, Phys. Rev. Lett. 26, 492 (1971).
40. L. Kadanoff, J. Swift, Phys. Rev. 166, 89 (1968).
41. В. Halperin, P. Hohenberg, *ibid.* 177, 952 (1969).
42. R. A. Ferrell, Phys. Rev. Lett. 24, 1169 (1970); Phys. Lett. A30, 325 (1970).
43. K. Kawasaki, Phys. Rev. A1, 1750 (1970); Phys. Lett. 30A, 325 (1969); Ann. Phys. (N. Y.) 61, 1 (1970).
44. K. Kawasaki, Sh. M. Lo, Phys. Rev. Lett. 29, 48 (1972).
45. а) P. Perl, R. A. Ferrell, *ibid.*, p. 51; Phys. Rev. A6, 2358 (1972); б) М. А. Анисимов, В. П. Воронов, В. М. Малышев, В. В. Свядковский, Письма ЖЭТФ 18, 224 (1973).
46. В. I. Halperin, P. C. Hohenberg, Shang-keng Ma, Phys. Rev. Lett. 29, 1548 (1972).
47. H.L. Swinney, D. L. Henry, H. Z. Cummins, J. de Phys. 33, suppl. Nr. 2-3 Cl-82 (1972).
48. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика сплошных сред*, М., Гостехтеориздат, 1954.
49. М. А. Анисимов, Е. Е. Городецкий, Ю. Ф. Кияченко, ЖЭТФ 62, 1944 (1972).
50. Д. И. Маш, В. В. Морозов, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, ЖЭТФ 55, 2053 (1968).
51. А. М. Поляков, ЖЭТФ 57, 2144 (1969).
52. М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Е. Е. Городецкий, ЖЭТФ 60, 1117 (1971).
53. М. Е. Fisher, Phys. Rev. 176, 257 (1968).
54. R. V. Griffiths, J. C. Wheeler, Phys. Rev. A2, 1047 (1970); W. F. Saam, *ibid.*, p. 1461; L. Mistura, C. Cohen, *ibid.* A4, 253 (1971).

55. М. А. Анисимов, Е. Е. Городецкий, Н. Г. Шмаков, ЖЭТФ 63, 2165 (1972).
56. И. Р. Кричевский, ЖФХ 41, 2458 (1967); И. Р. Кричевский, Е. С. Соколова, Л. А. Макаревич, Письма ЖЭТФ 7, 119 (1968).
57. а) М. А. Анисимов, ЖФХ 45, 757, 1551 (1971); б) М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Т. М. Оводова, ЖЭТФ 62, 1045 (1972).
58. М. Ш. Гитерман, Е. Е. Городецкий, ЖЭТФ 57, 637 (1969); L. Mistura, Nuovo Cimento B12, 35 (1972).
59. В. М. Малышев, Материалы 6-й Всесоюзной конференции по калориметрии, Тбилиси, «Медианереба», 1973, стр. 549; В. М. Малышев, Е. Л. Соркин, Измерит. техн., № 5, 68 (1974).
60. G. V. Benedek, сборник «Polarisation, Matiere et Rayonnement», P., Presses Universitaires de France, 1969, p. 49 (см. перевод: УФН 106, 481 (1972)).
61. Л. А. Макаревич, О. Н. Соколова, ЖФХ 46, 1348 (1972); 47, 763 (1973).
62. а) J. M. H. Levelt-Sengers, W. T. Chen, J. Chem. Phys. 56, 595 (1972); б) Ю. Р. Чашкин, В. Г. Горбунова, А. В. Воронель, ЖЭТФ 49, 433 (1965); А. В. Воронель, Н. Г. Шмаков, В. Г. Горбунова, ДАН СССР 202, 1377 (1972).
63. M. Varma, P. C. Hohenberg, Phys. Rev. A6, 289 (1972).
64. H. H. Schmidt, J. Chem. Phys. 54, 3610 (1971).
65. L. Mistura, *ibid.* 55, 2375.
66. А. Т. Берестов, С. П. Малышенко, ТВТ 9 1187 (1971); АЭ 32, 424 (1972).
67. А. Т. Берестов, М. Ш. Гитерман, С. П. Малышенко, ЖЭТФ 56, 642 (1969); А. Т. Берестов, С. П. Малышенко, ЖЭТФ 58, 2090 (1970).
68. А. В. Воронель, В. Г. Горбунова, В. А. Смирнов, Н. Г. Шмаков, В. В. Щекочирина, ЖЭТФ 63, 964 (1972).
69. А. Т. Берестов, М. Ш. Гитерман, Н. Г. Шмаков, ЖЭТФ 64, 2232 (1973).
70. А. В. Чалый, А. Д. Алехин, ЖЭТФ 58, 337 (1970).
71. А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, Письма ЖЭТФ 14, 581 (1971).
72. Н. П. Крупский, Ю. И. Шиманский, ЖЭТФ 62, 1062 (1972).
73. Ю. П. Благой, В. И. Сохан, А. А. Павличенко, Письма ЖЭТФ 11, 291 (1970); ЖЭТФ 60, 6 (1971).
74. D. Dahl, M. R. Moldover, Phys. Rev. A6, 1946 (1972).
75. C. Edwards, J. A. Lira, M. J. Buckingham, Phys. Rev. Lett. 20, 496 (1968).
76. J. A. Lira, C. Edwards, M. J. Buckingham, *ibid.* 25, 1086 (1970).
77. Н. Г. Шмаков, Канд. диссертация (ВНИИФТРИ, 1972).
78. J. V. Sengers, Ver. Bunsen ges. phys. Chem. 76, 234 (1972).
79. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М., «Наука», 1965.
80. H. Z. Cummins, H. L. Swinney, Progr. Opt. 8, 135 (1969).
81. V. Chu, Ann. Rev. Phys. Chem. 21, 145 (1970).
82. Г. В. Розенберг, УФН 69, 57 (1959); 91, 569 (1967).
83. М. А. Анисимов, сборник «Современные проблемы физической химии», т. 5, М., Изд-во Московск. ун-та, 1970, стр. 364; Канд. диссертация (МГУ, 1968).
84. V. H. Zimm, J. Phys. Chem. 54, 1306 (1950).
85. Н. В. Голубовский, Канд. диссертация (КГУ, 1970).
86. Н. Л. Цыганов, А. В. Чалый, Ю. И. Шиманский, Опт. и спектр. 32, 1190 (1972).
87. Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, УФЖ 15, 1974 (1970).
88. Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, ЖЭТФ 63, 2159 (1972).
89. Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, ЖЭТФ 59, 337 (1970).
90. L. A. Weber, J. Res. NB5, A73, 1 (1969); R. D. Goodwin, L. A. Weber, *ibid.*, p. 15; R. D. Goodwin, *ibid.*, p. 585.
91. Х. И. Амирханов, Г. В. Степанов, Б. Г. Алибеков, Изохорная теплоемкость воды и водяного пара, Махачкала, 1969.
92. H. L. Swinney, D. L. Henry, H. Z. Cummins, J. de Phys. 33, Suppl. Nr. 2/3, C1-81 (1972).
93. H. L. Swinney, H. Z. Cummins, Phys. Rev. 171, 152 (1968).
84. D. L. Henry, H. L. Swinney, H. Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. 25, 1170 (1970).
95. M. R. Moldover, W. A. Little, *ibid.* 15, 54 (1965).

96. А. В. Воронель, В. Г. Горбунова, Ю. Р. Чашкин, В. В. Щекочихина, ЖЭТФ 50, 897 (1966).
97. M. R. Moldover, Phys. Rev. 182, 342 (1969).
98. M. Barmatz, Phys. Rev. Lett. 24, 651 (1970).
99. G. R. Brown, H. Meyer, Phys. Rev. A6, 364, 1578 (1973).
100. A. F. G. Соре, H. H. Reamer, C. J. Pings, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 318 (1972).
101. М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Т. М. Оводова, ЖЭТФ 61, 1092 (1971).
102. В. М. Малышев, Дипломн. работа (МФТИ-ВНИИФТРИ, 1972).
103. H. D. Bale, B. C. Dobbs, J. S. Lin, P. W. Schmidt, Phys. Rev. Lett. 25, 1556 (1970).
104. A. M. Weinberger, W. G. Schneider, Canad. J. Chem. 30, 422 (1952); H. W. Habgood, W. G. Schneider, ibid. 32, 98 (1954).
105. M. Vicentini-Missoni, J. M. H. Levelt-Sengers, M. S. Green, J. Res. NBS A73, 563 (1969); M. Vicentini-Missoni, R. I. Joseph, M. S. Green, J. M. H. Levelt-Sengers, Phys. Rev. B1, 2312 (1970); E. Lentini, M. Vicentini-Missoni, J. Chem. Phys. 58, 91 (1973).
106. H. L. Lorentzen, сборник «Statistical Mechanics of Equilibrium and Non-Equilibrium», Ed. J. Meixner, Amsterdam, North-Holland, 1965, p. 262.
107. A. Michels, B. Blaisse, C. Michels, Proc. Roy. Soc. (Lnd.); ser. A160, 358 (1937).
108. P. R. Roach, D. H. Douglass, Phys. Rev. Lett. 17, 1083 (1966); 19, 287 (1967); P. R. Roach, Phys. Rev. 170, 213 (1968).
109. B. Wallace, H. Meyer, ibid. A2, 1563, 1610 (1970).
110. D. Balzarini, K. Ohn, Phys. Rev. Lett. 29, 840 (1972).
111. L. A. Weber, Phys. Rev. A2, 2379 (1970).
112. A. M. Wims, D. McIntire, F. Hynne, J. Chem. Phys. 50, 616 (1969).
113. M. E. Lele, S. V. Subramanyam, E. S. R. Gopal, Chem. Phys. Lett. 11, 542 (1971).
114. G. D. Abramo, F. R. Ricci, F. Meinzingler, Phys. Rev. Lett. 28, 22 (1972).
115. H. K. Schürmann, R. D. Parks, ibid. 26, 367, 835 (1971).
116. H. A. Kierstead, Phys. Rev. A7, 242 (1973).
117. P. Chicux, M. Sienko, J. Chem. Phys. 53, 556 (1970).
118. R. L. Scott, Ber. Bunsenges. phys. chem. 76, 296 (1972).
119. П. Эгельстаф, Дж. Ринг, Сборник «Физика простых жидкостей» (Экспериментальные исследования), М., «Мир», 1973, стр. 231.
120. A. B. Cornfeld, H. J. Carr, Phys. Rev. Lett. 29, 28 (1973).
121. I. W. Smith, M. Giglio, C. B. Benedek, Phys. Rev. Lett. 27, 1556 (1971); J. Zollweg, G. Hawkins, J. W. Smith, M. Giglio, C. B. Benedek, J. de Phys. 33, Suppl. Nr. 2/3, C1-135 (1972).
122. M. Giglio, C. B. Benedek, Phys. Rev. Lett. 23, 1145 (1969).
123. B. Chu, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 202 (1972).
124. J. A. White, B. S. Maccabee, Phys. Rev. Lett. 26, 1468 (1971).
125. D. S. Cannell, J. H. Lunacek, J. de Phys. 33, Suppl. Nr. 2/3, C1-91 (1972).
126. V. G. Puglielli, N. C. Ford, Phys. Rev. Lett. 25, 143 (1970).
127. G. T. Feke, G. A. Hawkins, T. B. Lastovka, G. B. Benedek, ibid. 27, 1780.
128. D. A. Balzarini, Canad. J. Phys. 50, 2194 (1972).
129. И. Р. Кричевский, С. М. Ходеева, Е. С. Соминская, ДАН СССР 169, 393 (1966); И. П. Голобородько, С. М. Ходеева, ЖФХ 43, 1340 (1969).
130. A. Tomonaga, J. Narhara, Phys. Lett. A41, 353 (1972).
131. S. Kadoshima, K. Ohbayashi, ibid., p. 463.
132. F. Schoenes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 228 (1972).
133. Л. М. Артюховская, Е. Т. Шиманская, Ю. И. Шиманский, ЖЭТФ 64, 1679 (1973).
134. R. F. Chang, P. H. Keyes, J. V. Sengers, C. O. Alley, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 260 (1972).
135. I. M. Arfeyev, L. I. Fabelinskii, M. A. Anisimov, V. P. Voronov, Yu. F. Kiyachenko, Opt. Comm. 9, 69, 1973.
136. C. C. Lai, S. H. Chen, Phys. Lett. A41, 259 (1972).
137. E. Güllary, A. F. Collings, R. L. Schmidt, C. J. Pings, J. Chem. Phys. 56, 6169 (1972).
138. P. Calmettes, I. Lagues, C. Lai, Phys. Rev. Lett. 28, 478 (1972); J. de Phys. 133, Suppl. Nr. 2/3, C1-121 (1972).

139. В. Chu, D. Thiel, W. Tscharnuter, D. V. Fenby, *ibid.*, p. Cl-111.
140. Д. Мак-Интайр, Дж. Сенджерсцит. в <sup>119</sup> сборник, стр. 97.
141. W. P. Kao, B. Chu, *J. Chem. Phys.* **50**, 3986 (1969).
142. M. A. Bouchiat, J. Meunier, *J. de Phys.* **33**, Suppl. Nr. 2/3, Cl-141 (1972).
143. E. S. Wu, W. W. Webb, *ibid.*, p. Cl-141.
144. В. Чу, *J. Stat. Phys.* **6**, 173 (1972).
145. M. Simon, A. A. Fannin, C. M. Knobler, *Ber. Bunsen ges. Phys. Chem.* **76**, 324 (1972).
146. L. R. Wilcox, D. Balzarini, *J. Chem. Phys.* **48**, 753 (1968).
147. Ю. П. Благой, Докт. диссертация (ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1970).
148. J. V. Sengers, P. H. Keys, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 70 (1971).
149. Э. Г. Батыев, А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *ЖЭТФ* **47**, 598 (1964).
150. F. Gasparini, M. R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 749 (1969).
151. C. S. Back, W. I. Goldburg, P. N. Pusey, *ibid.* **25**, 1414 (1970).
152. W. I. Goldburg, P. N. Pusey, *Phys. Rev. A3*, 766 (1971); *J. de Phys.* **33**, Suppl. Nr. 2/3, Cl-105 (1972).
153. Н. П. Крупский, Ю. И. Шиманский, *ЖЭТФ* **62**, 1062 (1972).
154. B. S. Massabee, J. A. White, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 495 (1971); *Phys. Lett. A35*, 187 (1971).
155. M. L. R. Murthy, H. A. Simon, *Phys. Rev. A2*, 1458 (1970).
156. R. Mohr, K. H. Langley, *J. de Phys.* **33**, Suppl. Nr. 2/3, Cl-97 (1972).
157. P. Braun, D. Hammer, W. Tscharnuter, P. Weinzierl, *Phys. Lett. A23*, 390 (1970).
158. S. H. Chen, P. Polonsky-Ostrovsky, *Opt. Comm.* **1**, 64 (1969).
159. P. Berge, P. Calmettes, C. Lai, M. Toumarie, B. Voloshine, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1223 (1970); B. Voloshine, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 217 (1972).
160. В. Чу, F. J. Schoenes, W. P. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3042 (1968).
161. В. Чу, S. P. Lee, W. Tscharnuter, *Phys. Rev. A7*, 353 (1973).
162. В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, *ЖЭТФ* **58**, 430 (1970); Н. В. Кускова, Э. В. Матизен, *Письма ЖЭТФ* **12**, 255 (1970); *ЖЭТФ* **64**, 984 (1973).
163. C. W. Garland, D. Eden, L. Mistura, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1161 (1970).
164. G. D. Arrigo, L. Mistura, P. Tartaglia, *Phys. Rev. A3*, 1718, (1971).
165. P. Tartaglia, et al., *ibid.* **A6**, 1627 (1972).
166. О. П. Ревокатов, С. В. Парфенов, *Письма ЖЭТФ* **15**, 151 (1972).
167. H. Z. Cummins, H. L. Swinney, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1165 (1970).
168. H. K. Schurmann, R. D. Parks, *Phys. Rev. B6*, 348 (1972).
169. H. K. Schurmann, R. D. Parks, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1790 (1971).
170. A. Stein, F. Allen, *ibid.* **29**, 1236 (1972).
171. M. E. Fisher, J. S. Langer, *ibid.* **20**, 665 (1968).
172. C. S. Kiang, *ibid.* **24**, 47 (1970).
173. D. Stauffer, M. Ferer, M. Wortis, *ibid.* **29**, 345 (1972).
174. A. F. Grigor, W. A. Steele, *Phys. Chem. Liquids* **1**, 129 (1968).
175. W. Maher, W. McCormich, *Phys. Rev.* **183**, 573 (1969).
176. М. А. Анисимов, А. М. Евтюшенко, Ю. Ф. Княченко, И. К. Юдин, *Письма ЖЭТФ* **20** (6), (1974).