

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

536.763

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний)

В. П. Скрипов, А. В. Скрипов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	193
2. Два вида устойчивости фазы. Восходящая диффузия	194
3. Феноменологическая теория спиnodального распада	200
4. Развитие теории	203
5. Эксперимент	210
а) Сплавы (210). б) Стекла (214). в) Двойные жидкие смеси (216). г) Машинное моделирование (217).	
6. Аппроксимация спинодали	219
7. Зародышеобразование и спиnodальный распад	224
8. О сопоставлении теории с экспериментом	226
Цитированная литература	228

1. ВВЕДЕНИЕ

Постоянный интерес к фазовым переходам (ФП) обусловлен сочетанием их разнообразия с единством основополагающих принципов. При перестройке надмолекулярных структур проявляются фундаментальные свойства больших коллективов частиц, обнаруживается физическая общность ФП разной природы. Например, ФП критического типа характеризуются сильной пространственно-временной коррелированностью частиц, высоким уровнем флуктуаций. Такое поведение системы означает близость границы термодинамической устойчивости — спинодали. Спинодаль ограничивает область неустойчивых (лабильных) однородных состояний. В критической точке спинодаль соприкасается с линией равновесия сосуществующих фаз.

При быстром протекании ФП одна (или обе) из сосуществующих фаз находится вне области вполне устойчивых состояний. Изучение неравновесных ФП, кинетики превращения представляет актуальную научную задачу и отвечает запросам практики (интенсификация тепло- и массообмена, получение сверхмелкого зерна или переохлажденных аморфных сплавов и т. д.).

Предлагаемый обзор посвящен спиnodальному распаду (СР) — особому случаю начальной стадии фазового превращения, когда систему предварительно удается перевести в лабильное состояние ($(\partial\mu/\partial n)_{T,p} < 0$). В этом случае релаксация системы сопровождается усилением случайных неоднородностей концентрации частиц. Оказывается возможным появление модулированных релаксационных структур.

Первыми обратили внимание на необычный механизм фазового разделения металловеды. Было введено понятие восходящей диффузии ($D < 0$). Затем к такому типу превращения стали относить явления в некоторых стеклах. В последнее время СР изучается в расслаивающихся растворах полимеров и в обычных двойных жидких растворах, имеющих область ограниченной смешиваемости.

Первые работы по феноменологической теории СР относятся к началу 60-х годов ^{1,2}. В них получено обобщенное линеаризованное уравнение диффузии для двухкомпонентной системы и его решение с временным коэффициентом усиления, положительным для неустойчивых состояний. Еще раньше (1940 г.) физические условия при СР однокомпонентной системы были рассмотрены Зельдовичем и Тодесом ³.

В последние 10 лет экспериментальное и теоретическое изучение СР получило значительное развитие. Это явление представляет общефизический интерес, однако оно еще недостаточно известно широкому кругу физиков. Цель предлагаемого обзора — познакомить читателей с идейной основой и направлениями исследования спинодального распада. Обсуждается также связь СР с обычным механизмом ФП первого рода, включающим активированное зародышеобразование и рост сосуществующей новой фазы.

2. ДВА ВИДА УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ. ВОСХОДЯЩАЯ ДИФФУЗИЯ

Длительное время рассмотрение ФП ограничивалось приближением квазистатических процессов. Разработка Гиббсом феноменологического метода описания гетерогенных систем ⁴ и статистической интерпретации термодинамики ⁵ создала хорошую теоретическую основу для изучения фазовых равновесий и соответствующих им ФП. Последующее развитие учения о ФП в существенной мере использовало результаты Гиббса в области поверхностных явлений и устойчивости фазовых состояний. Учет свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения σ) позволил описать системы, содержащие диспергированную фазу. Гиббс получил выражение для работы образования критического зародыша W_* через измеряемые макроскопические величины. Фольмер и Вебер ⁶ предложили ввести W_* в выражение для стационарной частоты спонтанного зародышеобразования J в единице объема:

$$J = N_1 B e^{-W_*/k_B T}, \quad (2.1)$$

где N_1 — число молекул исходной фазы в единице объема, B — кинетический множитель, требующий дополнительного определения. Впоследствии его вид был установлен ⁷⁻¹² и показано, что предэкспоненциальный фактор $N_1 B$ является слабо меняющейся функцией температуры и давления. Рост J до заметной величины обусловлен резким снижением W_* по мере пересыщения гомогенной системы при ее углублении в область метастабильных состояний.

Безразмерный параметр $G = W_*/k_B T$ характеризует относительную высоту барьера свободной энергии при зародышеобразовании. Шансы преодолеть этот барьер за счет тепловых флуктуаций возрастают с уменьшением G , поэтому само значение G можно рассматривать как параметр устойчивости системы относительно прерывных изменений известного вида (образование новой фазы). На линии равновесного сосуществования фаз при плоской границе раздела имеем $G \rightarrow \infty$. Эта линия является границей абсолютной устойчивости конкурирующих фаз; к ней примыкают области метастабильных состояний (G конечно). Нижней границей устойчивости такого вида можно считать $G = 0$.

Для дальнейшего более важна устойчивость фазы относительно непрерывных изменений состояния, которые соответствуют малым возмущениям плотности (концентрации) и энергии в макроскопических частях системы. Состояние устойчиво, если фаза обладает восстанавливающей реакцией, так что возмущение рассасывается. Для неустойчивых состояний по определению происходит нарастание малых возмущений как результат отклика системы. Метастабильные состояния предполагаются устойчивыми относительно непрерывных изменений и граничат с областью абсолютной неустойчивости при больших пересыщениях.

В быстро протекающих процессах следует считаться с возможностью не только метастабильных, но и лабильных состояний однородной системы.

Картина нестатических процессов зависит от соотношения нескольких характерных времен. Например, при оценке достижимой глубины вторжения в метастабильную область нужно знать характерное время опыта \mathcal{T} , среднее время ожидания зародыша $\langle \tau \rangle$ в элементе объема ΔV и время фазового распада τ_p в этом элементе при наличии зародыша. Величины $\langle \tau \rangle$, τ_p сами зависят от пересыщения. Неравенство $\mathcal{T}/(\langle \tau \rangle + \tau_p) \ll 1$ означает отсутствие заметных признаков ФП в системе, переведенной в метастабильное состояние за время порядка \mathcal{T} . Максимальному пересыщению соответствует условие

$$\frac{\mathcal{T}}{\langle \tau \rangle + \tau_p} \approx 1. \quad (2.2)$$

В системе часто присутствует затравка фазового перехода — так называемые активные центры. Объемная плотность числа этих центров Ω увеличивается с ростом пересыщения. Удобно принять $\Delta V = \Omega^{-1}$, тогда Ω будет неявно входить в (2.2). К сожалению, об этой величине известно мало. Она существенно зависит от приготовления системы, от характеристик стенок и примесных твердых частиц. Физически более определенным является случай «чистой» системы ($\Omega = 0$). Тогда для оценки $\langle \tau \rangle$ можно использовать теорию Фольмера—Дёринга—Зельдовича—Френкеля (ФДЗФ) (см. гл. 7). Время фазового разделения τ_p в большинстве случаев оценивается из соответствующей тепловой или диффузионной задачи. Заметим, что ФП на флуктуационных зародышах проявится и в присутствии активных центров, если осуществить достаточно быстрое вторжение в метастабильную область *). Такой режим доступен, например, для пузырьковых камер.

Время τ_p сильно возрастает вблизи критической точки двухфазного равновесия. Область метастабильных состояний там сужается, стягиваясь в точку. Оба эти обстоятельства создают благоприятную предпосылку для достижения неустойчивых состояний с использованием околоскритического перехода через бинадаль и спинодаль.

На рис. 1 в координатах удельный объем $v = 1/\rho$ — температура показана диаграмма состояния жидкость — пар однокомпонентной систе-

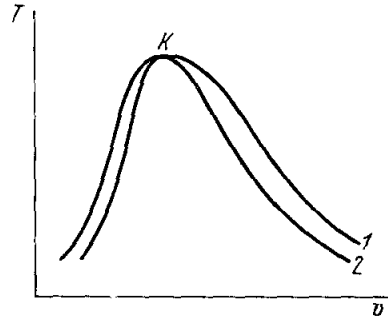


Рис. 1. Бинадаль (1) и спинодаль (2) однокомпонентной системы жидкость — пар.
K — критическая точка.

*) Если нет кинетических затруднений, как в случае застекловывающихся жидкостей.

мы, K — критическая точка. Бинодаль (1) определяется равенством химических потенциалов жидкости и пара при одинаковых температуре и давлении сосуществующих фаз:

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T).$$

Спинодаль (2) разделяет области положительных и отрицательных значений производных $(\partial p/\partial \rho)_T$, $(\partial T/\partial S)_p$. На спинодали указанные производные обращаются в нуль. Это означает расходимость термодинамических функций отклика — изотермической сжимаемости β_T и изобарической теплоемкости C_p . Условие $(\partial p/\partial \rho)_T = 0$ означает также $(\partial \mu/\partial \rho)_T = 0$ или $(\partial \mu/\partial n)_T = 0$, поскольку для однокомпонентной системы имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T,$$

$\rho = mn$, m — масса молекулы.

Адиабатическая производная $(\partial p/\partial \rho)_S$ при переходе через спинодаль остается, по-видимому, положительной.

Вещество, оказавшись в лабильном состоянии ($(\partial p/\partial \rho)_T < 0$), быстро теряет пространственную однородность и, релаксируя, приобретает особую зернисто-ячеичную структуру без фазовых границ. На более поздней стадии возникает обычная гетерогенность, когда одна из сосуществующих фаз диспергирована при наличии устойчивого поверхностного слоя. Под спинодальным распадом понимают развитие вследствие термодинамической неустойчивости непрерывной неоднородной структуры.

Впервые кинетику такого процесса в однокомпонентной системе рассмотрели Зельдович и Тодес³. При сохранении устойчивости вещества относительно адиабатических возмущений скорость СР ограничивается теплообменом между сжимающимися и распирающимися элементами объема. Коэффициент температуропроводности $\alpha = \lambda/\rho C_p$ при переходе через спинодаль становится отрицательным вместе с теплоемкостью C_p . Формально это эквивалентно изменению знака времени в уравнении теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T.$$

В простейшем случае получаются решения с экспоненциальным нарастанием локальных температурных разностей на фоне увеличения пространственной неоднородности плотности вещества. Выравнивание температуры происходит, когда элементы объема выйдут из области лабильных состояний. Характерное время СР по порядку величины есть

$$\tau_c = \frac{l^2}{|\alpha|}.$$

Характерный линейный размер l авторы³ оценивают снизу как эффективную толщину равновесного поверхностного (межфазного) слоя при данной температуре. Рассмотрение проводится вблизи критической точки. Именно там можно ожидать не слишком малых значений τ_c вследствие асимптотической расходимости величин C_p и l ($C_p \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 0$, $l \rightarrow \infty$). Для воды в³ получена следующая оценка:

$$\tau_c = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{(T_c - T)^2} \text{ (сек)}.$$

Для наблюдения СР время «приготовления» неустойчивого состояния должно быть меньше чем τ_c .

Область неустойчивых однородных состояний имеется и в двухкомпонентных (многокомпонентных) системах. Это могут быть расслаивающиеся жидкие или твердые растворы с критической температурой равновесного сосуществования конденсированных фаз, а также системы с критической точкой жидкость — пар. Нарушение устойчивости наступает по отношению к локальным отклонениям от равновесной концентрации. Если случайно возникшие неоднородности состава не рассасываются, а усиливаются реакцией системы, то это соответствует отрицательному коэффициенту диффузии D (восходящая диффузия). Для двухкомпонентных систем появление диффузионной неустойчивости предшествует механической неустойчивости¹³. На рис. 2 показана фазовая диаграмма при атмосферном давлении системы изобутиловая кислота — вода¹⁴ с верхней критической температурой растворения. При $T < T_c$ равновесно сосуществующие жидкие фазы имеют составы, лежащие на бинадали AKB , определяемой равенством химических потенциалов μ каждого из компонентов в фазах.

Условие диффузионной устойчивости имеет вид ($T, p = \text{const}$)

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} > 0, \quad (2.3)$$

x_1 — мольная доля первого компонента.

Аналогичное неравенство выполняется и для второго компонента. Из соотношения Гиббса — Дюгема

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0, \quad T, p = \text{const}$$

и условия $x_1 + x_2 = 1$ следует связь между производными химического потенциала

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}. \quad (2.4)$$

Для неустойчивых состояний внутри купола aKb имеем $(\partial \mu_1 / \partial x_1) < 0$. Спинодаль — граница диффузионной устойчивости — определяется условием

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = 0. \quad (2.5)$$

Иногда удобнее пользоваться не химическими потенциалами, а мольным термодинамическим потенциалом Гиббса:

$$\Phi = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2. \quad (2.6)$$

Нетрудно показать, что

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = \mu_1 - \mu_2, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} = \frac{1}{x_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}. \quad (2.7)$$

Для $x_1, x_2 \neq 0$ можно заменять $\partial \mu_1 / \partial x_1$ в (2.3), (2.5) на производную $\partial^2 \Phi / \partial x_1^2$.

На рис. 3 построена схематически зависимость мольного потенциала Φ от концентрации для двух температур — ниже и выше критической — в предположении непрерывности и аналитичности функции $\Phi(x)$. Нижняя кривая ($T > T_c$) всюду выпукла к оси составов. Это обеспечивает диффузионную устойчивость раствора на всем интервале концентраций, $\partial^2 \Phi / \partial x_1^2 > 0$, и одновременно делает невозможным разделение системы на сосуществующие фазы*). Верхняя кривая имеет выпуклые и вогнутые участки. Точки перегиба a, b принадлежат к границе устойчивости однородных состояний; здесь имеем $\partial^2 \Phi / \partial x_1^2 = 0$. Равновесно сосуществующим конденсированным фазам соответствуют точки A, B , через которые проходит общая касательная к двум выпуклым участкам кривой.

*) Мы не принимаем здесь во внимание паровой фазы.

Обратимся теперь к уравнению изотермической диффузии для двухкомпонентной конденсированной системы. В приближении линейной термодинамики необратимых процессов движущей силой диффузии является градиент химического потенциала. Рассмотрим молекулярные потоки \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 компонентов относительно поверхности, для которой $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = 0$. Тогда выражение для потока принимает вид

$$\mathbf{j}_1 = -L(\nabla\mu_1 - \nabla\mu_2); \quad (2.8)$$

здесь L — кинетический коэффициент Онзагера ($L_{11} = L_{22} = -L_{12} = L > 0$), характеризующий подвижность молекул. Если записать гра-

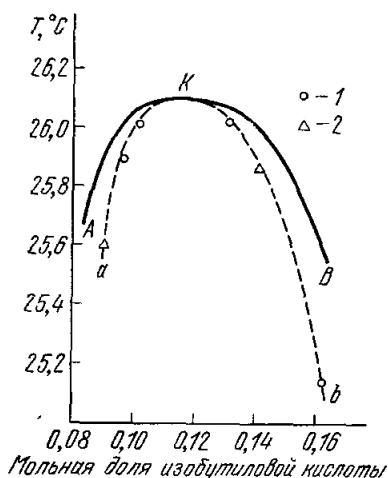


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы изобутиловая кислота — вода¹⁴.

AKB — бинадаль, aKb — спинадаль. Спинадаль проведена через экспериментальные точки, полученные с помощью экстраполяции данных по интенсивности рассеянного света (1) и по ширине рэлеевской линии (2).

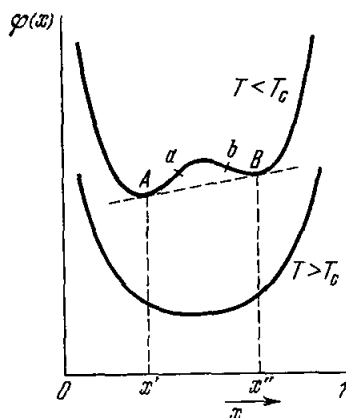


Рис. 3. Зависимость мольного термодинамического потенциала Гиббса от концентрации двухкомпонентного расслаивающегося раствора при температурах ниже и выше критической.

диент химического потенциала через градиент концентрации и воспользоваться (2.4), получим

$$\mathbf{j}_1 = -L \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} \frac{1}{x_2} \nabla x_1 = -Dn \nabla x_1; \quad (2.9)$$

здесь обозначено

$$D = \frac{L}{n} \frac{1}{x_2} \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} = \frac{L}{n} \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1^2}, \quad (2.10)$$

$n = n_1 + n_2$ — число молекул в единице объема.

Из приведенных соотношений ясно видна связь между переносом вещества и параметром термодинамической устойчивости $\partial\mu_1/\partial x_1$ или $\partial^2\varphi/\partial x_1^2$. Коэффициент взаимной диффузии пропорционален этому параметру. С приближением к границе устойчивости имеем $D \rightarrow 0$. Сильное замедление диффузионного переноса действительно наблюдается около критической точки двухкомпонентных жидких систем¹⁵. Для неустойчивых состояний получаем $D < 0$, что и означает восходящую диффузию, направленную по градиенту концентрации.

Из феноменологического рассмотрения неясно, насколько сильно меняется подвижность L вблизи границы устойчивости. В литературе на

этот счет высказываются противоречивые мнения. Соотношения (2.9), (2.10) едва ли годятся для количественного описания кинетических явлений около спинодали. Ниже будет рассмотрено модифицированное линейное уравнение диффузии, которое учитывает флуктуационную неоднородность системы.

При обсуждении ФП и устойчивости растворов можно пользоваться как термодинамическим потенциалом Гиббса Φ , φ , так и свободной энергией F , f . Поскольку для двухкомпонентной системы, состоящей из $N_1 + N_2$ молекул, имеем

$$F = \Phi - pV = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 - pV,$$

$$f = \frac{F}{N_1 + N_2} = \varphi - pv = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 - pv,$$

то замена φ на f в выражениях, которые содержат приращения и производные этих величин, предполагает малость добавки от последнего слагаемого (pv). Для конденсированных систем в этом приближении можно использовать в (2.7), (2.10) вместо $\partial\varphi/\partial x_1$, $\partial^2\varphi/\partial x_1^2$ производные $\partial f/\partial x_1$, $\partial^2 f/\partial x_1^2$. Еще одно замечание относится к использованию мольных и объемных (отнесенных к единице объема) значений μ , φ , f . Переход к объемным величинам приводит к появлению в формулах типа (2.9) известных множителей, содержащих молекулярные массы компонентов и концентрации. Мы сохраняем одинаковые обозначения для мольных и объемных величин и не выписываем переходные множители.

При быстром изменении состояния системы термодинамические степени свободы не успевают прийти в состояние полного равновесия. Разумно предполагать, что времена релаксации t_1 степеней свободы, соответствующих длинам $l_1 > l_c$ (l_c — корреляционная длина), значительно больше времен релаксации t_2 степеней свободы, соответствующих масштабам $l_2 \ll l_1$. Это предположение оправдывается тем, что неустойчивость системы связана с длинноволновыми флуктуациями, а коротковолновые флуктуации остаются устойчивыми (см. гл. 3). Таким образом, за время $t_2 \ll t_1$ устанавливается локальное равновесие в малых областях $l_2 \ll l_1$, что позволяет вводить локальные термодинамические величины. Теория спинодального распада описывает релаксацию этих величин на временах $t > t_2$. Заметим, что рассмотренное предположение должно лучше выполняться вблизи спинодали, где масштабы l_1 и t_1 велики. В большинстве случаев, однако, используется дополнительное предположение о том, что время релаксации одной гидродинамической моды (например, концентрации) значительно больше времен релаксации всех остальных параметров системы.

Остановимся кратко на наблюдениях и экспериментальных фактах, которые стимулировали развитие представлений о спинодальном распаде. Большое значение имело обнаружение периодического распределения выделяющихся фаз (модулированной структуры) при распаде твердого раствора на две фазы, которые отличаются только концентрацией и параметром решетки. Модулированную структуру впервые наблюдали Дэниел и Липсон^{16, 17} в сплаве Cu—Ni—Fe. Они обнаружили сателлиты основных рентгеновских рефлексов, соответствующих однофазной структуре. Существование этих сателлитов можно объяснить, если предположить, что параметр решетки (и концентрация Cu) периодически изменяется в направлениях кристаллографических осей. Период такой модулированной структуры имеет порядок 100 Å. В настоящее время имеются прямые наблюдения модулированных структур с помощью электронной микроскопии (см., например,¹⁸⁻²⁰). Подробный анализ модулированных структур в

различных твердых растворах проведен Хачатурияном²¹. При фазовом разделении (ликвации) в стеклах также образуется неоднородная по составу структура, и распределение фаз обнаруживает некоторую периодичность.

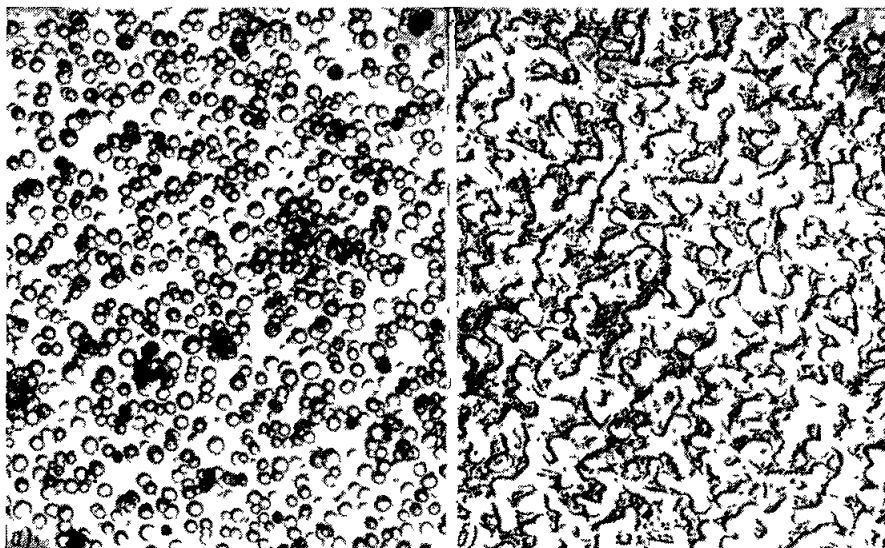


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии двухфазных стекол²².

а) Структура, полученная от метастабильного состояния путем зародышеобразования и роста;
б) структура, приписываемая спинодальному распаду.

Такая ликвационная структура показана на рис. 4. Большое число примеров наблюдения ликвационных структур в стеклах приведено в^{23, 24}.

Явление «восходящей» диффузии впервые обсуждалось в связи с экспериментальными данными по старению сплавов $\text{Cu}-\text{Al}$ ²⁵, а затем было обосновано теоретически^{26, 27}. Развитие представлений о спинодальном распаде рассмотрено в обзорах^{28, 29}.

3. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА

Рассмотрим феноменологическую теорию спинодального распада, развитую Каном и Хиллардом³⁰, Хиллертом¹ и Каном^{2, 31-33}. Свободная энергия двухкомпонентного изотропного раствора записывается в виде

$$F = \int [f(x) + K(\nabla x)^2] dV, \quad (3.1)$$

где $f(x)$ — плотность свободной энергии однородного раствора состава x^* , а $K(\nabla x)^2$ — первый исчезающий член разложения $f(x(r))$ в ряд Тейлора по r ; он описывает вклад пространственно-корреляционных эффектов в свободную энергию. Обрывание разложения на члене второго порядка эквивалентно предположению, что радиус действия межмолекулярных потенциалов много меньше характерных длин, на которых существенно изменяется концентрация. Предполагается, что молярный объем не зависит от состава. $K > 0$, если однородное состояние является

*) Предполагается, что $f(x)$ может быть определена и в той области, где устойчивым является двухфазное состояние; в этом случае можно рассматривать $f(x)$ как аналитическое продолжение плотности свободной энергии однородной системы в двухфазную область.

устойчивым выше спинодали. В общем случае K может зависеть от концентрации.

Если состав в каждой точке раствора мало отличается от среднего состава x_0 , то в разложении $f(x)$ по $x - x_0$ можно ограничиться квадратичным членом. С учетом условия

$$\int (x - x_0) dV = 0$$

имеем для разности свободных энергий раствора с флуктуациями концентрации и вполне однородного раствора состава x_0 :

$$\Delta F = F - f(x_0)V = \int \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} (x - x_0)^2 + K(\nabla x)^2 \right] dV.$$

Для анализа устойчивости раствора относительно бесконечно малых изменений состава удобно использовать представление Фурье. Разложив $x - x_0$ в ряд Фурье

$$x - x_0 = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

получим

$$\Delta F = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} |A(\mathbf{k})|^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} + 2Kk^2 \right).$$

Раствор устойчив относительно бесконечно малых изменений состава, если для всех k $\partial^2 f / \partial x_0^2 + 2Kk^2 > 0$. Так как $K > 0$, то это условие всегда выполняется для состояний с $\partial^2 f / \partial x_0^2 > 0$ (температура превышает спинодальную температуру). Внутри спинодали, т. е. в области, где $\partial^2 f / \partial x_0^2 < 0$, величина $\partial^2 f / \partial x_0^2 + 2Kk^2$ принимает отрицательные значения, если $k < k_c$,

$$k_c = \sqrt{-\frac{1}{2K} \frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2}}. \quad (3.2)$$

Таким образом, внутри спинодали раствор неустойчив относительно бесконечно малых флуктуаций состава с длинами волн $\lambda > \lambda_c = 2\pi/k_c$.

Кинетику спинодального распада можно получить из решения диффузионного уравнения (2.8). Разность химических потенциалов выражается через функциональную производную $\delta F \{x(\mathbf{r})\} / \delta x(\mathbf{r})$:

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{1}{V} \frac{\delta F}{\delta x_1},$$

и для вычисления $\delta F / \delta x_1$ используется выражение (3.1). Имеем

$$\mathbf{j}_1 = -L \nabla \left[\frac{\partial f}{\partial x_1} - 2K \nabla^2 x_1 - \frac{\partial K}{\partial x_1} (\nabla x_1)^2 \right]. \quad (3.3)$$

Пренебрегая зависимостью K от состава, возьмем дивергенцию от обеих частей (3.3) и используем уравнение непрерывности. Тогда получим

$$\frac{\partial x}{\partial t} = L \nabla^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x} - 2K \nabla^2 x \right). \quad (3.4)$$

На ранних стадиях распада флуктуации состава малы, и в правой части (3.4) можно сохранить только члены, линейные по x . Приходим к линеаризованному уравнению диффузии

$$\frac{\partial x}{\partial t} = L \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} \nabla^2 x - 2K \nabla^4 x \right). \quad (3.5)$$

Решение уравнения (3.5) представляется в виде ряда Фурье

$$x(\mathbf{r}, t) - x_0 = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (3.6)$$

где

$$A(\mathbf{k}, t) = A(\mathbf{k}, 0) e^{R(\mathbf{k})t}, \quad (3.7)$$

$$R(\mathbf{k}) = -Lk^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} + 2Kk^2 \right). \quad (3.8)$$

$R(k)$ называется коэффициентом усиления. Его зависимость от волнового числа схематически показана на рис. 5. $R(k)$ отрицателен для всех k в метастабильной области ($\partial^2 f / \partial x_0^2 > 0$) и положителен для $k < k_c$ в области неустойчивых состояний ($\partial^2 f / \partial x_0^2 < 0$). Критическое волновое число

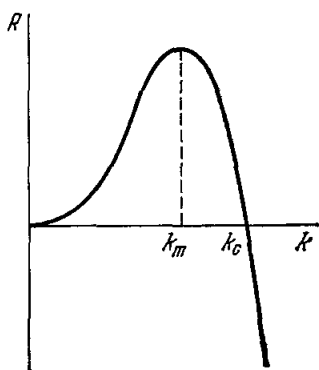


Рис. 5. Зависимость коэффициента усиления от волнового числа.

k_c определяется выражением (3.2). Следовательно, в лабильной области концентрационные волны с $k < k_c$ будут экспоненциально расти, а волны с $k > k_c$ — экспоненциально затухать. Наиболее быстро будут расти волны с волновым числом $k_m = k_c / \sqrt{2}$. Так как $R(k)$ содержится в показателе экспоненты в (3.7) и зависимость коэффициента усиления от волнового числа имеет довольно острый максимум при $k = k_m$, то предполагается, что через некоторое время после начала распада можно пренебречь всеми концентрационными волнами, кроме тех, которые имеют волновое число k_m . В результате в системе возникает характерный размер $\lambda_m = 2\pi/k_m$, и состав изотропного раствора в этом приближении может быть описан как суперпозиция синусоидальных волн с

фиксированной длиной волны λ_m и со случайными ориентациями, фазами и амплитудами.

Теория спинодального распада, основанная на линеаризованном уравнении диффузии (3.5), применима лишь к начальным стадиям распада, когда отклонения состава от среднего малы. Она предсказывает неограниченный рост флуктуаций концентрации. Если отклонения состава от среднего перестают быть малыми, то в уравнении диффузии уже нельзя ограничиться только линейными по x членами. Учет членов высших порядков по x приводит к искажению формы синусоидальных волн концентрации и к ограничению их роста³⁴. Как отметил Хачатурян²¹, возможна ситуация, когда нелинейные члены становятся существенными еще до выделения характерного размера λ_m в системе. Этого следует ожидать вблизи спинодальной кривой.

До сих пор предполагалось, что молярный объем не зависит от концентрации. Если это не так, то в твердом теле флуктуации состава будут сопровождаться упругими напряжениями, которые дадут вклад в полную свободную энергию системы. С учетом этого вклада свободная энергия может быть записана в виде

$$F = \int [f(x) + K(\nabla x)^2 + \eta^2 Y(x - x_0)^2] dV,$$

где η — относительное изменение параметра решетки a при изменении состава,

$$\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dx},$$

Y — параметр, определяемый через упругие постоянные ($Y > 0$). Упругая энергия стабилизирует твердый раствор относительно малых флуктуаций состава, и условие потери устойчивости изменяется:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} + 2\eta^2 Y = 0; \quad (3.9)$$

здесь $f(x)$ — плотность свободной энергии без учета напряжений. Условие (3.9) определяет в рамках линейного приближения в теории спинодального распада так называемую «когерентную» спинодаль, которая смещена в сторону низких температур от «химической» спинодали, определяемой условием $\partial^2 f / \partial x_0^2 = 0$. Для некоторых сплавов величина этого смещения достигает сотен градусов.

В упруго анизотропных твердых растворах Y зависит от кристаллографического направления. Потеря устойчивости происходит в первую очередь по отношению к концентрационным волнам с ориентациями, соответствующими минимальным Y . Таким образом, возникающая в результате распада модулированная структура оказывается привязанной к определенным кристаллографическим осям.

При учете упругой энергии в линеаризованном уравнении диффузии (3.5) и в выражениях для k_c (3.2) и $R(k)$ (3.8) следует заменить $\partial^2 f / \partial x_0^2$ на $\partial^2 f / \partial x_0^2 + 2\eta^2 Y$. В дальнейшем изложении будем опускать член, связанный с упругой энергией.

Теория спинодального распада Кана была обобщена на случай тройных систем³⁵, а также на случай распада при непрерывном охлаждении³⁶.

Наблюдаемой в эксперименте величиной обычно является интенсивность рассеянных рентгеновских лучей $I(s, t)$, где s — волновой вектор рассеяния, $|s| = 4\pi \sin(\theta/2)/\Lambda$. Здесь Λ — длина волны излучения, θ — угол между падающим и рассеянным лучами. В борновском приближении

$$I(s, t) \sim |A(k, t)|^2 \text{ при } k = s. \quad (3.10)$$

Таким образом, $I(s, t)$ дает прямую информацию о спектре флуктуаций состава в системе. Связь (3.10) была впервые использована Рундманом и Хиллардом³⁷ при анализе данных рентгеновского малоуглового рассеяния в распадающемся сплаве Al—Zn.

Так как временная эволюция $A(k, t)$ в линеаризованной теории спинодального распада определяется уравнением (3.7), то в рамках этой теории можно записать

$$I(k, t) = I(k, 0) e^{2R(k)t}. \quad (3.11)$$

Следовательно, теория Кана предсказывает экспоненциальный рост I для $k < k_c$ и экспоненциальное затухание I для $k > k_c$ в лабильной области. Для $k = k_c$ интенсивность рассеяния не должна меняться со временем; это точка пересечения кривых $I(k)$, соответствующих разным t . Выражение (3.11) может быть положено в основу экспериментальной проверки теории спинодального распада. Коэффициент усиления может быть найден из наилучшего соответствия экспериментальных данных уравнению (3.11). Дополнительная проверка теории спинодального распада заключается в проверке зависимости R от волнового числа. Согласно (3.8) график зависимости $R(k)/k^2$ от k^2 должен давать прямую.

4. РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ

Существенный недостаток теории спинодального распада, предложенной Каном, состоит в том, что в нее не включены тепловые флуктуации состава. Поэтому она не содержит механизмов, за счет которых система могла бы перейти из нестабильных конфигураций в стабильные, и приводит к неправильному равновесному поведению интенсивности рассеяния $I(k, t)$. Действительно, в области устойчивых состояний $R(k) < 0$,

и согласно (3.11) любое начальное распределение $I(\mathbf{k}, 0)$ должно уменьшаться до нуля. В то же время известно, что экспериментально наблюдается отличная от нуля равновесная интенсивность $I(\mathbf{k}, \infty)$, связанная с флуктуационными неоднородностями. Кук³⁸ добавил в диффузионное уравнение (2.8) член, ответственный за флуктуационный тепловой вклад в поток \mathbf{j} . В результате уравнение для $I(\mathbf{k}, t)$ приобретает вид

$$\frac{\partial I(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = 2R(\mathbf{k}) I(\mathbf{k}, t) + 2Lk_B T k^2. \quad (4.1)$$

Его решение

$$I(\mathbf{k}, t) = [I(\mathbf{k}, 0) - I(\mathbf{k}, \infty)] e^{2R(\mathbf{k})t} + I(\mathbf{k}, \infty), \quad (4.2)$$

где

$$I(\mathbf{k}, \infty) = \frac{k_B T}{(\partial^2 f / \partial x_0^2) + 2Kk^2} = \frac{k_B T}{2K(k^2 - k_c^2)}. \quad (4.3)$$

Заметные отклонения от поведения, предсказываемого теорией Кана, наблюдаются, если не выполняется условие $I(\mathbf{k}, 0) \gg I(\mathbf{k}, \infty)$. Из (4.2) следует, что рост фурье-компонент концентрации будет происходить не только при $R(k) > 0$, но и при $R(k) < 0$, если $I(\mathbf{k}, 0) < I(\mathbf{k}, \infty)$. Таким образом, теория Кука предсказывает сдвиг наблюдаемого критического волнового вектора от значения k_c , определяемого уравнением (3.2). Согласно (4.1) наблюдаемый критический волновой вектор k'_c при $t = 0$ определяется из условия

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} + 2Kk^2 \right) I(\mathbf{k}, 0) - k_B T = 0,$$

т. е. $k'_c > k_c$. Теория Кука позволяет качественно объяснить отклонения от теории Кана, наблюдавшиеся во многих экспериментах (см. гл. 5): отклонение от экспоненциального изменения $I(\mathbf{k}, t)$, особенно при $k > k_c$, кривизну графиков $(\partial I / \partial t) / I k^2$ в зависимости от k^2 , а также тот факт, что критическое волновое число существенно превышает значение $\sqrt{2}k_m$ (k_m — волновое число максимального роста).

Однако теория Кука для $k < k_c$ в области неустойчивых состояний по-прежнему предсказывает неограниченный рост фурье-компонент состава и, как отметил Лангер^{40, 41}, не дает правильного выражения для равновесной интенсивности рассеяния при температурах ниже температуры расслоения. Действительно, когда фазовое разделение закончилось, и система перешла в равновесную конфигурацию, можно ожидать, что $I(\mathbf{k}, \infty)$ имеет известный вид Орнштейна — Цернике

$$I(\mathbf{k}, \infty) \sim \frac{k_B T}{2K(k^2 + \gamma^2)}, \quad (4.4)$$

где γ — обратная корреляционная длина. Сравнивая (4.4) с (4.3), видим, что роль γ в (4.3) играет мнимая величина. Это противоречие возникает потому, что производная $\partial^2 f / \partial x^2$ в (4.3) оценивается при $x = x_0$, и для температур ниже температуры расслоения она всегда отрицательна. Правильный же подход после окончания фазового разделения состоит в разложении f вблизи равновесных составов фаз; при этом $\partial^2 f / \partial x^2$ для каждой фазы будет положительной величиной.

Лангер в работах³⁹⁻⁴² развил более последовательную теорию спинодального распада, основанную на статистическом подходе к проблеме. Он начал с построения уравнения движения не для функции $x(\mathbf{r}, t)$, а для статистического распределения $\rho(\{x\}, t)$ по конфигурациям $x(\mathbf{r})$. Кине-

тическое уравнение имеет вид функционального уравнения непрерывности³⁹

$$\frac{\partial \rho(\{x\}, t)}{\partial t} = - \int \frac{\delta J(\mathbf{r})}{\delta x(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (4.5)$$

где

$$J(\mathbf{r}) = L\nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta x(\mathbf{r})} \rho + k_B T \frac{\delta \rho}{\delta x(\mathbf{r})} \right). \quad (4.6)$$

Среднее от любого функционала $V\{x\}$ определяется обычным образом,

$$\langle V(t) \rangle = \sum_{\{x\}} \rho(\{x\}, t) V\{x\}, \quad (4.7)$$

где суммирование проводится по всем длинноволновым вариациям состава, согласующимся со средним составом x_0 . Используя (4.5), (4.6) и (4.7), Лангер приходит к уравнению движения для $x(\mathbf{r}, t)$

$$\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = L\nabla^2 \left(\left\langle \frac{\partial f}{\partial x} \right\rangle - 2K\nabla^2 \langle x \rangle \right). \quad (4.8)$$

Раскладывая $\partial f/\partial x$ в ряд в окрестности x_0 до членов первого порядка, получим линеаризованное уравнение диффузии (3.5). Это, однако, не означает, что (4.8) эквивалентно обобщенному нелинейному уравнению диффузии Кана (3.4), так как $\langle \partial f/\partial x \rangle$ не совпадает с $\partial f(\langle x \rangle)/\partial \langle x \rangle$, если только ρ не имеет очень острого максимума вблизи некоторой конфигурации $x(\mathbf{r})$. Предположение о нулевой ширине распределения ρ эквивалентно пренебрежению флуктуациями в нелинейном диффузионном уравнении Кана. В подходе Лангера флуктуации учитываются автоматически через конечную ширину распределения ρ .

Особый интерес представляет структурный фактор $S(\mathbf{k}, t)$, пропорциональный интенсивности рассеяния $I(\mathbf{k}, t)$. $S(\mathbf{k}, t)$ связан преобразованием Фурье с корреляционной функцией для флуктуаций состава $G(\mathbf{r}, t)$:

$$S(\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (4.9)$$

где

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= G(|\mathbf{r}|, t) = \langle u(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}, t) u(\mathbf{r}_0, t) \rangle, \\ u(\mathbf{r}, t) &= x(\mathbf{r}, t) - x_0. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Используя (4.9), (4.10) и кинетическое уравнение (4.5), можно записать уравнение движения для $S(\mathbf{k}, t)$ в виде⁴²

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= -2Lk^2 \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} + 2Kk^2 \right) S(\mathbf{k}, t) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial x_0^3} S_3(\mathbf{k}, t) + \frac{1}{6} \frac{\partial^4 f}{\partial x_0^4} S_4(\mathbf{k}, t) + \dots \right] + 2Lk_B T k^2, \end{aligned} \quad (4.11)$$

где $S_n(\mathbf{k}, t)$ — преобразования Фурье от корреляционных функций $G_n(\mathbf{r}, t)$ порядка n ,

$$G_n(\mathbf{r}, t) = \langle u^{n-1}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}, t) u(\mathbf{r}_0, t) \rangle \quad (4.12)$$

(для $n=2$ индекс у S и G не пишем). Ряд в (4.11) появляется в результате разложения $\langle \partial f/\partial x \rangle$ в ряд Тейлора. Если в этом разложении ограничиться линейным по x членом, то получим

$$\frac{\partial S(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = 2R(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}, t) + 2Lk_B T k^2, \quad (4.13)$$

что совпадает с результатом Кука (4.1). Следующее приближение можно назвать приближением среднего поля. Оно получается из (4.11), если предположить, что в любой момент времени $\rho\{x\}$ представляет собой гауссово распределение по функциям $u(\mathbf{r})$, центрированное на $u \equiv 0$. Такое приближение будет хорошим, пока наиболее вероятное значение $u(\mathbf{r})$ равно нулю и флуктуации не очень велики. В этом случае для нечетных n все $G_n = 0$, и

$$S_4(\mathbf{k}, t) \approx 3\langle u^2(t) \rangle S(\mathbf{k}, t),$$

где, согласно (4.9) и (4.10),

$$\langle u^2(t) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int S(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k}. \quad (4.14)$$

Ограничиваясь в разложении $\langle \partial f / \partial x \rangle$ членами до третьего порядка по x , получим в этом приближении

$$\frac{\partial S(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = 2\tilde{R}(\mathbf{k}, t) S(\mathbf{k}, t) + 2Lk_B T k^2, \quad (4.15)$$

где

$$\tilde{R}(\mathbf{k}, t) = -Lk^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^4 f}{\partial x_0^4} \langle u^2(t) \rangle + 2Kk^2 \right). \quad (4.16)$$

Так как при СР $\langle u^2(t) \rangle$ — положительная и возрастающая со временем функция, то при положительной производной $\partial^4 f / \partial x_0^4 \tilde{R}$ будет уменьшаться, что приведет к ограничению роста нестабильных фурье-компонент концентрации. С другой стороны, критическое волновое число будет уменьшаться со временем, что качественно правильно описывает увеличение характерного масштаба (огрубление) в системе. Однако приближение среднего поля имеет серьезные недостатки, не позволяющие использовать его для описания поздних стадий спинодального распада. Во-первых, нельзя ожидать, что флуктуации $u(\mathbf{r})$ остаются малыми и центрированными на $u \equiv 0$ в ходе распада. Очевидно, что на поздних стадиях распределение ρ будет иметь максимумы вблизи таких значений u , что $x_0 + u$ равняется той или другой равновесной концентрации. Во-вторых, в приближении среднего поля не учитывается асимметричность флуктуаций (пренебрежение членом, пропорциональным $\partial^3 f / \partial x_0^3$), которая может быть существенна вблизи спинодали. В-третьих, численный анализ ⁴² показывает, что величина $[(\partial^2 f / \partial x_0^2) + 1/2 (\partial^4 f / \partial x_0^4) \langle u^2(t) \rangle] / 2K$, играющая в этом приближении роль γ^2 в (4.4), не меняет знак с течением времени, оставаясь отрицательной. Таким образом, приближение среднего поля по-прежнему не дает правильного выражения для равновесной интенсивности джиге температуры расслоения.

Для преодоления ограничений приближения среднего поля Лангер развил два метода. Один из них ⁴⁰ основан на разложении $u(\mathbf{r})$ по полному набору ортонормированных базисных функций $\psi_{lm}(\mathbf{r})$, введенному Вильсоном ⁴³,

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{lm} a_{lm} \psi_{lm}(\mathbf{r}),$$

где $\psi_{lm}(\mathbf{r})$ — базисная функция, локализованная вблизи определенного узла \mathbf{R}_m , фурье-компоненты которой лежат внутри l -го сферического слоя в \mathbf{k} -пространстве:

$$\frac{k_{\max}}{2^{l+1}} < k < \frac{k_{\max}}{2^l}$$

(k_{\max} — радиус сферы Вигнера — Зейтца). Существование такого набора базисных функций является только гипотезой, и явный вид этих функций неизвестен. Однако ряд важных результатов можно получить и без знания явного вида ψ_{lm} . С некоторыми допущениями можно переписать кинетическое уравнение и получить уравнения движения для функций от u (r) на языке новых переменных a_{lm} . Интересующие нас функции, на пример $S(k, t)$, оцениваются только для дискретного набора значений волнового числа, что является следствием разбиения обратного пространства на сферические слои и незнания явного вида ψ_{lm} . Мы не будем выписывать здесь довольно громоздкие уравнения движения для $I(k_l, t)$, а обратимся сразу к результатам их численного решения⁴¹. Входные параметры для численного решения были взяты из работ де Фонтейна⁴⁴ и Рундмана и Хилларда³⁷. Результаты расчета приведены на рис. 6. Для сравнения показаны также соответствующие результаты теории Кука³⁸ и приближения среднего поля (уравнения (4.15), (4.16) и (4.14)). Из рис. 6 видно, что для всех рассмотренных l графики $\ln I(k_l, t)$ в зависимости от времени не имеют сколько-нибудь значительных линейных участков. Метод Лангера, в отличие от предыдущих теорий спинодального распада, дает качественно правильные решения в пределе больших времен. Из рис. 6 также хорошо видно выделение характерного размера в системе: мода с $l = 4$ значительно превышает по амплитуде все остальные. Кроме того, в данном подходе величина $[\partial^2 f / \partial x_0^2] + \frac{1}{2} (\partial^4 f / \partial x_0^4) \langle u^2(t) \rangle / 2K$ меняет со временем знак и приближается к равновесному положительному значению, что обеспечивает качественно правильный вид (4.4) для $I(k, \infty)$.

Другой подход, позволяющий приближенно решить уравнение (4.11), основан на записи физически разумного вида для распределения ρ ⁴². Из (4.12) следует, что для определения правой части (4.11) достаточно знать двухточечную функцию распределения $\rho_2[u(r_0 + r), u(r_0)]$. Она получается при интегрировании полного распределения $\rho\{u\}$ по пространству функций u , значения которых фиксированы в двух точках $r_0 + r$ и r_0 . Предполагается, что связь ρ_2 с одноточечными функциями распределения ρ_1 имеет вид

$\rho_2[u(r_0 + r), u(r_0)] \approx \rho_1[u(r_0 + r)] \rho_1[u(r_0)] \{1 + \gamma(r) u(r_0 + r) u(r_0)\}$. Это предположение эквивалентно сохранению двух первых членов в разложении ρ_2 по функциям $u(r_0 + r)$ и $u(r_0)$. В таком приближении

$$G(r) = \langle u^2 \rangle^2 \gamma(r)$$

и

$$G_n(r) \approx \frac{\langle u^n \rangle}{\langle u^2 \rangle} G(r).$$

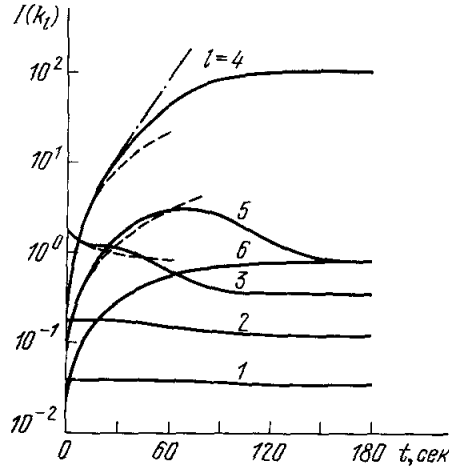


Рис. 6. Результаты численного решения уравнений движения для $I(k_l, t)$ ⁴¹. $k_1 = 6,22 \cdot 10^7$ см⁻¹, $k_2 = [3,11 \cdot 10^7$ см⁻¹, $k_3 = 1,56 \cdot 10^7$ см⁻¹, $k_4 = 0,778 \cdot 10^7$ см⁻¹, $k_5 = 0,389 \cdot 10^7$ см⁻¹, $k_6 = 0,194 \cdot 10^7$ см⁻¹. Штрих-пунктирная линия — предсказание Кука для $l = 4$; штриховые линии — вычисления в приближении среднего поля для $l = 3, 4, 5$.

Уравнение (4.11) принимает вид

$$\frac{\partial S(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -2Lk^2 [2Kk^2 + C(t)] S(\mathbf{k}, t) + 2Lk_B T k^2, \quad (4.17)$$

где

$$C = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \frac{\partial^n f}{\partial x_0^n} \frac{\langle u^n \rangle}{\langle u^2 \rangle} = \frac{1}{\langle u^2 \rangle} \left\langle u \frac{\partial f(x_0 + u)}{\partial u} \right\rangle.$$

Так как C является одноточечной функцией, то для ее определения достаточно знать ρ_1 . Физически разумным видом ρ_1 является сумма смещенных гауссовых функций

$$\rho_1(u) = \frac{a_1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(u-b_1)^2}{2\sigma^2}\right] + \frac{a_2}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(u+b_2)^2}{2\sigma^2}\right].$$

Представление ρ_1 в таком виде дает возможность описать как ранние стадии спиноподобного распада, когда ρ_1 центрирована на $u = 0$ ($b_1, b_2 \ll \sigma$), так и поздние стадии, когда ρ_1 имеет два максимума ($b_1 + b_2 > \sigma$), на языке изменения параметров $a_1, a_2, b_1, b_2, \sigma$. Из-за условий нормировки

$$\int \rho_1(u) du = 1$$

и

$$\int \rho_1(u) u du = 0$$

только три из этих пяти параметров независимы. Независимые параметры находятся из уравнений движения для $\langle u^2 \rangle$, $\langle u^3 \rangle$ и $\langle u^4 \rangle$, которые выводятся из кинетического уравнения для ρ_1 . В свою очередь кинетическое уравнение для ρ_1 может быть получено из кинетического уравнения (4.5) для полного распределения $\rho\{u\}$ ⁴². Численный расчет по такой схеме⁴² дает качественно правильное описание процесса распада: рост максимума $S(k, t)$ и его сдвиг в сторону малых k со временем, появление на поздних стадиях двух максимумов функции распределения $\rho_1(u)$ и рост расстояния между ними. Изменение $S(k, t)$ со временем при всех k не подчиняется экспоненциальному закону, предсказываемому линеаризованной теорией Кана, и график зависимости $[\partial S(k, t)/\partial t]/S(k, t) k^2$ от k^2 существенно отклоняется от прямой для всех t .

Подход, основанный на кинетическом уравнении для распределения ρ , был применен также в работе⁴⁵. В отличие от⁴², представление в виде суммы смещенных гауссовых функций использовалось не для одноточечной функции распределения ρ_1 , а для полного функционала $\rho(\{A(\mathbf{k})\}, t)$ в обратном пространстве. Теория⁴⁵, как и теория Лангера, естественным образом учитывает флуктуации и позволяет описать как ранние, так и поздние стадии спиноподобного распада.

Теория ранних стадий спиноподобного распада в жидкости вблизи критической точки предложена недавно Кавасаки⁴⁶⁻⁴⁸. Кинетическое уравнение типа (3.5) было модифицировано за счет добавления нелокального члена, описывающего гидродинамическое взаимодействие флуктуаций параметра порядка. Учет гидродинамических эффектов позволяет улучшить согласие теории с экспериментом в двойных жидких смесях⁴⁷. Однако формулировка Кавасаки содержит ряд трудно контролируемых предположений.

Паташинский и Якуб⁴⁹ предложили простой феноменологический подход, демонстрирующий свойства подобия релаксации систем с сохра-

няющимся параметром порядка в области неустойчивых состояний. Авторы ⁴⁹ рассмотрели также особенности распада при охлаждении с конечной скоростью. В работе ⁵⁰ развита теория начальной стадии спинодального распада в однокомпонентной системе жидкость — пар. Совместное решение уравнения Навье — Стокса, уравнения непрерывности и уравнения состояния дает рост длинноволновых флуктуаций плотности и температуры в лабильной области.

Отметим, что во всех рассмотренных подходах использовалось выражение (3.1) для свободной энергии неоднородного раствора. Очевидно, что оно не является точным. Свободная энергия может быть выражена ^{51, 52} через потенциалы парного взаимодействия, радиальные функции распределения частиц и локальный состав $x(\mathbf{r})$ в виде двойных пространственных интегралов. Если под интегралами разложить $x(\mathbf{r})$ в ряд Тейлора и сохранить только первый не исчезающий член, то можно получить (3.1), причем

$$K = \frac{\pi}{3} \int_0^{\infty} \Omega(r) r^4 dr, \quad (4.18)$$

$$\Omega(r) = g_A(\varphi_{AB} - \varphi_{AA}) + g_B(\varphi_{AB} - \varphi_{BB}),$$

где g_i — радиальные функции распределения для атомов типа i , φ_{ij} — потенциал парного взаимодействия атомов типа i и j . Если потенциал взаимодействия достаточно дальнего действия, то в разложении $x(\mathbf{r})$ следует учесть члены высших порядков. Однако, как показали Хоппер и Ульманн ⁵², для типичных потенциалов коэффициенты при $\nabla^{2n}x$ расходятся, начиная с $n = 2$. Чтобы избежать нефизического результата, было предложено ⁵² вместо разложения в ряд Тейлора раскладывать $x(\mathbf{r})$ в ряд Фурье. В этом случае можно получить точное выражение для F . Затем точно таким же способом, как в теории Кана, выводится диффузионное уравнение. Подход Хоппера и Ульманна приводит к результатам, мало отличающимся от результатов теории Кана. В частности, на ранних стадиях распада предсказывается экспоненциальное изменение фурье-компонент состава. Коэффициент усиления, однако, имеет вид, отличный от (3.8):

$$R'(k) = Lk^2 \left[-\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} - 2B(k) \right],$$

$$B(k) = 2\pi \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{1}{kr} \sin kr \right) r^2 \Omega(r) dr.$$

Если интеграл (4.18) сходится (короткодействующее взаимодействие), то $B(k)$ стремится к Kk^2 в пределе малых k . При больших k $B(k)$ существенно отклоняется от Kk^2 , и график зависимости $R'(k)/k^2$ от k^2 будет нелинейным. Для потенциалов, убывающих с расстоянием медленнее, чем r^{-5} , функция $B(k)$ не квадратична по k даже для малых k ⁵³. Таким образом, теория Хоппера и Ульманна позволяет количественно оценить коэффициент усиления, если известны потенциалы взаимодействия. Однако при выводе выражения для F в этом подходе, как и в теории Кана, фактически делается предположение об отсутствии в системе ближнего порядка ⁵². Для систем с развитыми флуктуациями и уравнение (3.1), и результат Хоппера и Ульманна для F , по-видимому, не точны.

Абрагам ^{54, 55} построил термодинамическое описание неоднородной однокомпонентной жидкой системы, основанное на обобщении теории возмущений для жидкости ^{56, 57}. Его результаты для свободной энергии

и коэффициента усиления эквивалентны соответствующим результатам Хоппера и Ульманна; для определения ϕ и g предлагается использовать^{56, 57}. Теория Абрагама может быть обобщена также на случай двухкомпонентной жидкой смеси⁵⁸. Подходы Хоппера—Ульманна и Абрагама позволяют получить кинетику распада из микроскопической теории, однако им присущи все недостатки, связанные с пренебрежением флуктуациями.

Новая формулировка теории спинодального распада на языке кинетической модели Изинга с сохраняющимся параметром порядка предложена недавно Биндером⁵⁹. Каждому узлу решетки приписывается значение «спина» $X_i = +1$, если он занят атомом типа А, и $X_i = -1$, если он занят атомом типа В. Релаксация в этой модели происходит путем обмена соседних атомов. Гамильтониан системы имеет известный вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} X_i X_j - \sum_i H_i X_i + \mathcal{H}_0,$$

где J_{ij} , H_i , \mathcal{H}_0 могут быть выражены через потенциалы парного взаимодействия Φ_{AA} , Φ_{BB} и Φ_{AB} . Записывается кинетическое уравнение⁶⁰ для вероятности $P(X_1, \dots, X_N, t)$ реализации конфигурации «спинов» (X_1, \dots, X_N) в момент t . Из кинетического уравнения можно получить уравнение движения для среднего от любой функции (X_1, \dots, X_N) в частности, для $S(\mathbf{k}, t)$ — преобразования Фурье от пространственной парной корреляционной функции $\langle X_i(t) X_j(t) \rangle - \langle X_i(t) \rangle \langle X_j(t) \rangle$. Уравнение движения для $S(\mathbf{k}, t)$ в этом подходе точное, но незамкнутое, так как оно содержит корреляционные функции высших порядков. Чтобы оно стало замкнутым, необходимы дополнительные упрощающие предположения. При определенных допущениях⁵⁹ из точного уравнения получаются приближенные уравнения движения для $S(\mathbf{k}, t)$, эквивалентные соответствующим уравнениям в теориях Кана, Кука (4.13) и Лангера (4.17). Таким образом, предшествующие результаты могут быть выведены из кинетической модели Изинга, т. е. в подходе, принципиально отличном от первоначального. Чтобы продвинуться дальше, Биндер⁵⁹ предложил сокращенное описание на языке распределения кластеров. Из кинетического уравнения для $P(X_1, \dots, X_N, t)$ получается кинетическое уравнение для концентрации кластеров $n_l(t)$, где l — число атомов в кластере, а черта сверху обозначает усреднение по координатам «центров тяжести» всех кластеров. Кластерная модель удобна для описания поздних стадий распада, качественно рассмотренных в работе⁶¹. Численный расчет в кластерной модели⁶² дает закон роста среднего линейного размера зерна на поздних стадиях фазового разделения $\bar{R} \sim t^b$, причем показатель степени b меньше значения $1/3$, предсказываемого теорией Лифшица — Слезова⁶³. Расчет⁶² показал также, что распределение кластеров по размерам очень широкое. Подход Биндера имеет ряд недостатков. Наиболее существенный из них заключается в том, что не удастся учесть искажения решетки при фазовом разделении и связанные с ними упругие напряжения.

5. ЭКСПЕРИМЕНТ

а) Сплавы

Исторически первым классом систем, в которых экспериментально исследовался спинодальный распад, были двух- и трехкомпонентные сплавы. К настоящему времени имеется большое количество работ, посвященных изучению фазового разделения в сплавах в области несмешиваемости. Однако однозначный ответ на вопрос о механизме фазового разделе-

ния может быть получен далеко не всегда. Конечная морфология сплавов, распавшихся по спинодальному механизму и по механизму нуклеации и роста, может не отличаться. В частности, модулированная структура может возникнуть в результате нуклеации и роста¹⁸, и, следовательно, периодичность структуры не является надежным критерием спинодального распада. Поэтому такой метод, как электронная микроскопия, мало пригоден для идентификации механизма фазового разделения, хотя анализ изотермической последовательности микроструктур и позволяет в ряде случаев сделать достаточно надежные выводы⁶⁴⁻⁶⁶.

Обычная схема термической обработки сплавов в экспериментах по изучению кинетики фазового разделения такова. Образец гомогенизируется путем отжига при высокой температуре (в однофазной области) и затем быстро закаливается до комнатной температуры. Предполагается, что при закалке не происходит существенного фазового разделения. Затем сплав выдерживается при температуре наблюдения распада (в области несмешиваемости) некоторое время t и снова закаливается. Измерения, как правило, проводятся при комнатной температуре. Изменяя t , можно получить информацию о кинетике фазового разделения.

Так как теория спинодального распада формулируется в обратном пространстве, то наиболее прямую ее проверку дают дифракционные методы, в первую очередь дифракция рентгеновских лучей. Первоначально для изучения кинетики фазового разделения применялся метод, основанный на наблюдении сателлитов основных брэгговских рефлексов¹⁶. Положение сателлитов позволяет определить длину волны модулированной структуры λ_m и ее изменение в ходе распада. Очевидно, что этот метод в лучшем случае может выявить лишь качественное согласие с концепцией спинодального распада: постоянство λ_m на ранних стадиях и рост λ_m на стадии огрубления. Такое поведение наблюдалось, например, в сплавах Au—Pt⁶⁷.

Рундман и Хиллард³⁷ для изучения кинетики фазового разделения в системе Al — 22 ат. % Zn применили метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Предложенный ими анализ экспериментальных данных основан на соотношении (3.10). Из условия

$$\frac{4\pi}{\Lambda} \sin \frac{\theta}{2} = |s| = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

следует, что для наблюдения флуктуаций состава с длиной волны $\lambda \approx \approx 40 \text{ \AA}$ при $\Lambda \approx 4 \text{ \AA}$ необходимы углы рассеяния $\theta \approx 1,5^\circ$. Интенсивность рассеянных рентгеновских лучей прямо связана со спектром флуктуаций состава в системе, что позволило Рундману и Хилларду провести количественное сравнение эксперимента с теорией спинодального распада. Было обнаружено хорошее согласие экспериментальных данных при температуре выдержки 65°C с теорией Кана, в частности $I(\mathbf{k}, t)$ в течение нескольких минут изменялась экспоненциально со временем согласно (3.14), и график зависимости $R(k)/k^2$ от k^2 был близок к линейному согласно (3.8). Однако Герольд и Мерц⁶⁸ на основе измерений интегральной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в той же системе пришли к выводу, что в эксперименте Рундмана и Хилларда³⁷ наблюдалось огрубление структуры, а спинодальный распад был близок к завершению еще на стадии закалки. Интегральная интенсивность рассеяния⁶⁹

$$\mathcal{J} = \int I(k) k^2 dk \sim \int (x - x_0)^2 dV$$

может характеризовать степень завершенности фазового разделения. Ожидается, что в начале распада \mathcal{J} будет быстро увеличиваться, а при

достижении равновесных составов фаз \mathcal{J} будет оставаться постоянной. Герольд и Мерц⁶⁸ наблюдали следующее поведение \mathcal{J} в сплаве Al — 22 ат. % Zn: в самом начале изотермической выдержки при 65°C происходит резкое уменьшение \mathcal{J} , которое можно объяснить изменением равновесных составов фаз при 65°C по сравнению с комнатной температурой, а затем \mathcal{J} не изменяется со временем. Вывод⁶⁸, что в системе Al — 22 ат. % Zn распад почти полностью происходит во время закалки, подтвержден также в работах^{70, 71}. Таким образом, согласие с теорией Кана, отмеченное в³⁷, было, по-видимому, случайным.

Для наблюдения более ранних стадий распада в сплаве Al — 22 ат. % Zn Агарвал и Герман⁷² применили закалку образцов из расплава. Полученные ими кривые интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских

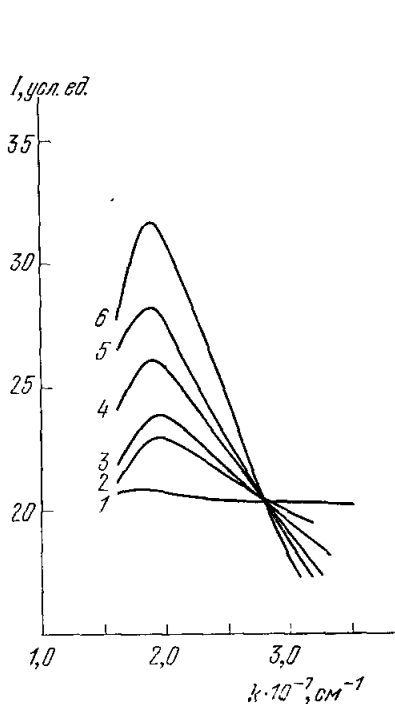


Рис. 7. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для сплава Al — 22% Zn⁷². Время термообработки при 65°C (сек): 0 (1), 45 (2), 90 (3), 180 (4), 300 (5) и 1200 (6).

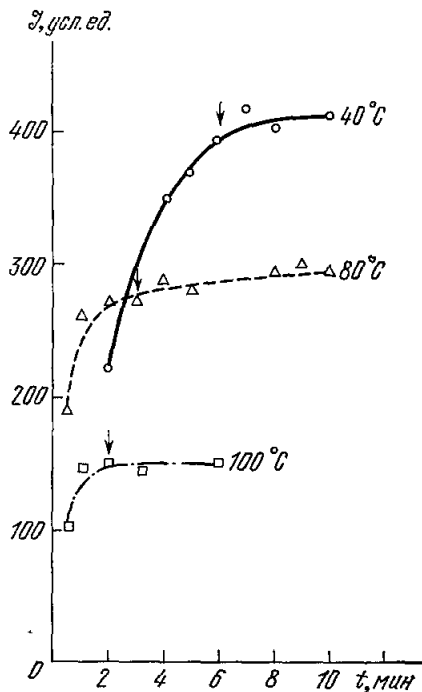


Рис. 8. Зависимость интегральной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от времени термообработки при 40, 80 и 100°C для сплава Al — 6,8% ат. Zn⁷⁸.

Стрелки ограничивают временной интервал эффективного протекания распада.

лучей для различных времен термообработки при 65°C показаны на рис. 7. Для образца без термообработки ($t = 0$) I почти не зависит от k , что свидетельствует о достаточно быстрой закалке. При изотермической выдержке появляется пик $I(k)$, амплитуда которого растет со временем, а положение медленно сдвигается в сторону малых k . Наблюдение общей точки пересечения кривых $I(k)$ предполагает постоянство k_c . $I(k, t)$ изменяется приблизительно экспоненциально для всех исследованных k до $t \sim 50$ мин. Зависимость $R(k)/k^2$ от k^2 , однако, резко нелинейная. К сожалению, авторы⁷² не привели данных по интегральной интенсивности рассеяния, которые могли бы дать информацию о степени завершенности распада на различных этапах наблюдения.

Достаточно надежно установлено существование спинодального распада в сплавах Al—Zn с меньшим содержанием цинка, в частности в сплавах Al — 6.8 ат. % Zn ^{73, 74}. По измерениям интегральной интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния авторы ⁷³ определили временной интервал эффективного протекания распада для различных температур термообработки (рис. 8). На этом интервале зависимость $I(k, t)$ от t близка к экспоненциальной.

Если атомы компонент сплава являются соседями в периодической таблице, то дифракция рентгеновских лучей и электронов оказывается неэффективной для исследования фазового разделения из-за близких факторов рассеяния атомов различного типа. В этом случае необходимую информацию может дать рассеяние нейтронов. Малоугловое рассеяние нейтронов было применено, например, для исследования спинодального распада в системах Fe—Cr ⁷⁵, Cu—Ni ⁷⁶ и Al—Zn ^{77, 78}.

Кроме дифракционных методов, для изучения кинетики фазового разделения сплавов в области несмешиваемости применялись такие методы, как измерение электросопротивления ⁷⁹ и магнитной восприимчивости ⁸⁰, ядерный магнитный резонанс ^{81, 82} и эффект Мёссбауэра ^{83, 84}. В частности, с помощью эффекта Мёссбауэра удается отчетливо различить механизмы нуклеации и роста и спинодального распада в системе Fe—Cr ^{83, 84}. Используется тот факт, что одна из равновесных фаз (богатая хромом) является парамагнитной при температуре выдержки, а вторая равновесная фаза и средний состав сплава ферромагнитны при этой температуре. Поэтому при нуклеации и росте парамагнитный пик должен появиться в спектре ядерного гамма-резонанса с самого начала термообработки. При спинодальном же распаде должно наблюдаться только уширение линий, соответствующих закаленному сплаву, а парамагнитный пик должен появиться только в самом конце распада. В зависимости от состава и температуры термообработки наблюдались оба механизма фазового разделения.

В некоторых сплавах возможны и упорядочение, и распад. Подробное исследование системы Fe—Al, обладающей такими свойствами, провели Аллен и Кап ⁸⁵. Фазовая диаграмма Fe—Al имеет трикритическую точку, в которой линия непрерывного упорядочения пересекается с бинодалью, ограничивающей область несмешиваемости. В зависимости от состава и режима термообработки в этом сплаве наблюдаются разнообразные последовательности различных типов фазовых превращений и большое количество конечных морфологий. На основе термодинамического рассмотрения авторы ⁸⁵ сформулировали общие правила, позволяющие установить порядок следования различных типов фазовых переходов. В частности, было показано, что метастабильные продолжения линий непрерывного упорядочения в область несмешиваемости играют роль условных спинодалей в том смысле, что за ними спинодальное фазовое разделение по составу возможно, только если предварительно произошло упорядочение. Данные электронной микроскопии ⁸⁶ качественно согласуются с предсказаниями о последовательностях механизмов фазовых превращений. Упорядочение и распад наблюдались также в системах Cu—Be ⁸⁶, Cu—Ti ⁶⁵ и Ni—Ti ^{66, 87}, причем в Cu—Be упорядочение предшествовало спинодальному распаду, а в Cu—Ti и Ni—Ti спинодальный распад предшествовал упорядочению. По мнению авторов ⁸⁵, не исключена возможность изменения последовательности механизмов и в этих системах при изменении состава сплавов и режима термообработки.

Следует заметить, что, несмотря на большое число работ, в которых для интерпретации экспериментальных результатов используется концепция спинодального распада, ощущается недостаток работ, ставящих своей целью количественную проверку теории спинодального распада. С этой

точки зрения представляются весьма ценными результаты измерений коэффициентов взаимной диффузии в системах Au—Ag ⁸⁸ и Cu—Pd ⁸⁹. Коэффициенты диффузии определялись по скорости релаксации модуляций состава, искусственно созданных путем слоистого осаждения компонент из паровой фазы. Согласно интерпретации авторов ^{88, 89} результаты измерений показывают применимость модифицированного уравнения диффузии Кана (3.4) для описания кинетики гомогенизации в этих сплавах.

б) С т е к л а

Стекла оказались достаточно удобными системами для проверки концепции спинодального распада. Высокая вязкость стекол и малые коэффициенты диффузии в области несмешиваемости замедляют фазовое разделение и позволяют наблюдать его ранние стадии. Кроме того, обычно отсутствуют усложняющие картину распада эффекты упругих напряжений и анизотропии.

Основным вопросом, возникающим при экспериментальном исследовании кинетики фазового разделения, является вопрос о механизме фазового разделения. Первые попытки обнаружить спинодальный распад в стеклах были связаны с наблюдениями за морфологией ликвирующих стекол. Кан ³³ показал, что двухфазная структура, возникающая при спинодальном распаде, должна характеризоваться высокой степенью связности фаз. Такая структура обнаруживается при фазовом разделении во многих стеклах (см. рис. 4,б), и она некоторое время считалась критерием спинодального распада ⁹⁰. Однако позднее было показано ⁹¹, что подобная высокосвязная структура может образоваться и в результате нуклеации и роста. Этот вывод был подтвержден в работе ⁹², в которой методом электронной микроскопии исследовалось фазовое разделение в системе BaO—SiO_2 . На ранних стадиях наблюдались изолированные почти сферические частицы, характерные для нуклеации, а затем формировалась высокосвязная двухфазная структура. Следовательно, как и в случае металлических сплавов, морфология ликвирующих стекол не может служить критерием спинодального распада.

Более глубокую информацию о кинетике фазового разделения дают дифракционные методы — малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и рассеяние света. Экспериментальные результаты сравнивались, как правило, с линеаризованной теорией Кана, т. е. проверялась зависимость (3.11) и зависимость $(\partial I/\partial t)/Ik^2$ от k^2 . Большинство измерений проведено на системах $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ ^{93–95} и $\text{Ba}_2\text{O}_3\text{—PbO—Al}_2\text{O}_3$ ^{96–98}. Образцы быстро закачивались из однофазной области, а затем выдерживались при постоянной температуре 350—600° С. Измерялась интенсивность рассеянного излучения в зависимости от угла рассеяния и времени термообработки. Общий характер семейства кривых $I(k, t)$ такой же, как для металлических сплавов (см. рис. 7). В большинстве работ наблюдалась временная зависимость I , близкая к экспоненциальной. Однако в ряде случаев ^{98, 99} были отмечены отклонения от экспоненциальной зависимости на самых ранних стадиях распада. В работе ⁹⁸ указывается, что эти отклонения могут быть вызваны структурной релаксацией в быстро закачиваемых стеклах.

Наиболее существенные расхождения с теорией Кана были обнаружены для зависимости коэффициента усиления R от волнового числа. Согласно теории Кана зависимость R/k^2 от k^2 линейная, тогда как во всех экспериментальных работах наблюдались значительные отклонения от линейности, особенно при больших k . На рис. 9 в качестве примера приведены результаты Андреева и др. ⁹⁵, демонстрирующие нелинейный характер зависимости R/k^2 от k^2 в широком диапазоне k . Кроме того,

в большинстве работ на ранних стадиях распада не наблюдалось общей точки пересечения кривых $I(k)$, соответствующих различным t . Еще более странным казался тот факт, что общая точка пересечения иногда появлялась на поздних стадиях распада, когда линейная теория Кана уже неприменима⁹⁹. Этот результат был объяснен в работе⁹⁷. Если в разложении $f(x)$ ограничиться квадратичным членом, то при быстром переводе системы под спинодаль можно записать $I(k, 0) < I(k, t)$ для всех k . Согласно³⁸ это означает, что в начальный момент будут расти флуктуации состава со всеми k , и общей точки пересечения кривых рассеяния не возникает. При учете в $f(x)$ членов высших порядков записанное неравенство нарушится для больших k , и может возникнуть общая точка пересечения⁹⁷. Таким образом, результаты работы⁹³, в которой наблюдалась общая точка пересечения кривых рассеяния для медленно закаливаемого образца SiO_2 —12,6 мол. % Na_2O , относятся, по-видимому, к нелинейным стадиям распада. Кроме того, авторы⁹⁷ на нелинейных стадиях распада обнаружили локальные максимумы на кривых $I(k)$, соответствующие высшим гармоникам основной спинодальной длины волны.

Симмонс и др.¹⁰⁰ исследовали фазовое разделение в системе Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 критического состава методом измерения вязкости. Было обнаружено значительное уменьшение вязкости при охлаждении стекла от температуры, значительно превышающей T_c , до температуры чуть ниже T_c . На основе этих данных был сделан вывод, что фазовое разделение в исследованной системе критического состава происходит по механизму нуклеации и роста. Для объяснения этого результата авторы¹⁰⁰ полагают, что кинетически нуклеация может быть предпочтительнее спинодального распада даже под спинодалью, если температура близка к T_c . Такое заключение сделано на основе предположения о том, что размер флуктуации, необходимой для образования критического зародыша, меньше чем λ_c . Но поскольку вблизи T_c обе величины — минимальный размер зародыша и критическая длина волны неустойчивости — порядка корреляционной длины, то возникает сомнение в обоснованности интерпретации¹⁰⁰.

Данные дифракционных методов свидетельствуют в пользу того, что спинодальный механизм реализуется в стеклах при фазовом разделении в области неустойчивых состояний. Однако имеются существенные расхождения между предсказаниями линеаризованной теории Кана и экспериментальными результатами. Согласие теории с экспериментом может быть улучшено при учете тепловых флуктуаций состава^{38, 97}. С другой стороны, для детального сравнения экспериментальных данных с теорией

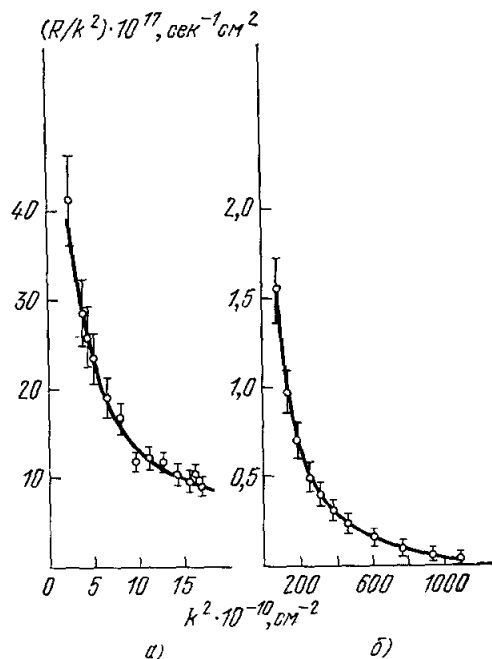


Рис. 9. Зависимость R/k^2 от k^2 для стекла SiO_2 — 12,5% Na_2O при 530° С по данным рассеяния света (а) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (б)⁹⁵.

ранних стадий спиноподального распада необходимо, чтобы исходные закаленные образцы были достаточно однородны, т. е. чтобы во время закалки не происходило фазовое разделение. Уверенность в том, что это так, имеет далеко не всегда, хотя в ряде случаев, по-видимому, удается получить хорошие начальные условия. Например, в работе⁹⁹ на основе анализа графиков Орнштейна — Цернике (I^{-1} в зависимости от k^2) при $T > T_c$ и $T < T_c$ сделан вывод, что спектр флуктуаций в быстро закаленном образце соответствует спектру флуктуаций выше T_c , т. е. условия закалки удовлетворительные.

в) Двойные жидкие смеси

Изучение спиноподального распада в двойных жидких смесях наталкивается на значительные трудности из-за малых характерных времен распада, обусловленных большими (по сравнению с твердым телом) коэффициентами диффузии. По-видимому, экспериментально наблюдать спиноподальный распад в невязких жидких смесях можно только вблизи критической точки, так как, во-первых, диффузия в критической области резко замедляется, а во-вторых, удается перевести систему из устойчивой области в лабильную через критическую точку, минуя метастабильные состояния (см. рис. 2).

Спиноподальный распад в жидкости впервые наблюдался в эксперименте Хуанга и др.¹⁰¹ Методом рассеяния монохроматического света изучалось фазовое разделение в системе метанол — циклогексан в окрестности критической точки. Глубина захода в лабильную область составляла $2 \cdot 10^{-3}^\circ\text{K}$ при точности термостатирования лучше чем $0,4 \cdot 10^{-3}^\circ\text{K}$ за 15 минут. Угловое распределение интенсивности рассеянного света регистрировалось с помощью фотоумножителей, а также на фотопластинке. После перевода системы в область неустойчивых состояний на фотопластинке, установленной перпендикулярно падающему пучку, появляется кольцо, отвечающее максимальной интенсивности рассеяния. Радиус кольца соответствует углу рассеяния $0,05 \text{ рад}$, или волновому вектору рассеяния $k_m \approx 7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Формирование кольца указывает на выделение в системе характерного размера $\lambda_m = 2\pi/k_m$. Кольцо существует с неизменным диаметром в течение времени порядка минут, затем уменьшается в диаметре и схлопывается. Время его существования уменьшается с увеличением глубины захода в лабильную область. Значение k_m , соответствующее максимуму амплитуды рассеяния, хорошо согласуется со значением волнового числа максимального роста, оцененным по теории Кана. В течение примерно одной минуты после понижения температуры интенсивность рассеяния при фиксированном k растет экспоненциально. График зависимости R/k^2 от k^2 при малых k близок к линейному, а при больших k существенно отклоняется от линейности. Таким образом, имеются признаки наблюдения спиноподального распада на ранних стадиях¹⁰¹. Однако, как отмечено в¹⁰⁴, в количественном отношении эти результаты следует рассматривать осторожно, так как большая толщина ячейки с образцом ($\sim 1 \text{ см}$) в эксперименте¹⁰¹ должна была привести к значительному вкладу многократного рассеяния и большим временам установления теплового равновесия.

Аналогичный экспериментальный метод был применен для исследования кинетики спиноподального распада в системе 2-6-лутидин — вода с нижней критической точкой¹⁰²⁻¹⁰⁴. Основное внимание уделялось нелинейным стадиям спиноподального распада, которые характеризуются временной зависимостью k_m , и интегральной интенсивности рассеянного света. Согласия экспериментальных данных с теорией Лангера в приближении среднего поля⁴¹ не наблюдалось¹⁰⁵. Кинетика фазового разделения в спи-

нодальной области сильно зависит от величины перегрева $T - T_c$. При $T - T_c < 2 \cdot 10^{-3} \text{K}$ зависимости k_m и $I(k_m)$ от t хорошо описываются теорией Кавасаки⁴⁷. При $T - T_c \gtrsim 2 \cdot 10^{-3} \text{K}$ согласие теории и эксперимента исчезает, что может быть связано с конечной скоростью изменения температуры в эксперименте. Для изучения поздних стадий фазового разделения ($1 \text{ мин} \lesssim t \lesssim 1,5 \text{ час}$) применялась микрофотография¹⁰³. Рост среднего размера капелек аппроксимировался зависимостью $l \sim t^{1/3}$ для всех исследованных $T - T_c$.

Интересный метод перевода двойной жидкой системы в область неустойчивых состояний предложен Вонгом и Ноблером¹⁰⁶. Он основан на зависимости критической температуры от давления. Критическая смесь изобутиловая кислота — вода, для которой $dT_c/dp = -0,055 \text{ } ^\circ\text{K} \cdot \text{атм}^{-1}$, переводилась в лабильную область с помощью быстрого изменения приложенного давления, а температура поддерживалась постоянной. Глубина захода в лабильную область составляла от 1 до $9,2 \cdot 10^{-3} \text{K}$. Исследовалась угловая и временная зависимость интенсивности рассеянного монохроматического света. В отличие от работы¹⁰¹, не наблюдалось экспоненциального роста $I(k)$ даже на ранних стадиях распада. Авторы¹⁰⁶ не приводят экспериментальных кривых $I(k, t)$, а обсуждают только зависимость от времени и глубины захода в лабильную область максимума интенсивности $I(k_m)$ и k_m . В соответствии с теорией Лангера в скейлинговой форме⁴², обнаружено, что зависимость масштабированных величин $\tilde{I}(\tilde{k}_m)$ и \tilde{k}_m от масштабированного времени \tilde{t} имеет универсальный вид независимо от $T_c - T$. Данные Вонга и Ноблера, по-видимому, наиболее надежны с точки зрения сравнения с теорией, так как экспериментальный метод¹⁰⁶ обеспечивает очень быстрый перевод системы в лабильную область и позволяет избежать трудностей, связанных с конечным временем установления теплового равновесия.

Имеются также сообщения о наблюдении спинодального распада в растворах полимеров^{107–111}. Растворы высокомолекулярных жидкостей отличаются высокой вязкостью и малыми коэффициентами диффузии по сравнению с низкомолекулярными растворами. Поэтому характерные времена распада в высокомолекулярных растворах больше, чем в низкомолекулярных, и имеется возможность более глубокого захода в область неустойчивых состояний.

г) Машинное моделирование

Новым интересным направлением в изучении кинетики спинодального распада является моделирование распада на ЭВМ методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Такое моделирование предполагает задание потенциала взаимодействия между атомами и правил перестановки атомов в решетке. Результаты модельного «эксперимента» не зависят, конечно, от феноменологической теории. В работе Борца¹¹² рассматривается простая одномерная модель двойного сплава из 200 атомов (100 атомов типа А и 100 типа В) с периодическими граничными условиями. Каждому узлу линейной цепочки приписывается значение $X_i = +1$, если он занят атомом А и $X_i = -1$, если он занят атомом В. Энергия взаимодействия задается в виде

$$E = -J \sum_{0 < |i-j| \leq n} X_i X_j, \quad (5.1)$$

где J — положительная постоянная, n — интервал, на котором происходит взаимодействие. Так как короткодействующий потенциал в одномерной системе не дает фазового перехода при конечной температуре, то

потенциал взаимодействия выбирается дальнедействующим ($n = 15$). Эволюция системы из случайной начальной конфигурации задается следующим образом. Случайным образом выбирается пара соседних узлов решетки. Если эти узлы заняты атомами различных типов, то рассматривается возможность их перестановки. Вычисляется разность энергий ΔE текущей конфигурации и конфигурации после данной перестановки. Если вероятность обмена

$$P = \frac{\exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)}$$

превышает некоторое случайное число $R \leq 1$, то производится перестановка данной пары атомов. Многократное повторение этой процедуры моделирует процесс диффузии в двойном сплаве. Локальная концентрация в узле i определяется как среднее по массиву $\{X_j\}$, $i - n \leq j \leq i + n$, т. е. по всем узлам, с которыми взаимодействует узел i . Такое опре-

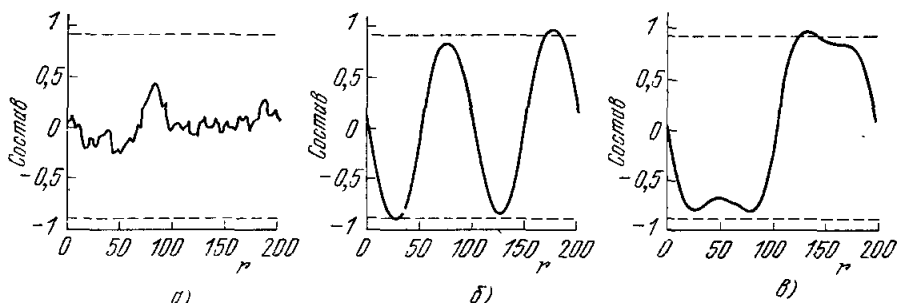


Рис. 10. Эволюция концентрационных профилей в одномерной модельной системе в области неустойчивых состояний¹¹².

Расстояние r вдоль цепочки измеряется в единицах постоянной решетки. $T/T_c = 0,615$. а) $t = 200$; б) $t = 1,07 \cdot 10^6$; в) $t = 7,32 \cdot 10^6$ (время в усл. ед.). Штриховыми линиями показаны равновесные составы фаз.

деление локальной концентрации удовлетворяет условию медленности изменения концентрации при переходе от одного узла решетки к соседнему и позволяет при соответствующем выборе параметров провести сравнение с численным решением обобщенного уравнения диффузии (3.4).

Один из результатов моделирования¹¹² показан на рис. 10. Хорошо видно образование периодической структуры на промежуточной стадии распада (рис. 10, б) и огрубление структуры на поздних стадиях (рис. 10, в). Выделение двух пространственно разделенных фаз наблюдается для всех начальных конфигураций. Было проведено сравнение с феноменологической теорией. Эволюция системы, описываемая обобщенным уравнением диффузии, на ранних стадиях распада хорошо согласуется с результатами моделирования диффузионного процесса. Однако, как показано в¹¹², при некоторых начальных конфигурациях обобщенное уравнение диффузии не описывает огрубления структуры на поздних стадиях распада: система остается в метастабильной конфигурации (типа изображенной на рис. 10, б) бесконечно долго. Причина такого поведения заключается в отсутствии учета тепловых флуктуаций состава в теории Кана. Таким образом, моделирование методом Монте-Карло подтверждает ограниченность применимости обобщенного уравнения диффузии (3.4) в соответствии с анализом Лангера⁴¹.

Аналогичный метод был использован также для моделирования спинодального распада в двумерной^{113, 114} и трехмерной^{115, 116} системах.

Учитывалось только взаимодействие между ближайшими соседями ($n = 1$ в (5.1)). В работах ¹¹⁴⁻¹¹⁶ исследовалось главным образом поведение структурного фактора $S(\mathbf{k}, t)$. Временная эволюция структурного фактора, усредненного по сферическому слою в обратном пространстве, показана на рис. 11. Отчетливо виден рост пика $S(\mathbf{k}, t)$ и его сдвиг в сторону малых k . Результаты моделирования ¹¹⁵ качественно согласуются с численными результатами теории Лангера ⁴². В работе ¹¹⁶ исследовались также распределение кластеров по размерам и кинетика роста кластеров в процессе распада.

Интересный машинный «эксперимент» был проведен Абрагамом и др. ¹¹⁷. Моделировался спиновальный распад в однокомпонентной системе методом молекулярной динамики. Численно решались классические уравнения движения для системы из 1372 атомов с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса и с периодическими граничными условиями. Как уже отмечалось, экспериментальное наблюдение спиновального распада в однокомпонентной жидкости затруднено из-за очень малых характерных времен распада. По оценке авторов ¹¹⁷, это время имеет порядок $5 \cdot 10^{-11}$ сек. Математическое моделирование позволяет «перевести» систему в неустойчивое состояние мгновенно и дает уникальную возможность наблюдать ранние стадии распада на молекулярном уровне. В соответствии с предсказаниями теории Кана ³³ наблюдался непрерывный рост флуктуаций плотности, и на ранних стадиях распада возникала связанная структура, состоящая из областей с высокой и низкой плотностью.

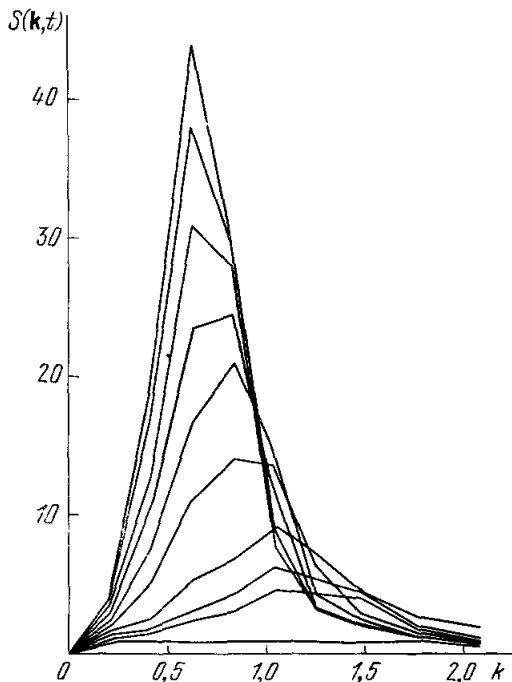


Рис. 11. Эволюция структурного фактора $S(\mathbf{k}, T)$ в трехмерной модельной системе при $T = 0,59 T_c$ ¹¹⁵.

Кривые снизу вверх соответствуют временам 0; 16, 7; 28, 0; 54, 1; 129, 7; 215, 2; 308, 2; 405, 7; 507, 6; 613, 0 (S, k, t в условных единицах).

6. АППРОКСИМАЦИЯ СПИНОДАЛИ

Описание неравновесных ФП наталкивается на большие трудности. Это отчетливо видно на примере спиновального распада. Само определение спинодали вводится с помощью не вполне оправданного расширения области применимости термодинамики.

Условия неустойчивости типа $(\partial p / \partial \rho)_T < 0$, $(\partial \mu_1 / \partial x_1)_T < 0$ содержатся только в том случае, если их можно применить для выявления области действительной неустойчивости агрегатных и фазовых состояний системы. Это предполагает существование однозначных, непрерывных, дифференцируемых функций (свободная энергия, уравнение состояния) за границей абсолютной устойчивости фазы, т. е. внутри бинодали на

рис. 1, 2, на участке $AabB$ на рис. 12. Между тем ван-дер-ваальсовские докритические изотермы с минимумом и максимумом не являются результатом строгой теории или эксперимента. Они получаются с использованием теории среднего поля, а также других приближенных моделей.

Некоторым основанием для построения ван-дер-ваальсовской петли служит следующее соображение. Экспериментально установлено существование пересыщенных (метастабильных) состояний. Например, жидкостная и газовая ветви изотермы пересекают линию фазового равновесия

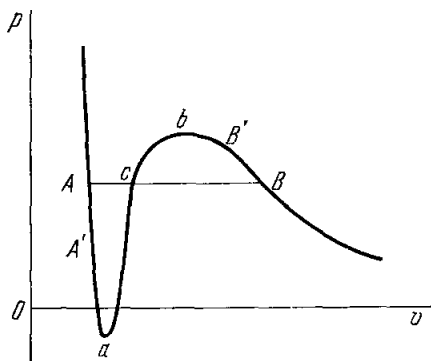


Рис. 12. Докритическая изотерма ван-дер-ваальсова типа системы жидкость — пар.

AcB — линия равновесного перехода.

(AcB на рис. 12) в противоположных направлениях и достаточно глубоко входят в область неполной устойчивости. Таким образом, начальные участки «петли» прорисовываются вполне четко. Они обозначены на рис. 12 как AA' и BB' .

Метастабильному состоянию соответствует локальный минимум термодинамического потенциала (например, свободной энергии). Величина барьера, который должна преодолеть система при спонтанном переходе в абсолютно устойчивое состояние при заданных внешних условиях, определяется работой W_* образования критического зародыша конкурирующей фазы. Но свободная энергия системы имеет не один, а большое число локаль-

ных минимумов различной глубины, если представить гиперповерхность F как функционал от пространственного распределения молекул. Чтобы освободиться от неоднозначности описания метастабильных состояний, нужно иметь дело с системой, у которой все времена релаксации τ_i гораздо меньше среднего времени ожидания зародыша $\langle \tau \rangle$. В этом случае метастабильному состоянию можно поставить в соответствие определенные значения термодинамических параметров, не зависящие от предистории системы. Условие квазистатичности в метастабильной области выражается неравенством

$$\left\{ \tau_i = \frac{l}{v_i} \right\} \ll \mathcal{T} < \langle \tau \rangle,$$

где l — линейный размер системы, v_i — скорость приближения к равновесию по i -му параметру, \mathcal{T} — характерное время опыта.

Мы видим, что термодинамическое описание метастабильных состояний предполагает более полную информацию о системе (знание $\langle \tau \rangle$), чем требуется для вполне устойчивых состояний. Для описания неравновесных состояний в термодинамике придумана процедура с использованием мысленного эксперимента^{118, 119 *}).

Наиболее простым и удобным объектом изучения метастабильных состояний и границы устойчивости является однокомпонентная перегретая жидкость. От активных центров кипения нетрудно избавиться, если использовать стеклянные ампулы небольшого объема. Низкая вязкость перегретой жидкости гарантирует быструю релаксацию ее структуры, что не всегда имеет место для переохлажденных жидкостей. Поверхностное

*) Заметим, что мысленные эксперименты, требующие введения трудно реализуемых ограничений, можно осуществить при моделировании с помощью ЭВМ, применив, например, метод Монте-Карло.

натяжение на границе жидкость — пар при разных температурах может быть непосредственно измерено. Эти данные необходимы для аппроксимации спинодали перегретой жидкости по дырочной теории Фюрта¹²⁰ и для проверки теории гомогенного зародышеобразования. Средние времена ожидания $\langle \tau \rangle$ порядка минут и секунд наблюдаются при значениях температуры и давления, которые с хорошей точностью согласуются с предсказаниями теории¹²¹. На рис. 13 для аргона¹²² показаны линия насыщения, теоретическая граница спонтанного вскипания для частоты зародышеобразования $J \approx 10^2 \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$, экспериментальные точки, соответствующие тем же значениям J , и спиналь.

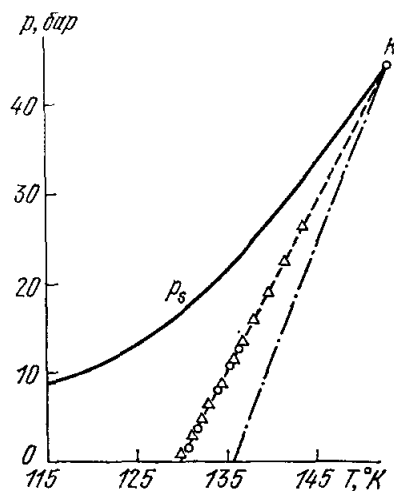


Рис. 13. Равновесная кривая давления пара $p_s(T)$ и граница спонтанного вскипания перегретого жидкого аргона.

Значки — эксперимент, штриховая линия — расчет по теории гомогенного зародышеобразования, штрих-пунктирная линия — спиналь.

Возможным оказалось непосредственное измерение удельного объема^{122–125}, скорости ультразвука^{126, 127}, вязкости^{128, 129}, теплопроводности¹³⁰ жидкостей с глубоким заходом в область перегретых состояний. Все указанные свойства переходят через биналь без какой-либо особенности. Результаты опытов свидетельствуют о невыделенности метастабильных состояний при постепенном изменении фазы.

На рис. 14 показана серия изотерм для диэтилового эфира¹³¹ в координатах удельный объем — давление.

Рис. 15 демонстрирует экспериментальные данные по скорости звука в жидком ксеноне¹²⁶. Участки изотерм левее линии u_s относятся к перегретой жидкости. На примере воды было

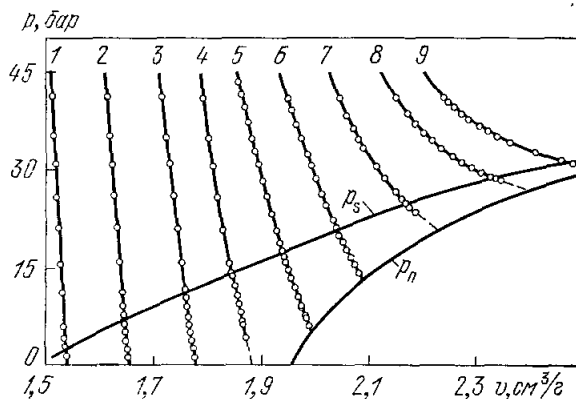


Рис. 14. Изотермы диэтилового эфира с заходом в область метастабильных (перегретых) состояний жидкости.

1—9 соответствует интервалу температуры 71,1—186,7°C. p_s — линия насыщения, p_n — линия спонтанного вскипания ($J \approx 10^2 \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$).

выяснено¹²⁴, что изменение удельного объема при перегреве описывается с высокой точностью международным уравнением состояния, составленным с большой тщательностью для стабильной области.

На основании имеющихся фактов можно утверждать, что перегретая жидкость (при контролируемых условиях опыта) находится во внутренне равновесном состоянии. Равновесие не является полным только по отношению к образованию новой фазы (пар) с известным барьером свободной энергии $W_* = W_*(p, T)$. Это служит необходимой предпосылкой для однозначного термодинамического описания перегретых жидкостей.

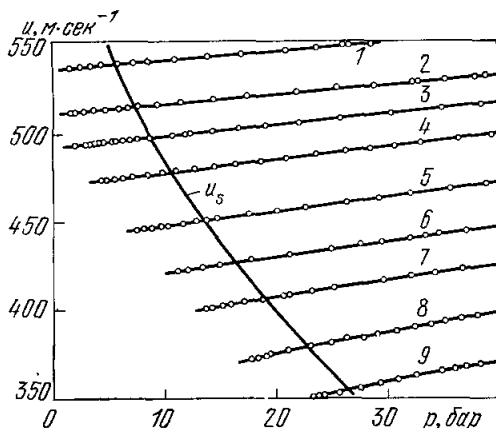


Рис. 15. Скорость ультразвука по изотермам (1 — $T = 202,1^\circ \text{K}$, ..., 9 — $T = 253,5^\circ \text{K}$) в стабильном и перегретом (левее линии u_s) жидком ксеноне.

Спинодаль определяется из условия $(\partial p / \partial v)_T = 0$ с использованием уравнения состояния, аппроксимирующего экспериментальные данные в стабильной и метастабильной областях. Спинодаль жидкого аргона, кроме рис. 13, показана в приведенных термодинамических координатах на рис. 16, 17. Там же сделано сопоставление с результатами расчетов, использующих различные модели и приближения¹³²⁻¹³⁴.

В координатах p, T спинодаль однокомпонентной системы является огибающей семейства изохор¹²¹. Это свойство можно использовать для

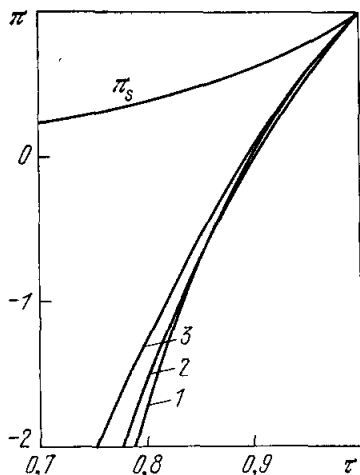


Рис. 16. Спинодаль перегретого жидкого аргона в приведенных координатах: температура — давление, $\tau = T/T_c$, $\pi = p/p_c$. 1 — по уравнению состояния¹²⁸, 2 — по теории Фюрта¹²⁹, 3 — по работе¹³², π_s — линия равновесного давления пара.

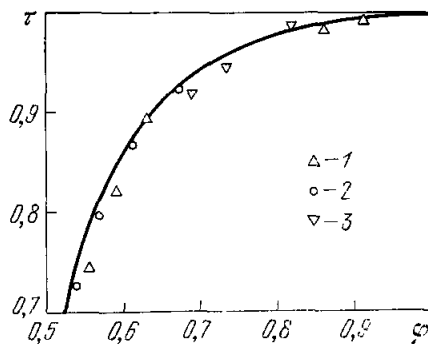


Рис. 17. Проекция спинодали аргона на плоскость температура — удельный объем, $\phi = v/v_c$.

Сплошная линия — по уравнению состояния¹²⁶; 1 — по дырочной теории¹³², 2 — по теории гиперцепей¹³³, 3 — по теории Перкуса-Иевики (см. 134).

аппроксимации спинодали. Оно полезно также при качественном рассмотрении устойчивости. Например, неожиданно оказалось, что изохоры $v(p, T) = \text{const}$, примыкающие к линии плавления, идут так, что их

продолжение в область переохлаждения не позволяет построить огибающую. Анализ этой ситуации привел авторов¹³⁵ к выводу об отсутствии спинодали у переохлажденной однокомпонентной жидкости *). Каждое из агрегатных состояний имеет только одну границу существенной длинноволновой неустойчивости $(\partial\rho/\partial\rho)_T = 0$ (пар — в сторону пересыщения, жидкость и кристалл — в сторону перегрева или растяжения).

Для двухкомпонентных расслаивающихся растворов спинодаль определяют из условия $(\partial\mu_1/\partial x_1)_{T, p} = 0$ на основе экстраполяции экспериментальных данных из стабильной области в метастабильную. В качестве исходной величины можно использовать парциальное давление пара p_i над

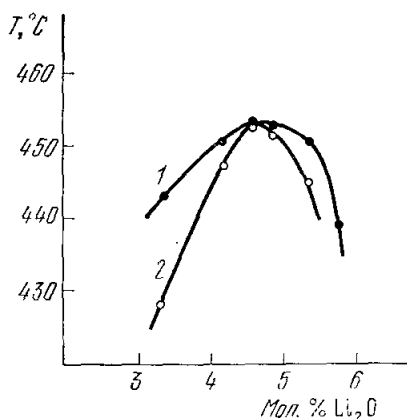


Рис. 18. Фазовая диаграмма системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ ¹³⁷.
1 — бинадаль, 2 — спинодаль.

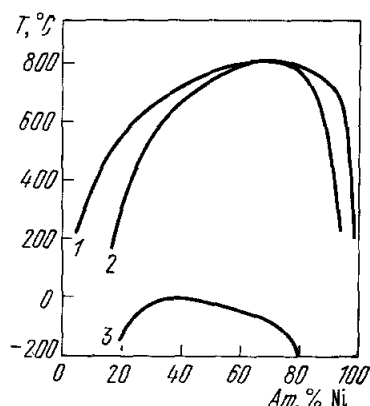


Рис. 19. Бинадаль (1), «химическая» спинодаль (2) и «когерентная» спинодаль (3) системы Au — Ni по данным¹³⁸.

раствором или интенсивность рассеяния света I . При заданных концентрациях раствора, угле и апертуре рассеяния имеем $I^{-1} \sim (\partial\mu_1/\partial x_1)$. (В приближении линейной термодинамики необратимых процессов существует также пропорциональность между I^{-1} и коэффициентом диффузии D , см. (2.10)). Зависимость обратной интенсивности рассеяния от температуры близка к прямой. Экстраполяция таких линий до нуля позволяет найти для соответствующих концентраций температуру в точках спинодали **). На рис. 2 показана спинодаль системы изобутиловая кислота — вода, а на рис. 18 по данным¹³⁷ построены бинадаль и спинодаль еще одной системы.

Аппроксимация спинодали твердого раствора осложняется трудно контролируемым влиянием внутренних упругих напряжений. Могут быть и другие несрелаксировавшие параметры. На рис. 19 виден предполагаемый сдвиг спинодали твердого раствора Au—Ni, вызванный упругими напряжениями¹³⁸.

Спинодаль соответствует длинноволновой границе неустойчивости. Это оправдывает использование при аппроксимации спинодали макроскопических значений сжимаемости, теплоемкости или производной $\partial\mu_1/\partial x_1$.

*) Указанный феномен находится в согласии с известным утверждением¹³⁶ об отсутствии критической точки равновесия кристалл — расплав и отражает качественное различие регулярной и нерегулярной (аморфной) структур.

**) Полученную таким образом границу устойчивости называют иногда псевдоспинодалью, имея в виду невысокую надежность линейной экстраполяции определенной величины в глубь области метастабильных состояний.

Было бы интересно выяснить связь между коротковолновой и длинноволновой неустойчивостью. Если для свободной энергии взято приближение (3.1), то появление коротковолновой неустойчивости всегда означает существование и длинноволновой неустойчивости ($k \rightarrow 0$). Но неясно, насколько общий характер имеет этот результат. Важным представляется также вопрос о соотношении статических (термодинамических) и динамических (мягкая мода) признаков неустойчивости. В работе ¹³⁹ с использованием псевдогармонического приближения исследовалась устойчивость кристаллической решетки. Авторы пришли к выводу, что термодинамические критерии устойчивости являются достаточно общими. На примере линейной цепочки атомов в ¹³⁹ показано, что наступление динамической неустойчивости основного состояния сопровождается нарушением условий термодинамической устойчивости.

Во многих отношениях проблема спинодали аналогична задачам отыскания границы устойчивости в механике, в теории колебаний. Ненаблюдаемость в известном смысле состояний (движений) в области неустойчивости не является препятствием для определения границ этой области. Система на границе устойчивости обычно не описывается уравнениями, из которых эта граница определена. Однако поведение системы в устойчивой области содержит информацию для нахождения с хорошей точностью границы устойчивости. Такая ситуация характерна не только для механических, но и для термодинамических систем.

Изучение критических явлений привело к представлению о неаналитичности свободной энергии в критической точке. Является ли критическая точка единственной особой точкой на термодинамической поверхности состояний или это свойство присуще всей спинодали? Такой вопрос поставлен и обсуждается ^{121, 140-142}. Следует заметить, что при удалении от критической точки область существенного влияния особенностей на поведение вещества должна сужаться, если особенность вообще сохраняется на спинодали. При изучении метастабильных состояний пока не получено каких-либо данных, указывающих на необходимость отказа от аппроксимации спинодали с помощью «классического» термодинамического потенциала.

7. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД

В метастабильной области малые флуктуации рассасываются, а в неустойчивой области они усиливаются реакцией системы. В обоих случаях отклик системы на возмущение однородного состояния соответствует убыви термодинамического потенциала при заданных внешних условиях. Спинодальный распад можно считать безактивационным процессом. Наоборот, спонтанный фазовый переход из метастабильного состояния требует активации. Появление в системе жизнеспособного зародыша есть результат достаточно большой (и, вообще говоря, редкой) флуктуации.

Это видно из следующей оценки. Согласно теории гомогенной нуклеации ^{9-12, 121}, стационарной частоте зародышеобразования $J = 10 \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$ в перегретой жидкости соответствует работа образования критического зародыша $W_* = \Delta F$ порядка $70 k_B T$. Такие флуктуации удастся наблюдать за время обычного опыта только в относительно большой системе.

На линии насыщения ($W_*/k_B T \rightarrow \infty$). Высота барьера $G = W_*/k_B T$ уменьшается по мере углубления в метастабильную область. Для сферического зародыша пара имеем ^{11, 121}

$$W_* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_S - p')^2 [1 - (v'/v'')]^2}; \quad (7.1)$$

здесь σ — поверхностное натяжение на границе жидкость — пар, p_S — давление на линии равновесия (на бинодали), p' — давление в метастабильной жидкости, v' , v'' — удельные объемы жидкости и пара на бинодали. Все величины в (7.1) считаются

обычными макроскопическими параметрами. Априори такое допущение кажется малопригодным для описания микрогетерогенной системы, в которой диспергированная фаза содержит 10^2 — 10^3 молекул.

Однако систематическое изучение кинетики зародышеобразования в перегретых жидкостях для большого числа веществ при разных давлениях и с использованием нескольких методик ^{121,122,143,144} обнаружило хорошее согласие предсказаний теории ⁹⁻¹² (см. (2.1), (7.1)) с опытом. Это согласие существует в широком интервале частот зародышеобразования, о чем можно судить по рис. 20. Обращение формул (2.1), (7.1) позволяет оценивать величину σ через экспериментально определяемую частоту нуклеации J и другие непосредственно измеряемые параметры. Как правило, рассчитанные таким образом значения σ отличаются от «макроскопических» значений на величину порядка 1—3%, лежащую в пределах погрешности измерений.

Здесь уместно привести пример, иллюстрирующий изменение величин G , J , $\langle \tau \rangle$ в зависимости от перегрева жидкости. Возьмем диэтиловый эфир при атмосферном давлении. Температура насыщения T_S равна $34,5^\circ \text{C}$. Значения $G_1 = 100$ и $G_2 = 40$ соответствуют температурам жидкости $T_1 = 140^\circ \text{C}$, $T_2 = 148^\circ \text{C}$. Указанные температуры относятся к сильно перегретым состояниям жидкости. Будем судить об устойчивости метастабильной фазы по частоте спонтанного зародышеобразования в единице объема J или по среднему времени ожидания жизнеспособного зародыша в единице объема $\langle \tau \rangle = 1/J$. Тогда обнаруживается огромное различие в устойчивости (кинетике ФП) обоих случаев. По теории гомогенного зародышеобразования Фольмера — Деринга — Зельдовича — Френкеля находим $J_1 \approx 10^{-11} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $\langle \tau \rangle \approx 10^{11} \text{ сек} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ лет}$, $J_2 \approx 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $\langle \tau \rangle \approx 10^{-15} \text{ сек}$.

Предсказываемое теорией увеличение J на 26 порядков соответствует изменению температуры всего на 8° при величине перегрева $T - T_S$, превышающей 105° . Мы уже отмечали хорошее согласие теории с опытом. Так, при $p = 1 \text{ бар}$ значение $J = 10^2 \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$ достигается по теории при $143,6^\circ \text{C}$, а из опыта ¹²¹ найдено $T = 143,2^\circ \text{C}$. Близки между собой также экспериментальные и теоретические значения величины $(d \ln J / dT) \approx -(dG/dT)$. Оценки радиуса критического пузырька и числа молекул в нем дают: $r_* \approx 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $n_* \approx 250$.

Этим примером нам хотелось отметить два обстоятельства: существование достаточно резкой по пересыщению границы спонтанного ФП первого рода и содержательность предсказаний кинетической теории зародышеобразования.

Энергетическую характеристику зародыша (7.4) можно дополнить оценкой величины градиента плотности (концентрации) в поверхностном слое. Обозначим толщину этого слоя через δ , разность плотностей (концентраций) сосуществующих фаз через $\Delta\rho$ (Δx); тогда

$$|\nabla\rho| \approx \frac{\Delta\rho}{\delta}, \quad |\nabla x| \approx \frac{\Delta x}{\delta}.$$

Предполагаем достаточно большие пересыщения, например $G \leq 70$. Так как в общем случае поверхностный слой занимает только часть объема зародыша, $\delta < r_*$, имеем

$$|\nabla\rho| > \frac{\Delta\rho}{r_*}, \quad |\nabla x| > \frac{\Delta x}{r_*}. \quad (7.2)$$

Образование зародыша флуктуационным путем сопровождается возникновением в области с линейным размером порядка r_* радиального градиента плотности (концентрации), удовлетворяющего неравенству (7.2). В метастабильной области лишь незначительная часть локальных флуктуаций удовлетворяет этому условию. Большая их часть обратимо рассасывается. В неустойчивых состояниях зародыши не могут возникнуть, пока вследствие нарастания флуктуации не сформируется устойчивый поверхностный слой. При этом отдельные малые участки системы оказываются в метастабильной области.

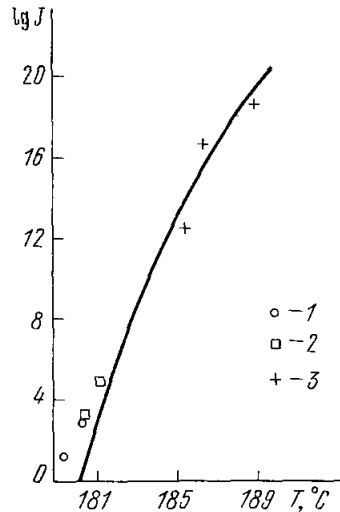


Рис. 20. Температурная зависимость частоты зародышеобразования J ($\text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$) в гексане при атмосферном давлении.

Сплошная линия — теория, значки — эксперимент ¹²¹. 1 — опыты в миниатюрной пузырьковой камере, 2 — перегрев капелек, 3 — метод импульсного нагрева.

Еще Гиббс ⁴ поставил вопрос об определении границы существенной неустойчивости с использованием представлений, относящихся к зародышеобразованию. Нарушение условия $(\partial p / \partial \rho)_T > 0$ делает невозможным возникновение стабильного слоя, разделяющего две фазы. (Одна из фаз предполагается диспергированной. Только в этом случае можно обеспечить равновесие метастабильной и стабильной фаз. Такое равновесие неустойчиво.) Гиббс отметил, что спинодаль должна быть вблизи той границы, на которой поверхностное натяжение обращается в нуль. Но если при любой температуре $\sigma \rightarrow 0$ с приближением к спинодали, то и высота барьера W_* при зародышеобразовании устремляется к нулю, а частота нуклеации — к максимальному значению $\sim 10^{29} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Когда $W_* \ll k_B T$, теряет смысл разделение флуктуаций на гетерофазные и гомофазные. Механизм ФП около спинодали перестраивается таким образом, что СР и зародышеобразование оказываются началом и концом сложного непрерывного процесса развития неустойчивости. Как было показано выше, коэффициент диффузии и коэффициент усиления в длинноволновом пределе меняют на спинодали знак.

При зародышеобразовании можно рассматривать величины r_* и $\langle \tau \rangle$ как характерные длину и время развития неустойчивости при спонтанном фазовом переходе из метастабильного состояния. С ростом пересыщения радиус критического зародыша уменьшается. Минимальное значение r_* порядка корреляционной длины l_c . Величины r_* , $\langle \tau \rangle$ аналогичны параметрам λ_m , R_m^{-1} при СР. Эта аналогия станет более ясной, если заметим, что минимальная длина неустойчивости λ_m также порядка l_c . Время $\langle \tau \rangle$ определяется диффузией в пространстве $f(n) \sim n$, где $f(n)$ — функция распределения зародышей новой фазы по размерам, а R_m^{-1} определяется диффузией в обычном пространстве.

С зародышеобразованием, как и спинодальным распадом, связана принципиальная необратимость ФП. Обратный переход макроскопической двухфазной системы к однофазному состоянию при квазистатическом изменении внешних параметров пойдет по линии фазового равновесия, минуя область метастабильных состояний.

8. О СОПОСТАВЛЕНИИ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Теория Кана опирается на основные идеи теории самосогласованного поля Ландау ¹³⁶. При приближении к спинодали можно войти в область сильного взаимодействия флуктуаций, где представление свободной энергии (3.1) может оказаться непригодным. Как известно, условием применимости теории самосогласованного поля является условие слабости флуктуаций, выражаемое в виде критерия Гинабурга ¹⁴⁵

$$Gi \ll |\varepsilon|, \quad (8.1)$$

где $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, а число Gi составлено из коэффициентов разложения свободной энергии. Согласно оценке ¹⁴⁶ имеем по порядку величины

$$Gi = \left(\frac{r_0}{l_0} \right)^6,$$

где l_0 — корреляционная длина вдали от спинодали, r_0 — радиус взаимодействия в системе. Для двойных жидких смесей и систем жидкость — пар $Gi \approx 10^{-2} - 10^{-3}$. Эксперименты ¹⁰¹⁻¹⁰⁶ проводились при $|\varepsilon| \ll 10^{-4}$. Таким образом, теория Кана и ее модификации, основанные на концепции самосогласованного поля, едва ли здесь применимы. Эксперименты в сплавах и стеклах проводятся, как правило, при переохлаждениях

$|\varepsilon| \approx 0,1 - 1$, так что условие (8.1), по-видимому, может быть приблизительно выполнено.

Паташинский и Якуб¹⁴⁷ предложили следующий критерий применимости линеаризованной теории вблизи T_c :

$$\frac{Gi}{\varepsilon_0 \tilde{D}^4} \ll 1, \quad (8.2)$$

где ε_0 — приведенная температура начального (устойчивого) состояния, \tilde{D} — безразмерный коэффициент диффузии¹⁴⁸, обращающийся в нуль на спинодали. Предполагается мгновенный перевод системы из начального устойчивого в неустойчивое состояние. Вблизи спинодали, где $|\tilde{D}| \ll \ll 1$, выполнить неравенство (8.2) труднее, чем (8.1), и можно ожидать, что релаксация в этой области сразу имеет нелинейный характер. Этот вывод относится в первую очередь к экспериментам в двойных жидких смесях в близкой окрестности критической точки. Проявление нелинейности на ранних стадиях СР в экспериментах на сплавах и стеклах с большими переохлаждениями связано, по-видимому, не с критерием (8.2), а с конечной скоростью охлаждения.

Если линейная стадия распада существует, то время применимости линейной теории Кана, t_l , может быть оценено¹⁴⁷ как

$$t_l \sim \frac{\ln(Gi/\varepsilon_0)}{2R(k_m)}.$$

При росте по закону (3.7) за время t_l амплитуды $A(k)$ в интервале волновых векторов

$$\Delta k \sim \frac{k_m}{\sqrt[4]{\ln(Gi/\varepsilon_0)}}$$

остаются одного порядка величины. Для рассматриваемых в обзоре систем $|\ln(Gi/\varepsilon_0)| < 4$, и $\Delta k \sim k_m$. Следовательно, можно ожидать, что к концу линейной стадии не успевает развиваться структура с четко выделенным размером λ_m , и система оказывается разбитой на «ячейки» с дисперсией размеров $\Delta\lambda \sim \lambda_m$ ¹⁴⁷. В пользу такого вывода свидетельствует тот факт, что наблюдаемый в эксперименте⁹⁵ максимум $R(k)$ оказывается значительно шире, чем предсказывается теорией Кана.

Вывод о неустойчивости системы под спинодалью для малых k , $k < k_c$ и об устойчивости в области $k > k_c$ остается справедливым и за пределами применимости теории Кана. Качественно картина СР должна сохраниться и при отказе от концепции самосогласованного поля. Поскольку корреляционная длина по флуктуационной теории меняется с температурой сильнее ($l_c \sim |\varepsilon|^{-2/3}$), чем в теории Ландау ($l_c \sim |\varepsilon|^{-1/2}$), то можно ожидать и более сильной температурной зависимости k_m , так как $k_m^{-1} \sim l_c$.

Структурирование системы в результате неустойчивости оказывается достаточно общим физическим явлением. При СР оно вызвано нарастанием флуктуаций числа частиц и дисперсией коэффициента усиления при отсутствии в системе направленных макроскопических потоков тепла, вещества и т. д. Иной тип структурирования возникает при наличии таких потоков, но при сохранении в системе локального термодинамического равновесия и фазовой устойчивости. Примером может служить появление конвективных ячеек в горизонтальном слое подогреваемой снизу жидкости. Другой пример — возникновение пространственной периодичности при некоторых химических реакциях. Теоретическому рассмотрению таких структур в последнее время уделяется много внимания^{148, 149}. Поведение системы

оказывается существенно различным вблизи и вдали от равновесия. Структурирование связано с неустойчивостью «термодинамической» ветви, примыкающей к области глобально равновесных состояний. Эта ветвь выражает линейную связь между потоком и соответствующей обобщенной силой. Образование ячеек происходит в условиях необратимости и диссипации. Упорядочению предшествует рост флуктуаций вследствие неустойчивости стационарного состояния.

Таким образом, структурирование при СР не является каким-то изолированным и не имеющим аналогии феноменом. Наоборот, существует большой класс процессов упорядочения через неустойчивость и рост флуктуаций в неравновесных термодинамических системах. СР оказывается в этом классе предельным случаем, когда неустойчивость возникает при отсутствии организованных потоков. СР, по-видимому, может иметь место не только в рассмотренных молекулярных системах, но, например, в магнитных. Было бы интересно изучить другие случаи СР.

Вышеприведенный обзор показывает, что теория СР не может считаться завершенной. Описание «статики» и динамики термодинамически неустойчивых состояний наталкивается на большие трудности¹⁵⁰. Развитое разными авторами теоретическое описание СР только качественно передает характер явления. Теория, несомненно, нуждается в дальнейшем совершенствовании. Для уточнения главных «ориентиров» теории нужны новые экспериментальные факты, относящиеся к релаксационным ФП с участием термодинамически неустойчивых состояний.

Авторы признательны А. З. Паташинскому за обсуждение и полезные замечания.

Уральский научный центр АН СССР,
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Hillert M.—Acta Met., 1961, v. 9, p. 525.
2. Sahn J. W.—Ibid., p. 795.
3. Зельдович Я. Б., Годес О. М.—ЖЭТФ, 1940, т. 10, с. 1441.
4. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы.—М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
5. Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики.—М.; Л.: Гостехиздат, 1946.
6. Volmer M., Weber A.—Zs. phys. Chem., 1925, v. 119, p. 277.
7. Farkas L.—Ibid., 1927, v. 125, p. 236.
8. Döring W.—Ibid., 1937, v. 36, p. 371.
9. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung.—Dresden; Leipzig: Steinkopf, 1939.
10. Зельдович Я. Б.—ЖЭТФ, 1942, т. 12, с. 525.
11. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей.—Л.: Наука, 1975.
12. Каган Ю.—ЖФХ, 1960, т. 34, с. 92.
13. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика.—Новосибирск: Наука, 1966.
14. Chu B., Schoens E. J., Fisher M. E.—Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 219.
15. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р.—Инж.-физ. ж., 1960, № 10, с. 117.
16. Daniel V., Lipson H.—Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1943, v. 181, p. 368.
17. Daniel V., Lipson H.—Ibid., 1944, v. 182, p. 378.
18. Ardell A. J., Nicholson R. B.—Acta Met., 1966, v. 14, p. 1295.
19. De Vos K. J.—J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 1100.
20. Линецкий Я. Л., Книжник Е. Г., Лившиц Б. Г.—ФММ, 1970, т. 29, с. 265.
21. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов.—М.: Наука, 1974.
22. Крайдл Н.—В кн. Наука и человечество.—М.: Знание, 1973 — С. 315.
23. Явления ликвации в стеклах/Под ред. М. М. Шульца.—Л.: Наука, 1974.
24. James P. F.—J. Mater. Sci., 1975, v. 10, p. 1802.

25. Merica P. D.— *Trans. AIME*, 1932, v. 99, p. 11.
26. Becker R.— *Zs. Metallk.*, 1937, v. 29, p. 245.
27. Dehlinger U.— *Ibid.*, p. 401.
28. Cahn J. W.— *Trans. AIME*, 1968, v. 242, p. 166.
29. Чуйстов К. В.— В сб. *Металлофизика*. Вып. 32.— Киев: Наукова думка, 1970.— С. 38.
30. Cahn J. W., Hilliard J. E.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, p. 688.
31. Cahn J. W.— *Acta Met.*, 1962, v. 10, p. 179.
32. Cahn J. W.— *Ibid.*, p. 907.
33. Cahn J. W.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 93.
34. Cahn J. W.— *Acta Met.*, 1966, v. 14, p. 1685.
35. Morral J. E., Cahn J. W.— *Ibid.*, 1971, v. 19, p. 1037.
36. Huston E. L., Cahn J. W., Hilliard J. E.— *Ibid.*, 1966, v. 14, p. 1053.
37. Rundman K. B., Hilliard J. E.— *Ibid.*, 1967, v. 15, p. 1025.
38. Cook H. E.— *Ibid.*, 1970, v. 18, p. 297.
39. Langer J. S.— *Ann. Phys. (N. Y.)*, 1971, v. 65, p. 53.
40. Langer J. S., Bar-on M.— *Ibid.*, 1973, v. 78, p. 421.
41. Langer J. S.— *Acta Met.*, 1973, v. 21, p. 1649.
42. Langer J. S., Bar-on M., Miller H. D.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1975, v. 11, p. 1417.
43. Wilson K. G.— *Ibid. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 3184.
44. De Fontaine D.— Thesis.— Evanston: Northwestern Univ., 1967.
45. Saito Y.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1976, v. 41, p. 1129.
46. Kawasaki K.— *Progr. Theor. Phys.*, 1977, v. 57, p. 826.
47. Kawasaki K., Ohta T.— *Ibid.*, 1978, v. 59, p. 362.
48. Ohta T., Kawasaki K.— *Phys. Lett. Ser. A*, 1978, v. 64, p. 404.
49. Паташинский А. З., Якуб И. С.— *ФТТ*, 1976, т. 18, с. 3630.
50. Паташинский А. З., Якуб И. С.— *ЖЭТФ*, 1977, т. 73, с. 1954.
51. Cahn J. W., Hilliard J. E.— *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 28, p. 258.
52. Hopper R. W., Uhlmann D. R.— *Acta Met.*, 1973, v. 21, p. 35.
53. Hopper R. W., Uhlmann D. R.— *Ibid.*, p. 377.
54. Abraham F. F.— *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 157.
55. Abraham F. F.— *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 2660.
56. Barker J. A., Henderson D.— *Ibid.*, 1967, v. 47, p. 4714.
57. Weeks J. D., Chandler D., Anderson H. C.— *Ibid.*, 1971, v. 54, p. 5237.
58. Abraham F. F.— *Ibid.*, 1975, v. 63, p. 1316.
59. Binder K.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1977, v. 15, p. 4425.
60. Kawasaki K.— *Ibid.*, 1966, v. 145, p. 224.
61. Лифшиц И. М.— *ЖЭТФ*, 1962, т. 42, с. 1354.
62. Miold P., Binder K.— *Acta Met.*, 1977, v. 25, p. 1435.
63. Lifshitz I. M., Slezov V. V.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1961, v. 19, p. 35.
64. Butler E. P., Thomas G.— *Acta Met.*, 1970, v. 18, p. 347.
65. Laughlin D. E., Cahn J. W.— *Ibid.*, 1975, v. 23, p. 329.
66. Laughlin D. E.— *Acta Met.*, 1976, v. 24, p. 53.
67. Carpenter R. W.— *Ibid.*, 1967, v. 15, p. 1567.
68. Gerold V., Merz W.— *Scr. Met.*, 1967, v. 1, p. 33.
69. Guinier A. X-Ray Diffraction.— N. Y.: Freeman, 1963.
70. Bartel T. L., Rundman K. B.— *Met. Trans. Ser. A*, 1975, v. 6, p. 1887.
71. Lewandowski D. T., Rundman K. B.— *Ibid.*, p. 1895.
72. Agarwal S., Herman H.— *Scr. Met.*, 1973, v. 7, p. 503.
73. Murakami M., Kavano O., Murakami Y., Morinaga M.— *Acta Met.*, 1969, v. 17, p. 1517.
74. Naudon A., Allain J., Delafond J., Janqua A., Mimault J.— *Scr. Met.*, 1974, v. 8, p. 1105.
75. Винтайкин Е. З., Колонцов В. Ю.— В сб. *Металловедение*.— М.: Наука, 1971.
76. Vrijen J., van Dijk C.— In: *Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions*/Ed. T. Riste.— N. Y.; London: 1975.— P. 43.
77. Clark C. D., Meardon B. H.— *Nature. Phys. Sci.*, 1972, v. 235, p. 18.
78. Clark C. D., Messoloras S., Mitchell E. W. J., Stewart R. J.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1975, v. 8, p. 127.
79. Delafond J., Junqua A., Mimault J., Riviere J. P.— *Acta Met.*, 1975, v. 23, p. 405.
80. Junqua A., Mimault J., Delafond J.— *Ibid.*, 1976, v. 24, p. 779.
81. Nasu S., Yasuoka H., Nakamura Y., Murakami Y.— In: *Dig. of Intermag. Conference. Kioto, 1972*.— New York; 1972.— P. 49.3.

82. Yen A. C., Rowland T. J.— *Acta Met.*, 1976, v. 24, p. 409.
83. Chandra D., Schwartz L. H.— *Met. Trans.*, 1971, v.2, p. 511.
84. De Nys T., Gielen P. M.— *Ibid.*, p. 1423.
85. Allen S. M., Cahn J. W.— *Acta Met.*, 1976, v. 24, p. 425.
86. Tanner L. E.— *Phil. Mag.*, 1966, v. 14, p. 111.
87. Sinclair R., Leake J. A., Ralph B.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1973, v. 26, p. 285.
88. Cook H. E., Hilliard J. E.— *J. Appl. Phys.*, 1969, v. 40, p. 2191.
89. Philofsky E. M., Hilliard J. E.— *Ibid.*, p. 2198.
90. Cahn J. W., Charles R. J.— *Phys. and Chem. Glasses*, 1965, v. 6, p. 181.
91. Haller W.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 686.
92. Seward T. P., Uhlmann D. R., Turnbull D.— *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, v. 51, p. 634.
93. Neilson G. F.— *Phys. and Chem. Glasses*, 1969, v. 10, p. 54.
94. Tomozawa M., MacCrone R. K., Herman H.— *Ibid.*, 1970, v. 11, p. 136.
95. Andreev N. S., Boiko G. G., Bokov N. A.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1970, v. 5, p. 41.
96. Zarzycki J., Naudin F.— *Ibid.*, 1969, v. 1, p. 215.
97. Srinivasan G. R., Colella R., Macedo P. B., Volterra V.— *Phys. and Chem. Glasses*, 1973, v. 14, p. 90.
98. Craievich A. F.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1975, v. 28, p. 609.
99. Zarzycki J.— *Discuss. Farad. Soc.*, 1970, v. 50, p. 122.
100. Simmons J. H., Macedo P. B., Napolitano A., Haller W. K.— *Ibid.*, p. 155.
101. Huang J. S., Goldburg W. I., Bjerkaas A. W.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 921.
102. Schwartz A. J., Huang J. S., Goldburg W. I.— *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 1847.
103. Goldburg W. I., Huang J. S.— *Цитир. в 76 сб.*— P. 87.
104. Goldburg W. I., Shaw C.-H., Huang J. S., Pilant M. S.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 484.
105. Schwartz A. J., Huang J. S., Goldburg W. I.— *Ibid.*, 1975, v. 63, p. 599.
106. Wong N. C., Knobler C. M.— *Ibid.*, 1977, v. 66, p. 4707.
107. Van Aartsen J. J.— *Europ. Polimer J.*, 1970, v. 6, p. 919.
108. Van Aartsen J. J., Smolders C. A.— *Ibid.*, p. 1105.
109. Van Emmerik P. T., Smolders C. A., Geymayer W.— *Ibid.*, 1973, v. 9, p. 309.
110. Feke G. T., Prins W.— *Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 527.
111. Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова И. С., Голенкова Л. Ф.— *Высокомолек. соед. Сер. А*, 1977, т. 19, с. 2604.
112. Bortz A. B.— *J. Stat. Phys.*, 1974, v. 11, p. 181.
113. Flinn P. A.— *Ibid.*, 1974, v. 10, p. 89.
114. Bortz A. B., Kalos M. H., Lebowitz J. L., Zendejas M. A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1974, v. 10, p. 535.
115. Marro J., Bortz A. B., Kalos M. H., Lebowitz J. L.— *Ibid.*, 1975, v. 12, p. 2000.
116. Sur A., Lebowitz J. L., Marro J., Kalos M. H.— *Ibid.*, 1977, v. 15, p. 3014.
117. Abraham F. F., Schreiber D. E., Mruzik M. R., Pound G. M.— *Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 36, p. 261.
118. Леонтович М. А. Введение в термодинамику.— М.; Л.: Гостехиздат, 1952.
119. Reiss H.— *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1975, v. 79, p. 943.
120. Furth R.— *Proc. Cambr. Philos. Soc.*, 1941, v. 37, p. 252.
121. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость.— М.: Наука, 1972; Skripov V. P. *Metastable Liquids*.— N.Y.; Chichester: Wiley—Jerusalem; London: Israel Progr. Sci. Transl., 1974.
122. Байдаков В. Г., Скрипов В. П., Каверин А. М.— *ЖЭТФ*, 1973, т. 65, с. 1126.
123. Ермаков Г. В., Скрипов В. П.— *ТВТ*, 1968, т. 6, с. 89.
124. Чуканов В. Н., Скрипов В. П.— *Ibid.*, 1971, т. 9, с. 739.
125. Байдаков В. Г., Скрипов В. П., Каверин А. М.— *ЖЭТФ*, 1974, т. 67, с. 676.
126. Байдаков В. Г., Скрипов В. П.— *Ж. физ. химии*, 1976, т. 50, с. 1309.
127. Ермаков Г. В., Исмагилов Р. Г.— *ТВТ*, 1976, т. 14, с. 1097.
128. Буланов Н. В., Скрипов В. П.— *Ibid.*, 1974, т. 12, с. 1184.
129. Буланов Н. В., Скрипов В. П.— *Ижж.-физ. ж.*, 1975, т. 29, с. 1074.

130. Буланов Н. В., Никитин Е. Д., Скрипов В. П.— Ibid., 1974, т. 26, с. 204.
131. Ермаков Г. В., Байдаков В. Г., Скрипов В. П.— Ж. физ. химии, 1973, т. 48, с. 1026.
132. Рена М. D., Lombardero M.— An. Real. Soc. Esp. Fis. y Guin. Ser. A, 1967, v. 63, p. 7.
133. De Boer J., Van Leeuwen J. M. J., Groeneveld J.— Physica, 1964, v. 30, p. 2265.
134. Watts R. O.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 50.
135. Скрипов В. П., Байдаков В. Г.— ТВТ, 1972, т. 10, с. 1226.
136. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.; Л.: Гостехиздат, 1951.
137. Голубков В. В., Титов А. П., Василевская Т. Н., Порай-Кошиц Е. А.— Физ. и хим. стекла, 1977, т. 3, с. 306.
138. Golding B., Moss S. C.— Acta Met., 1967, v. 15, p. 1239.
139. Зырянов П. С., Кондратьев В. В., Кулеев И. Г.— ФММ, 1973, т. 35, с. 233.
140. Compagner A.— Physica, 1974, v. 72, p. 115.
141. Могель Х. И., Чалый А. В.— Изв. вузов. Сер. «Физика», 1975, № 12, с. 146.
142. Saito Y.— Progr. Theor. Phys., 1978, v. 59, p. 375.
143. Павлов П. А., Синицын Е. Н., Скрипов В. П.— В сб. Уравнения состояния газов и жидкостей.— М.: Наука, 1975.— С. 251.
144. Wakeshima H., Takata K.— J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, p. 1398.
145. Гинзбург В. Л.— ФТТ, 1960, т. 2, с. 2031.
146. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1975.
147. Якуб И. С. Автореферат канд. диссертации. Харьков, ФТИНТ АН УССР, 1979.
148. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973.
149. Пригожин И., Николис Ж.— УФН, 1973, т. 109, с. 517.
150. Langer J. S.— Physica, 1974, v. 73, p. 61.