

532.536

ОСОБЕННОСТИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ЖИДКОСТЬ — ПАР

*В. Г. Бойко, Х.-Й. Могель, В. М. Сысоев,
А. В. Чалый*

(Институт химии поверхности АН УССР, Киевский университет им. Т. Г. Шевченко,
Киевский медицинский институт им. А. А. Богомольца)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	77
2. Развитие представлений о природе метастабильных состояний вещества . . .	78
3. Классификация метастабильных состояний	82
4. Метастабильные состояния вблизи бинодали	86
4.1. Критерии устойчивости. 4.2. Уравнение состояния. 4.3. Уравнение со- стояния в нефлуктуационной области. 4.4. Метастабильные состояния вбли- зи критической точки.	
5. Метастабильные состояния вблизи границы термодинамической устойчивос- ти (спинодали)	98
5.1. Приближение ССП. 5.2. Псевдокритические индексы. 5.3. Особеннос- ти метастабильных состояний в бинарных смесях и жидких кристаллах.	
6. Фрактальные структуры в метастабильной области	104
7. Заключение	107
Список литературы	108

1. Введение. Изучение физических свойств веществ в метастабильном состоянии относится к общей проблеме фазовых превращений и является одной из наиболее важных и актуальных задач в современной физике. Метастабильные состояния возникают при фазовых переходах I рода, примерами которых могут служить такие широко распространенные явления, как испарение, конденсация или кристаллизация. Примерами процессов иной природы, в которых могут реализоваться метастабильные состояния, являются фазовые переходы в ядерном веществе и кварк-глюонной плазме, инфляционное расширение Вселенной на ранних этапах ее эволюции, конденсация и распад электронно-дырочной жидкости в полупроводниках. Метастабильные состояния возникают в биологических и химически реагирующих системах, далеких от состояния термодинамического равновесия вблизи порога самоорганизации. В динамических системах, описываемых моделями типа Лоренца, также образуются метастабильные хаотические состояния при определенных значениях параметров модели. В последнее время выяснилось, что метастабильным состояниям принадлежит важная роль и при возникновении высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях 1—2—3-типа, где актуальна проблема лабильного кислорода.

Одним из основных свойств метастабильных состояний является их конечное время жизни. Распад метастабильных состояний обусловлен

флуктуационным образованием и ростом зародышей конкурирующей фазы. Таким образом, теплофизические свойства, устойчивость и время жизни метастабильных состояний тесно связаны с природой флуктуационных процессов, приводящих к развитию новой фазы.

В последние годы интерес к изучению природы метастабильных состояний и фазовых переходов I рода значительно возрос. Произошло это во многом благодаря тому общему прогрессу, который был достигнут на протяжении 70-х годов в физике фазовых переходов II рода, наука о которых, основанная на фундаментальных идеях масштабной инвариантности и ренормализационной группы, а также на результатах большого числа прецизионных экспериментов, достигла после работ А. З. Наташинского и В. Л. Покровского, К. Вильсона состояния «респектабельности» (по выражению К. Домба), что как бы знаменовало собой логическое завершение столетнего цикла развития этой науки. Идеи и методы, столь хорошо зарекомендовавшие себя при создании флуктуационной теории фазовых переходов II рода, все более интенсивно используются сейчас для изучения особенностей фазовых переходов I рода и природы возникающих при этом метастабильных состояний.

К настоящему времени накоплен весьма значительный экспериментальный и теоретический материал по исследованиям перегретых и переохлажденных жидкостей, метастабильных полимерных и жидкокристаллических систем, а также металлических сплавов и аморфных расплавов.

Целью настоящего обзора является обсуждение свойств жидкостей в метастабильной области при фазовом переходе жидкость — пар. В статье исследуются критерии устойчивости метастабильных состояний и их связь с известным в теории критических явлений критерием Гинзбурга. Обсуждается возможность использования уравнения состояния для описания теплофизических свойств жидкостей в разных частях метастабильной области. Вблизи бинодали, где симметрия метастабильной жидкости аналогична симметрии устойчивой жидкости, возможна экстраполяция уравнения состояния из однородной жидкости фазы в метастабильную область. В окрестности спинодали, где симметрия системы определяется сильно скоррелированными на больших расстояниях флуктуациями параметра порядка, особенности термодинамических величин описываются с помощью псевдокритических индексов. В заключение обсуждается фрактальная природа образующихся зародышей новой фазы.

2. Развитие представлений о природе метастабильных состояний вещества. Начало экспериментальных исследований самой возможности существования веществ в метастабильном состоянии относится ко второй половине XVII в., когда в опытах Х. Гюйгенса и Р. Бойля было впервые продемонстрировано, что вода и ртуть могут быть переведены в метастабильное состояние с отрицательным давлением [1]. Было это еще до появления в свет «Начал» И. Ньютона (1687 г.), а также задолго до становления в физике представлений об уравнении состояния конденсированного вещества. Этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что хотя результаты самых первых опытов Гюйгенса и Бойля все еще были известны вплоть до 1805 г. Т. Юнгу и П.-С. Лапласу, однако затем они были на довольно длительное время забыты. Переоткрытие возможности существования отрицательных давлений в жидкостях происходило затем несколько раз, начиная с 1846 г. (Ф. Донни) и позднее благодаря работам О. Рейнольдса, опубликованным в 1882 г. Только после появления уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в 1873 г. открылась возможность

интерпретации, отрицательных давлений в связи с возникновением метастабильных состояний жидкой фазы. Термин «метастабильные» был предложен В. Оствальдом в 1893 г. как обобщение для описываемых изотермой Ван-дер-Ваальса состояний, находящихся вне области абсолютной стабильности.

Первые экспериментальные исследования метастабильных перегретых жидкостей относятся к 70-м годам XVIII в., когда была продемонстрирована сама возможность перегрева жидкости [2]. Уже в то время было показано, что тщательно дегазированная вода при нормальном давлении может быть доведена до температуры более 200° С и при этом она не закипает. Высказывалось даже утверждение, что совершенно чистая жидкость, не содержащая растворенных газов, вовсе не может закипеть. Современный этап экспериментального изучения свойств перегретых жидкостей начинается с работ К. Висмера, опубликованных в 1922 г. [3]. Однако еще до этих работ были начаты исследования явлений нуклеации в пересыщенном паре при помощи камеры Вильсона [4, 5]. Эти исследования, существенно совершенствовавшиеся в дальнейшем, положили начало целому экспериментальному направлению по изучению нуклеации, развивающемуся в наши дни [6—9]. Что же касается развития теории о природе метастабильных состояний, то по мере становления науки о фазовых переходах в веществах этот вопрос перешел в «компетенцию» физики фазовых переходов первого рода, основы которой были заложены в классических работах Дж. У. Гиббса, М. Фольмера, Ф. Беккера, В. Дёринга, Я. И. Френкеля, Я. Б. Зельдовича [10—14], а также в работах многих других исследователей. Следует отметить, что полной микроскопической теории фазовых переходов I рода (аналогичной, например, соответствующей теории фазовых переходов II рода и критических явлений) до настоящего времени пока еще не создано [15].

С точки зрения теории метастабильные состояния понимаются, как некие переходные или промежуточные состояния вещества, предшествующие возникновению стабильной фазы. Первоначально термодинамическая устойчивость метастабильных состояний изучалась в рамках теории Ван-дер-Ваальса — Максвелла [16, 17] для фазового перехода жидкость — пар. Существует ряд эквивалентных термодинамических теорий, содержащих возможность описания метастабильных состояний в системах иной физической природы (например, теория Брэгга — Вильямса [18] для бинарных сплавов). В этих, как и в других аналогичных теориях, использовалось понятие самосогласованного поля (ССП), действующего на молекулы или атомы системы. Общий подход к термодинамике фазовых переходов в рамках теории СПП был разработан Л. Д. Ландау [19]. Одним из важных результатов теории фазовых переходов Ландау явилась возможность получения уравнений для линии фазового равновесия (кривой сосуществования, или бинодали), а также для спинодали.

В статистической физике в настоящее время отсутствует последовательная теория метастабильных состояний, которая обладала бы тем же уровнем строгости, что и теория равновесных статистических ансамблей Гиббса. Основная трудность здесь связана с тем обстоятельством, что методы равновесной статистической термодинамики приходится применять к таким явлениям, которые имеют место вне области полной термодинамической устойчивости, т. е. к явлениям по сути своей динамическим, неравновесным. Сказанное непосредственно относится к процессу образования новой фазы.

Определенный прогресс был достигнут на пути развития квазитер-

нединамических аппроксимаций [8—12]. Используя формулу Эйнштейна для вычисления вероятности спонтанного образования зародышей сферической формы с определенными значениями радиуса и коэффициента поверхностного натяжения, а также кинетические оценки для числа столкновений молекул метастабильной фазы с зародышами каплями новой устойчивой фазы, удалось успешно решить целый ряд задач физики метастабильных состояний, связанных с процессами испарения, конденсации и кристаллизации. Сюда относятся важные вопросы о величине энергетического барьера образования сферических зародышей критического размера и о скорости роста новой фазы [8—12].

Вместе с тем следует отметить, что к настоящему времени получил развитие и целый ряд новых методов для решения важных проблем в физике метастабильных состояний. Эти методы в существенной степени базируются на фундаментальных положениях статистической термодинамики и физической кинетики. К ним прежде всего следует отнести:

- получение Я. И. Френкелем и Я. Б. Зельдовичем кинетического уравнения типа уравнения Фоккера — Планка — Колмогорова для функции распределения зародышей по размерам [13—14];

- создание Е. М. Лифшицем и В. В. Слёзовым теории коалесценции зародышей, т. е. процесса роста крупных зародышей за счет исчезновения мелких зародышей на поздней стадии фазового превращения [20, 21];

- применение в работах Ф. М. Куни с сотрудниками идеи об иерархии характерных времен для корректного решения уравнения Зельдовича — Френкеля на различных стадиях процесса нуклеации [22—24];

- получение ряда строгих результатов, основанных на методах введения сокращенных статистических ансамблей, относящихся к проблеме обоснования статистической механики метастабильных систем [25—27];

- использование методов Монте-Карло и молекулярной динамики для компьютерного моделирования метастабильных состояний и изучения кинетики фазовых переходов I рода [28—32].

Однако наряду с этим следует отметить, что учет эффектов, связанных с наличием скоррелированных на больших расстояниях и временах флуктуаций характерного параметра порядка, является существенным не только вблизи критической точки, но и в окрестности спинодали [33—44].

Экспериментально установлено [45, 46], что по мере приближения к точкам спинодали в метастабильной системе возрастают такие функции отклика, как изотермическая сжимаемость (восприимчивость), изобарная теплоемкость, коэффициент теплового расширения. Подобное поведение термодинамических величин в метастабильной области аналогично критическим явлениям и свидетельствует о том, что для корректного описания свойств метастабильных состояний, находящихся вблизи спинодали, необходимо наряду с классическим подходом, основанным на теории ССП Ландау, использовать также методы скейлинга и ренормгруппы.

В связи с вышесказанным, вопрос о том, насколько далеко простирается аналогия между критическими явлениями и явлениями вблизи спинодали, является весьма существенным для правильного описания процессов во всей метастабильной области вещества. В частности, принципиальную важность приобретает задача вычисления так называемых псевдокритических индексов [47—55], характеризующих особенности физических свойств вещества вблизи спинодали, но вдали от критической точки. Другим не менее важным вопросом является установление тех

условий, при которых осуществляется переход (кроссовер) от псевдокритического поведения системы к критическому, соответственно переходу в метастабильной области от окрестности спинодали к критической точке. Такой кроссовер был впервые изучен в работах [54, 55] для метастабильного флюида в рамках теории ССП.

Очевидно, что одним из принципиальных вопросов в физике метастабильных состояний является вопрос о величине окрестности бинодали, в которой возможно реальное наблюдение метастабильных состояний и изучение их свойств. В работе [53] было показано, что величина энергетического барьера зародышеобразования, определяющая глубину возможного вторжения в область метастабильных состояний, связана с числом Гинзбурга — фактором, учитывающим нелокальное и нелинейное взаимодействие флуктуаций параметра порядка [19, 34]. Для тех систем, в которых число Гинзбурга мало (фазовые переходы и таких системах описываются теорией ССП), следует ожидать действительной возможности достижения близкой окрестности спинодали в реальных экспериментальных условиях. К объектам подобного рода в первую очередь следует отнести системы с большим радиусом межчастичного взаимодействия: некоторые бинарные сплавы, нематические жидкие кристаллы.

Среди типичных экспериментальных методов наблюдения глубоко метастабильных состояний и изучения их свойств укажем прежде всего на методы рассеяния света и медленных нейтронов, а также на поглощение ультразвука [37, 38, 40, 56]. Важная роль принадлежит и методам компьютерного моделирования трехмерных изинговых систем с большим числом ближайших соседей [31, 57, 58]. В этих экспериментах обнаружено предсказываемое теорией быстрое стремление к нулю обратной восприимчивости по мере приближения к спинодали. При этом времена жизни метастабильных состояний вблизи спинодали оказываются тем больше, чем больше число ближайших соседей у каждого узла решетки, т. е. чем ближе исследуемая система к описываемой теорией ССП.

Что касается метастабильных состояний, находящихся вблизи линии фазового равновесия (бинодали), то их изучение может быть достаточно полно проведено в рамках уже упоминавшихся выше теорий типа Беккера — Дёринга и Френкеля — Зельдовича. Однако при изучении особенностей релаксации метастабильных состояний вблизи спинодали возникают большие трудности. В этой ситуации, с одной стороны, необходимо учитывать особенности функций отклика, обусловленные взаимодействием флуктуаций параметра порядка, а с другой стороны — происходящий на этом же фоне сложный нелинейный процесс возникновения и роста крупномасштабных гетерофазных флуктуаций, т. е. зародышей новой фазы. Образование флуктуационных кластеров в метастабильной области, как и рост новой фазы вблизи спинодали, представляет собой пример процессов, характеризующихся возникновением структур фрактальной природы. Изучение фракталов достаточно глубоко проникло в физику в целом, язык фрактальной геометрии оказался весьма удобным и полезным для решения многих проблем в физике фазовых переходов [59]. Проведенный в [60] анализ размерностей и коразмерностей образующихся в метастабильной области структур показывает, что возникновение компактных сферических зародышей маловероятно, поскольку структура зародышей, возникающих вблизи спинодали, является типично фрактальной. Описание слияния фрактальных кластеров в процессе фазового превращения нетривиальным образом связано с идеями трансверсальности пересечения многообразий и теорией катастроф [61].

Еще одним, не менее важным аспектом при изучении метастабильных состояний и свойств вещества вне области полной термодинамической устойчивости является необходимость знания уравнения состояния исследуемой метастабильной системы. Проблеме уравнения состояния в метастабильной области посвящены обзорные работы [9, 26] (см. также [62, 63]). При этом существенно (прежде всего с точки зрения экспериментальных исследований), чтобы соответствующее уравнение состояния обеспечивало возможность достаточно точного расчета основных термодинамических функций метастабильного вещества.

3. Классификация метастабильных состояний. Рассмотрим диаграмму состояния однокомпонентной системы, испытывающей фазовый переход жидкость — газ, в координатах p (давление), ρ (численная плотность) (рис. 1). Метастабильным состояниям на этой диаграмме соответствует

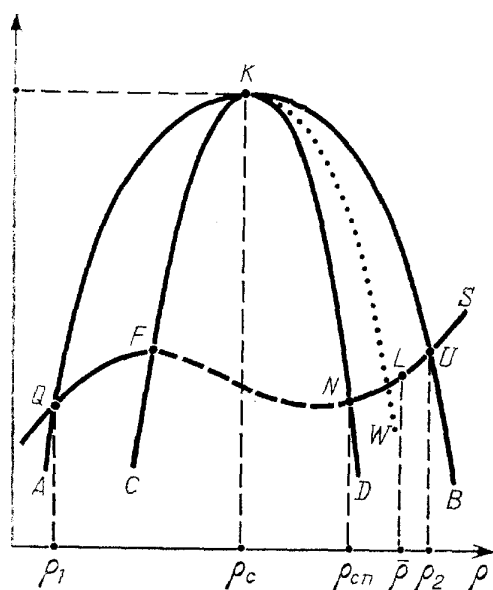


Рис. 1. Изотерма *SULNFO* системы жидкость — газ, соответствующая температуре $T < T_c$, в координатах плотность (ρ) — давление (p); T_c , p_c , ρ_c — критические значения температуры, давления и плотности, K — критическая точка, AKB — кривая сосуществования (бинодаль), CKD — спинодаль, ρ_1 — плотность газа на бинодали, ρ_2 — плотность жидкости на бинодали, $\bar{\rho}$ — наблюдаемая плотность в метастабильном состоянии, $\rho_{сп}$ — плотность на спинодали со стороны жидкой ветви изотермы

область между бинодалью AKB и спинодалью CKD , в точках которой $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$, где T — температура. Область слева от $\rho = \rho_c$ (ρ_c — критическая плотность) соответствует пересыщенному пару, а область справа от $\rho = \rho_c$ — перегретой жидкости. Кривая CKD ограничивает область термодинамически абсолютно неустойчивых состояний: $(\partial p / \partial \rho)_T < 0$. Расслоение системы на две фазы происходит в этой области по механизму спинодального распада, который является существенно нелинейным неравновесным процессом. Для анализа устойчивости системы относительно флуктуаций объема V рассмотрим функцию

$$f(V) = f(V, N, p, T) = \Xi^{-1}(p, T, N) \exp[-pV(k_B T)^{-1}] Z(V, T, N), \quad (3.1)$$

где $\Xi(p, T, N)$ — статистическая сумма изобарически-изотермического ансамбля, k_B — постоянная Больцмана, $Z(V, T, N)$ — статистическая сумма канонического ансамбля, N — число молекул в системе. Отметим, что V — возможное значение объема системы, а наблюдаемое среднее значение объема $\langle V \rangle = -k_B T (\partial \ln \Xi / \partial p)_{T, N}$, при этом $\langle (\Delta V)^2 \rangle = \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle = -k_B T (\partial \langle V \rangle / \partial p)_{T, N}$ [64].

Функция $f(V)$ есть плотность вероятности обнаружить систему из N молекул при температуре T и давлении p в состоянии с объемом V . Схе-

матический вид $f(V)$ изображен на рис. 2. Поскольку $Z(V, T, N) = \exp(-F(V, T, N)/k_B T)$, где $F(V, T, N)$ — свободная энергия, то предполагая малость флуктуаций объема $\langle(\Delta V)^2\rangle^{1/2}/\langle V\rangle \ll 1$, раскладываем показатель экспоненты $-(pV + F(V, T, N)/k_B T)$ в (3.1) по степеням ΔV с точностью до слагаемых второго порядка. В результате получаем

$$f(V) \sim \exp[-N(\Delta V)^2(2k_B T \rho \chi)^{-1}], \quad (3.2)$$

где χ — изотермическая "сжимаемость". Вид функции $f(V)$ из (3.2) показывает, что приближение малости флуктуаций в гладкой области изменения термодинамических переменных является оправданным, поскольку полуширина D кривой $f(V)$ (в единицах ΔV) равна

$$D \approx \frac{2,36 (k_B T \rho \chi)^{1/2}}{N^{1/2}} = O\left(\frac{1}{N^{1/2}}\right) = o(1). \quad (3.3)$$

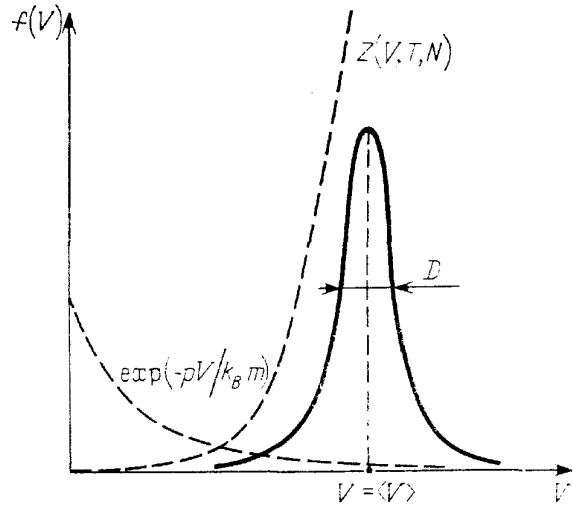


Рис. 2. (См. пояснения в тексте)

Это означает, что состояние с $V = \langle V \rangle$ при $N \gg 1$ наиболее вероятно, а возможные флуктуации исчезающе малы.

В дальнейшем для характеристики различных областей диаграммы состояния удобнее изображать зависимость $-\ln f(V) = F(V, T, N) + pV$ от V вместо $f(V)$. Отметим, что $-\ln f(V)$ не совпадает с термодинамическим потенциалом Гиббса G , поскольку

$$G(p, T, N) = F(\langle V(p, T, N) \rangle, T, N) + p \langle V(p, T, N) \rangle.$$

Ряд зависимостей $-\ln f(V)$ схематически изображен на рис. 3, а соответствующие точки $(p - \rho)$ — диаграммы — на рис. 4.

Метаустойчивому состоянию соответствуют рис. 3, 5 и 9 (соответственно точки 5 и 9 на рис. 4). Рис. 3, 7 (точка 7 на рис. 4) соответствует абсолютно неустойчивому состоянию. Устойчивые состояния (например, рис. 3, 2 и 3) содержат в статистической сумме $\Xi(p, T, N)$ информацию об экстремумах функции $-\ln f(V)$ (или, что то же самое, о вторых максимумах $f(V)$), находящихся в точках $V = V_8$ и $V = V_9$, однако вследствие (3.3), статистический вес метастабильных состояний вдали от критической точки очень мал, поскольку они не реализуются в фазовом пространстве из-за большой величины энергетического барьера Δ_3 . В случае наблюдения метастабильного состояния (рис. 3, 9) величина барьера Δ_9 может быть разной в зависимости от положения точки 9: если она близка к бинодали (а рис. 3, 9 более похож на рис. 3, 10, чем на рис. 3, 8), то барьер уменьшается и в пределе $\Delta_9 \rightarrow \Delta_8 = 0$.

С приближением к критической точке экстремумы функции $-\ln f(V)$ сближаются, вследствие чего величина энергетического барьера между метастабильным и устойчивым состоянием уменьшается. Действительно, легко показать, что в этом случае

$$|[\ln f(V)|_{V=V_{\max}} - \ln f(V)|_{V=V_{\min}}]|(k_B T)^{-1} \rightarrow O\left(\left|\frac{V_{\min} - V_{\max}}{V_{\min}}\right|\right), \quad (3.4)$$

где $V_{\min}$ и $V_{\max}$ — значения объема, соответствующие минимуму и максимуму функции $-\ln f(V)$. Тогда в точках 2с и 3с (см. рис. 4) система уже «чувствует» наличие экстремумов функции $f(V)$, поскольку при больших значениях изотермической сжимаемости D становится порядка единицы даже при макроскопическом значении флуктуирующего объема V .

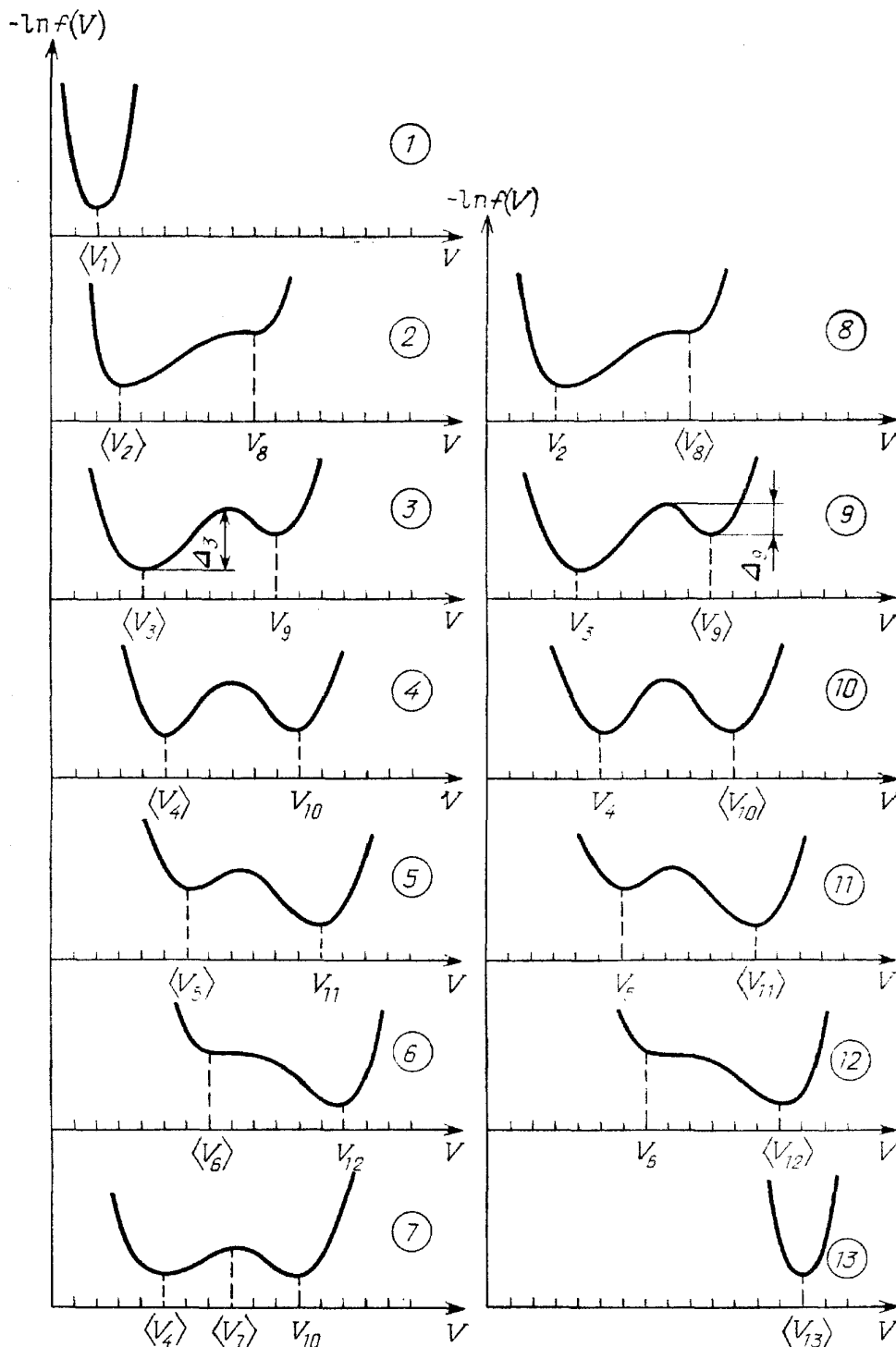


Рис. 3. (См. пояснения в тексте)

Таким образом, физические свойства метастабильных состояний существенно образом зависят от величины вклада флуктуационных эффектов различной природы в термодинамические потенциалы исследуемой системы. Так, для метастабильных состояний в близкой окрестности критической точки определяющим является вклад сильно скоррелиро-

ванных на больших расстояниях флуктуаций характерного параметра порядка ($\rho - \rho_c$). С другой стороны, вдали от критической точки, но вблизи спинодали, при определенных условиях сказываются существенными гомофазные флуктуации параметра порядка ($\rho - \rho_{сп}$), связанные с близостью метастабильных состояний к границе устойчивости.

Рис. 4. Фазовая диаграмма метастабильных состояний, соответствующих случаям, изображенным на рис. 3

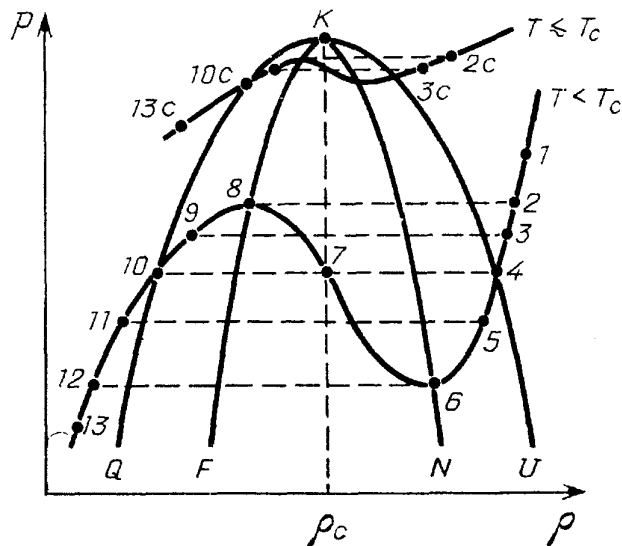
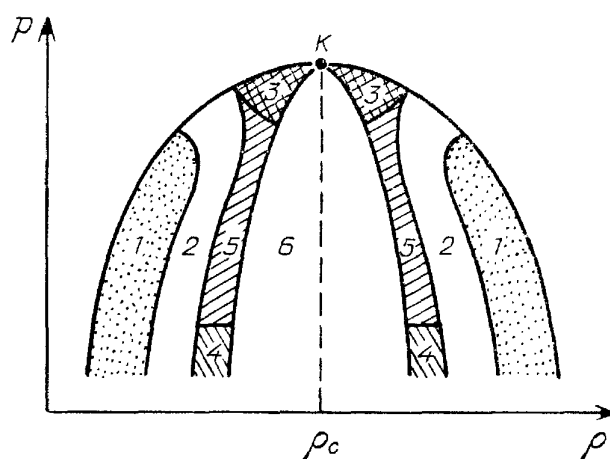


Рис. 5. Классификация метастабильных состояний (пояснения см. в тексте)



В области, близкой к бинадали вдали от критической точки, флуктуационные вклады в термодинамические величины не являются определяющими [65]. В соответствии с вышеизложенным, при исследовании процессов, происходящих в метастабильной области, целесообразно разделить эту область на части, изображенные на рис. 5.

Часть 1 — нефлуктуационная область.

Часть 2 — переходная (кроссоверная) область от нефлуктуационной к флуктуационной.

Части 3—5 — флуктуационные области с разным характером флуктуации.

Часть 3 — область критических флуктуаций.

Часть 4 — область гомофазных флуктуаций, связанных с близостью к границе устойчивости (псевдокритическая область).

Часть 5 — переходная (кроссоверная) область от псевдокритического поведения к критическому поведению.

Часть 6 — область спинодального распада.

Отметим, что константы уравнения релаксации флуктуаций характерного параметра порядка $\eta = (\rho - \langle \rho \rangle) / \langle \rho \rangle$, $\partial \eta / \partial t = -(a_1 \eta + a_2 \eta^2 +$

+ $a_3\eta^3$) удовлетворяют в перечисленных частях метастабильной области следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} a_1 &\gg (a_2; a_3) && \text{(часть 1),} \\ (a_1 \sim a_2) &\gg a_3 && \text{(часть 2),} \\ (a_1 \sim a_2) &\ll a_3 && \text{(часть 3),} \\ a_1 &\ll (a_2; a_3) && \text{(часть 4),} \\ a_1 &\ll a_2 \ll a_3 && \text{(часть 5).} \end{aligned} \quad (3.5)$$

4. Метастабильные состояния вблизи бинодали.

4.1. К р и т е р и и у с т о й ч и в о с т и . Возможность существования метастабильных состояний, устойчивых по отношению к флуктуациям плотности и энтропии S , приводящим к образованию новой фазы, в течение времени, соизмеримого со временем экспериментального наблюдения, связана с разрывным характером фазового перехода I рода, а именно $p |V_1 - V_2| \gg k_B T$, $|S_1 - S_2| \gg k_B$. Вследствие этого фазовое превращение в макроскопической части исследуемого объема, инициируемое спонтанными флуктуациями, крайне маловероятно. Для приблизительных оценок этой вероятности рассмотрим изотермические флуктуации в подсистеме со средним значением объема V_0 , когда плотность распределения вероятности флуктуации объема $\Delta V = V - V_0$ равна [19] $w_V \sim \exp [(\Delta V)^2 (\partial p / \partial V)_T / 2k_B T]$ или с учетом условия нормировки

$$w_V = \left(\frac{p}{2\pi V_0 \chi^* k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{p V_0 (\Delta v)^2}{2k_B T \chi^*} \right], \quad (4.1)$$

где $\chi^* = p\chi$, $\Delta v = \Delta V / V_0$, а ΔV — изменение объема при флуктуации. Поскольку при фазовом переходе I рода обычно $\Delta V \sim V_0$, то условие разрывности перехода можно записать в виде $p V_0 \gg k_B T$. Для оценок порядка величины w_V в качестве примера используем экспериментальные данные для воды (H_2O) из [9]. Тогда при $T = 300^\circ \text{C}$ и $p = 0,1 \text{ МПа}$ $\chi^* \sim 10^{-3}$, $p V_0 (\Delta v)^2 / 2k_B T \chi^* \sim 10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot V_0$. Для величины предэкспоненциального множителя получаем оценку $(p / 2\pi V_0 \chi^* k_B T)^{1/2} \sim 10^{14} \text{ м}^{-1/2} \cdot V_0^{-1/2}$. Результирующая оценка для плотности вероятности флуктуации объема в этом случае принимает вид

$$w_V \approx 10^{14 - (4,3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}) V_0} \cdot \text{м}^{-3/2} \cdot V_0^{-1/2}, \quad (4.2)$$

т. е. при макроскопических значениях объема V_0 эта величина исчезающе мала.

Таким образом, флуктуационное зарождение новой фазы может происходить с заметной вероятностью только в достаточно малых областях исследуемого объема. Однако в этом случае в выражении для работы образования зародыша новой фазы существенным становится слагаемое, связанное с поверхностной энергией границы раздела фаз, вследствие чего зародыши с размерами больше критического ($R > R_c$) способны к дальнейшему росту, а докритические зародыши ($R < R_c$) со временем исчезают. В связи с этим критерии устойчивости метастабильной фазы можно проанализировать в рамках двух подходов.

Первый подход связан с анализом вероятности образования w способного к дальнейшему росту зародыша новой фазы компактной формы, для которого объем $V \sim R^d$, а площадь его поверхности $A \sim R^{d-1}$, где R — характерный линейный размер зародыша, а d — размерность про-

странства. В этом случае

$$w \sim \exp\left(-\frac{W_c}{k_B T}\right), \quad (4.3)$$

где W_c — высота активационного барьера, которая зависит от геометрии поверхности образующегося зародыша (отношение $W_c / k_B T = G_c$ иногда называется числом Гиббса). Так, в частном случае сферических зародышей при $d = 3$

$$\begin{aligned} W_c &= 16\pi\sigma^3 [3(\bar{p} - p')^2]^{-1}, \\ R_c &= 2\sigma |\bar{p} - p'|^{-1}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, $\bar{p} - p'$ — разность давлений в точке наблюдения и внутри зародыша. Соответствующее изменение работы образования зародыша $\Delta\Phi$ в зависимости от его радиуса

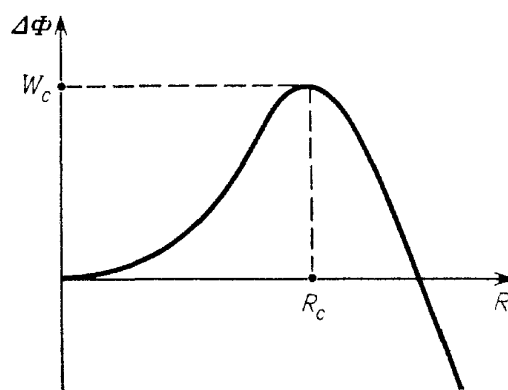


Рис. 6. Зависимость работы образования сферического зародыша новой фазы $\Delta\Phi$ от его радиуса R

R показано на рис. 6. Из формулы (4.3) следует выражение для частоты зародышеобразования в стационарном случае $J = nB \exp(-G_c)$, где B — так называемый кинетический множитель (для ряда жидкостей $B \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ [9]), а $n \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — число молекул в единице объема жидкости. Тогда среднее время ожидания возникновения жизнеспособного зародыша новой фазы в объеме V равно $\tau_0 = 1/JV$. Если выбирать $V \sim 10^{-6} \text{ м}^3$ и $\tau_0 \sim 1 \text{ с}$, то критерий устойчивости метастабильной фазы в таком объеме запишется в виде $G_c \gtrsim 74$ или

$$16\pi\sigma^3 [3k_B T (\bar{p} - p')^2]^{-1} \gg 1. \quad (4.5)$$

Следует отметить, что в ряде работ, посвященных вопросам нуклеации из пересыщенного пара [11, 66], неравенству (4.5) соответствует критерий $G_c = 60$, поскольку в этом случае $n \sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

Отметим, что теоретические оценки кинетического множителя и исследование его зависимости от теплофизических и молекулярных параметров системы проводились во многих работах, посвященных вопросам кинетики фазовых переходов I рода [11—14, 67, 68].

Второй подход к анализу критерия устойчивости метастабильных состояний связан с рассмотрением среднеквадратичных флуктуаций плотности в изобарически-изотермическом ансамбле [69]

$$\frac{\langle \Delta \rho^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{k_B T \chi}{V}. \quad (4.6)$$

Рассмотрим метастабильные состояния в однокомпонентной жидкой системе при фиксированной температуре. Соответствующие обозначения приведены на рис. 1. При движении вдоль некоторой некритической изотермы при температуре меньшей критической ($T < T_c$) *SULNFIQ* система

на участке UN оказывается в области метастабильных состояний. В этой области (U — точка бинодали) нарушается термодинамическая устойчивость по отношению к флуктуационному образованию зародышей новой фазы (пузырьков пара) с объемом порядка или большим объема критического зародыша v_c . Для того чтобы в некоторой точке L метастабильной области система все еще сохраняла термодинамическую устойчивость, необходимо выполнение неравенства

$$\langle \Delta \rho^2 \rangle \ll (\bar{\rho} - \rho_1)^2,$$

где $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ — среднеквадратичная флуктуация плотности в объеме порядка v_c , вычисленная в точке L . Поскольку $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \bar{\rho}^2 k_B T \chi / v_c$, то очевидно, что для метастабильных состояний, находящихся в близкой окрестности бинодали (где $v_c \rightarrow \infty$, а χ не является сингулярной величиной), условие термодинамической устойчивости хорошо выполняется. При дальнейшем движении вдоль изотермы к точке спинодали (точка N) $\chi \rightarrow \infty$, а v_c уменьшается [70] и, следовательно, нарушается условие устойчивости. Очевидно, что равенство $k_B T \chi / v_c \approx [(\rho_1 - \bar{\rho}) / \bar{\rho}]^2$ определяет границу достижимого перегрева жидкости (или физическую спинодаль) — пунктирная кривая KW на рис. 1. Справа от кривой KW в метастабильной области вблизи бинодали при

$$k_B T \chi \bar{\rho}^2 [v_c (\bar{\rho} - \rho_1)^2]^{-1} \ll 1 \quad (4.7)$$

находится область, где флуктуации плотности не являются существенными при описании термодинамических свойств системы, а слева от кривой KW , когда

$$k_B T \chi \bar{\rho}^2 [v_c (\bar{\rho} - \rho_1)^2]^{-1} \gg 1, \quad (4.8)$$

находится флуктуационная область. В промежуточной области, в окрестности самой кривой KW , происходит кроссовер в поведении системы от режима классической нуклеации к режиму спинодальной нуклеации, при котором определяющую роль играют сильно развитые флуктуации параметра порядка.

Рассмотрим область, соответствующую неравенству (4.7). Введем безразмерные температуру $t = T/T_c$, давление $\Pi = p/p_c$, плотность $R = \bar{\rho}/\rho_c$, сжимаемость $\chi^* = p\chi$ и безразмерный параметр $\varepsilon = (\rho_2 - \bar{\rho})/(\rho_2 - \rho_1)$, определяющий глубину вторжения вдоль изотермы в область метастабильных состояний. Тогда критерий (4.7) переписывается в виде

$$z v_c \chi^* t R^2 [v_c \Pi (\Delta \rho)^2 (1 - \varepsilon)^2]^{-1} \ll 1, \quad (4.9)$$

где $z = k_B T_c / p_c v_c$ — фактор сжимаемости, $\Delta \rho = (\rho_2 - \rho_1) / \rho_c$, а v_c — критический объем, приходящийся на одну молекулу (например, в теории

Ван-дер-Ваальса v_c равен двенадцати объемам одной молекулы). Неравенство (4.9) представляет собой критерий Гинзбурга, определяющий границу нефлуктуационной области для метастабильных состояний.

Для доказательства рассмотрим процесс флуктуационного образования сферических зародышей новой фазы (например, пузырьков пара). При этом радиус критического зародыша в приближении малости величин $|\bar{p} - p_s|$ и $|p' - p_s|$ (где p_s — давление на бинодали) равен

$$R_c = 2\sigma \rho_2 [(p_s - \bar{p})(\rho_2 - \rho_1)]^{-1}. \quad (4.10)$$

Если рассмотреть вначале термодинамические состояния, далекие от критической точки, когда плотность насыщенных паров мала (т. е.

$\rho_1 \ll \rho_2$), то [71]

$$\sigma = \frac{\pi \bar{\rho}^2}{8} \int_0^\infty \varphi'(r) g(r) r^4 dr, \quad (4.11)$$

где $g(r)$ — радиальная функция распределения жидкой фазы, $\varphi(r)$ — потенциал парного межмолекулярного взаимодействия. Выбирая $\varphi(r)$ в виде трехмерного потенциала Каца

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty, \quad r < D, \\ &= -a\gamma^3 \frac{\exp(-\gamma r)}{4\pi}, \quad r > D, \end{aligned} \quad (4.12)$$

где D — диаметр жесткой сердцевины молекулы, $\gamma^{-1} = R_0$ — радиус действия сил притяжения между молекулами, $a\gamma^3/4\pi$ — константа взаимодействия, получаем [60, 69]

$$\sigma = \frac{\bar{\rho}^2 a R_0}{32} \left[\int_{\gamma D}^\infty g(x R_0) \exp(-x) x^4 dx - \frac{4\pi k_B T D^3}{a} \frac{D}{R_0} \right]. \quad (4.13)$$

Для приближенной оценки величины слагаемых в квадратных скобках выражения (4.13) можно положить $g(x R_0) \approx 1$, что справедливо при больших значениях R_0 . Тогда величина первого слагаемого равна $24 + O(D/R_0)$. У второго слагаемого приблизительно оценим коэффициент при D/R_0 . Если для этой цели воспользоваться уравнением Ван-дер-Ваальса (межмолекулярный потенциал (4.12) приводит к уравнению состояния такого типа при $R_0 \rightarrow \infty$), то $4\pi k_B T D^3/a = 16t/9$. Таким образом, при $D/R_0 \lesssim 1$ главный вклад дает первое слагаемое в квадратных скобках выражения (4.13). В рамках этого же приближения коэффициент перед квадратными скобками в (4.13) равен $a\bar{\rho}^2 R_0/32 = 3p_c R^2 R_0/32$. Тогда для коэффициента поверхностного натяжения σ и радиуса критического зародыша R_c имеем оценочные формулы

$$\sigma \approx \frac{9}{4} p_c R^2 R_0, \quad R_c = \frac{9R^2 R_0 p_c \rho_2}{2\rho_c (p_s - \bar{p})}. \quad (4.14)$$

Вычислим σ для аргона согласно полученному соотношению. Так, вблизи тройной точки $R^2 \sim 7,2$, $p_c \approx 4,9$ МПа. Если выбрать в качестве R_0 значение амплитуды радиуса корреляции [72], то $R_0 \approx 1,6 \cdot 10^{-10}$ м и тогда $\sigma \approx 12,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м, в то время как эксперимент дает $\sigma = 13,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Если $R_0 \approx 3,4 \cdot 10^{-10}$ м, что приблизительно соответствует положению первого максимума радиальной функции распределения, то $\sigma \approx 27 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Приведенные оценки подтверждают справедливость полученных соотношений для σ и R_c . Подставляя (4.14) в неравенство (4.9) в приближении $\varepsilon \ll 1$ и $\rho_1 \ll \rho_2$, получаем критерий для нефлуктуационной области в виде

$$zv_c (\Delta p)^3 \Delta \rho t \chi^* (10^2 R_0^3 R^7 \Pi)^{-1}, \quad (4.15)$$

где $\Delta p = (p_s - \bar{p})/p_c$. Отметим, что реально достижимые в эксперименте максимальные значения ε имеют порядок 10^{-2} .

Левая часть неравенства (4.15) является произведением сомножителей различной природы. Сомножитель $(\Delta p)^3 \Delta \rho \cdot t \chi^* / \Pi R^7$ представляет собой величину, определяющую положение системы на термодинамической плоскости. Сомножитель $zv_c/10^2 R_0^3$ зависит только от индивидуальных

молекулярных свойств исследуемой системы. Фактор сжимаемости для большого числа веществ в среднем равен 3,7. Для большого ряда жидкостей (углекислота, этан, этилен, метан, бензол, вода, аргон и др.) $v_c \approx (4 \div 5)v_0$, где $v_0 = (4/3)\pi r_0^3$ — объем одной молекулы, r_0 — соответствующий радиус молекулы. С учетом вышеизложенных оценок неравенство (4.15) переписывается в виде

$$z^2 \cdot 10^{-2} Gi [(\Delta p)^3 \chi^* \Delta \rho t (R^7 \Pi)^{-1}]^2 \ll 1 + O(\varepsilon), \quad (4.16)$$

где $Gi = (r_0/R_0)^6$ — число Гинзбурга [34].

Таким образом, применимость теорий метастабильного состояния, в которых не учитываются флуктуационные эффекты, определяется как индивидуальностью молекулярных параметров вещества ($Gi \ll 1$), так и параметрами, характеризующими термодинамическое состояние системы. Если двигаться в область метастабильных состояний вдоль изотермы, то определяющим поведение системы фактором является величина изотермической сжимаемости χ , ввиду сингулярного характера ее зависимости от плотности с приближением к спинодали.

Интересно отметить, что модели Ван-дер-Ваальса соответствует $\gamma \rightarrow 0$ (или $R_0 \rightarrow \infty$), тогда $Gi = 0$, и поведение системы во всей метастабильной области вплоть до спинодали описывается теорией среднего поля. Для реальных систем эта теория будет работать тем лучше вблизи спинодали, чем ближе число Гинзбурга к нулю. Такая ситуация соответствует дальнедействующим силам притяжения между молекулами, что имеет место при больших значениях дипольного момента молекул, как, например, в случае жидких кристаллов, где $Gi = 0,2$ [35].

Произведем оценки порядков величин в левой части неравенства (4.16) в случае воды. Вдали от критической точки для изотермы с $T = 433$ К $\rho_1/\rho_2 \approx 0,025$. Тогда при вторжении в метастабильную область со стороны жидкой ветви изотермы $p_s = 0,62$ МПа, для $p = 0,1$ МПа, $\chi^* \sim 10^{-4}$, $(\Delta p)^3 \sim 10^{-4}$, $\Delta \rho/R^7 \sim 10^{-3}$, $t \sim 1$, $\Pi \sim 10^{-3}$, $z = 4,35$. Неравенство (4.16) принимает при этом вид $10^{-17} Gi \ll 1$. Если учесть, что для воды $r_0 \sim R_0$, то ясно, что в интервале давлений $0,1 \text{ МПа} < p < 0,62 \text{ МПа}$ изотермическое сжатие воды при $T = 433$ К можно описывать стандартными методами термодинамической теории возмущений без учета флуктуационных поправок к термодинамическим величинам и их производным.

Отметим, что вывод критерия (4.16) не зависит от того, рассматриваем мы перегретую жидкость или переохлажденный (пересыщенный) пар. Однако интерес представляет тот факт, что критерий (4.16) не является симметричным по отношению к этим двум случаям, если провести соответствующие численные оценки. Оказывается, что значения величины $\omega = \chi^*/R^7$ для жидкой ветви изотермы на несколько порядков меньше, чем в случае газовой ветви изотермы. Действительно, выбирая в качестве примера воду, имеем: при $T = 433$ К для жидкости $\omega_2 \sim 10^{-6}$, для пара $\omega_1 \sim 10^{14}$ и $\omega_1/\omega_2 \sim 10^{20}$; при $T = 533$ К $\omega_2 \sim 10^{-5}$, $\omega_1 \sim 10^9$ и $\omega_1/\omega_2 \sim 10^{14}$; при $T = 573$ К $\omega_2 \sim 10^{-5}$, $\omega_1 \sim 10^5$ и $\omega_1/\omega_2 \sim 10^9$. Значения термодинамических величин для проведения приведенных оценок выбирались вблизи бинодали. Таким образом, если в случае перегретой жидкости неравенство (4.16) выполняется с большим запасом, то в случае переохлажденного пара оно может иметь место лишь при незначительных глубинах вторжения (что соответствует малости величины $(\Delta p)^3$ или близости к единице величины $\bar{p}/p_s$). Таким образом, при рассмотрении уравнения состояния переохлажденного пара необходимо учитывать

определяющую роль флуктуационных поправок сразу же после перехода через бинадаль.

Исследование критериев устойчивости метастабильных состояний вблизи критической точки может быть проведено аналогично, как это сделано в [60, 69]. Используя универсальные выражения для σ , χ^* , Δp , следующие их теории масштабной инвариантности, универсальные соотношения между критическими амплитудами [72], а также закон соответственных состояний для σ [73], можно записать критерий для нефлуктуационной области в виде

$$2,5 \cdot 10^3 \varepsilon^2 \delta^2 (cR^2)^{-1} Gi \ll 1, \quad (4.17)$$

где δ — индекс критической изотермы, а c — безразмерная величина, которая согласно закону соответственных состояний [73] является универсальной для класса жидкостей со сходными межмолекулярными потенциалами. Число Гинзбурга в этом случае равно

$$Gi = \left(\frac{r_0}{\xi_0} \right)^6, \quad (4.18)$$

где r_0 определяется так же, как и вдали от критической точки, а ξ_0 — амплитуда радиуса корреляции R_{cor} :

$$R_{\text{cor}} = \xi_0 \tau^v, \quad (4.19)$$

где $\tau = (T_c - T)/T_c$, а v — критический индекс радиуса корреляции.

Соответствующие численные оценки, произведенные в [60, 69] для воды, позволяют записать (4.17) в виде $10^6 \varepsilon^2 \ll 1$. Отсюда следует, что без учета флуктуаций, приводящих к образованию новой фазы можно проводить описание термодинамических состояний в метастабильной области вблизи критической точки только лишь при малых значениях глубины вторжения. В связи с этим отметим, что вблизи критической точки при описании термодинамических свойств вещества необходимо учитывать также сильноразвитые взаимодействующие флуктуации плотности.

4.2. Уравнение состояния. В настоящее время вопрос об уравнении состояния в метастабильной области в рамках статистической термодинамики является открытым. Невозможно даже сказать со всей определенностью, что такое уравнение состояния в метастабильной области. Такая ситуация связана с конечностью времени жизни метастабильного состояния и, как следствие, с невозможностью формулировки корректным образом эргодической гипотезы [26]. Действительно, среднее (наблюдаемое) значение динамической переменной $\psi(\Gamma(t))$ по времени t ($\Gamma(t)$ — точка фазового пространства)

$$\bar{\psi} = \lim_{\tau_H \rightarrow \infty} \tau_H^{-1} \int_0^{\tau_H} \psi(\Gamma(t)) dt, \quad (4.20)$$

отождествляемое в рамках эргодической гипотезы со средним по ансамблю с функцией распределения $f(\Gamma)$

$$\langle \psi \rangle = \int f(\Gamma) \psi(\Gamma) d\Gamma, \quad (4.21)$$

зависит в метастабильной области от времени наблюдения τ_H . Принятие в качестве гипотезы равенства $\bar{\psi} = \langle \psi \rangle$ основано на том соображении,

что за время $\tau_n \rightarrow \infty$ изображающая точка фазового пространства побывает во всех областях разрешенного внешними условиями фазового объема. Как поступать, если время жизни метастабильного состояния, а, следовательно, и τ_n является конечной величиной? Напрашивается естественный вывод о том, что при вычислении интеграла в (4.21) необходимо исключить из области интегрирования определенные части фазового объема, соответствующие состояниям с флуктуациями, приводящими к образованию устойчивых зародышей новой фазы. Такие попытки делались в [74]. Однако как это сделать корректным образом (в зависимости от величины τ_n), в настоящее время неизвестно.

Ситуация в равновесной статистической механике устойчивых состояний не столь драматическая, поскольку существование термодинамического предела, связанного с уравнением состояния

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ (N/V = \rho = \text{const})}} F(T, V, N) N^{-1} = F_1(T, \rho), \quad (4.22)$$

где F — свободная энергия системы N частиц в объеме V при температуре T , строго доказана при не слишком жестких требованиях к потенциалу межмолекулярного взаимодействия. Доказательство существования предела (4.22), приведенное в работах [75, 76] для устойчивых состояний, дало начало новому разделу математической физики — математической статистической физики. Вопрос же о соответствующем доказательстве (для метастабильных состояний), основанном на использовании теории статистических ансамблей, остается открытым (см. по этому поводу обзор [26]).

Ряд работ в этом направлении был опубликован в последние годы [32, 77–79], однако авторам этих исследований пришлось пожертвовать либо свободой в выборе потенциала межмолекулярного взаимодействия (по сути ограничиться случаем $r_0/R_0 = (Gi)^{1/6} \ll 1$), либо отдельными частями фазового пространства, которые, как это отмечено в [80], выбирались достаточно произвольно.

В некотором смысле такое положение дает повод для удивления, поскольку еще А. Ф. Андреев [65] доказал, что переход изотермы через линию бинодали хотя и характеризуется сингулярностью, но настолько слабой, что вряд ли когда-либо удастся обнаружить ее экспериментально.

Исходя из вышеизложенного ясно, что вопрос о термодинамических свойствах метастабильных состояний, вычисляемых в рамках статической механики, остается открытым и составляет содержание незавершенной главы математической статистической физики. Интерес к этому вопросу подогревается также результатами машинных экспериментов в модели Изинга с отличным от нуля магнитным полем [79]. Оказывается, что в этом случае метастабильные состояния «наблюдаются» несмотря на $Gi \sim 1$ и достаточно большие размеры решетки. Это, по-видимому, связано с тем фактом, что численные методы реализуют скорее вычисление $\bar{\psi}$ из (4.20), чем $\langle \psi \rangle$ из (4.21).

Сам факт реализации метастабильных состояний и воспроизводимость экспериментальных результатов являются свидетельством того, что уравнение состояния в метастабильной области существует, несмотря на отсутствие его обоснования в современных рамках статистической механики. Не ожидая расширения этих рамок, в работах [9, 81–83] предлагаются аналитические параметризации имеющихся экспериментальных теплофизических данных, роль которых трудно переоценить. Результаты этих пионерских работ имеют пока прикладной характер, однако их ис-

пользование в областях науки, «эксплуатирующих» уравнение состояния (химическая термодинамика, акустика, физика горения и взрыва и др.) имеет важное значение. Ситуация здесь напоминает историю уравнения состояния реальных газов и конденсированных систем в стабильной области, начавшуюся в 1846 г. (уравнение состояния Риттера [84]) и современное положение дел в области термодинамики ядерной материи при высоких плотностях энергии (область фазового перехода «адронная материя — кварк-глюонная плазма»), где полуэмпирические уравнения состояния используются для описания как результатов реального, так и «численного» эксперимента на решетках [85].

Учитывая результаты работы [65], по-видимому, в рамках статистической механики можно говорить о выводе уравнения состояния в области малых флуктуаций, когда система слабо «чувствует» наличие конкурирующей фазы. Рассмотрим, следуя [60, 69], один из возможных подходов к проблеме уравнения состояния при неглубоких вторжениях в метастабильную область, соответствующую части I (см. рис. 5).

4.3. Уравнение состояния в нефлуктуационной области. В нефлуктуационной области система по обе стороны кривой сосуществования обладает одинаковым типом симметрии, поэтому описание ее термодинамических свойств может быть основано на одинаковом подходе как для устойчивых, так и для метастабильных состояний. При исследовании термодинамических свойств вещества в окрестности точек спинодали существенно появление нового типа симметрии, описываемого ренормализационной группой. Поскольку в нефлуктуационной области система обладает определенной симметрией относительно простого изменения масштаба пространственных переменных $\mathbf{r}'_i = q\mathbf{r}_i$ (без усреднения параметра порядка по областям с размерами порядка радиуса корреляции), то используем это простое масштабное преобразование для построения термодинамической теории возмущений. Если масштабный фактор q выбрать в виде $q = (V/V_0)^{1/3}$, где V_0 — начальное (реперное) значение объема, то конфигурационная часть статсуммы канонического ансамбля равна $Q(N, T, V) = q^{3N} Q_V(N, T, V_0)$, где

$$Q_V(N, T, V_0) = (N!)^{-1} \int_{V_0} \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp \left[- \sum_{i < j}^N \varphi(q|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) (k_B T)^{-1} \right] \quad (4.23)$$

— конфигурационная часть статистической суммы системы N частиц в объеме V , но с потенциалом межмолекулярного взаимодействия $\varphi(qr)$. Поскольку при этом выбор величины q удовлетворяет $q^3 = V/V_0$, то это означает, что изменение объема $\Delta V = (V_0 - V)/V_0$ при масштабном преобразовании входит в потенциальную функцию, так как $\Delta V = 1 - q^3$. Таким образом, можно построить термодинамическую теорию возмущений с использованием в качестве малого параметра безразмерной величины ΔV [86]. Действительно, если обратиться к экспериментальным данным в метастабильной области [9], то например, для воды в интервале давлений 10 МПа $\Delta V \sim 0,02$. По сути малость параметра ΔV в широком интервале давлений обеспечивается малостью изотермической сжимаемости χ^* , поскольку $\Delta V \approx \chi^* (p - p_0)/p_0$ в нефлуктуационной области, а $\chi^* \sim 10^{-3}$ (в случае воды при $T = 400$ К — 500 К).

Использование в развитой на основе простого масштабного преобразования теории возмущений межмолекулярного потенциала (4.12) при-

водит к уравнению состояния вида [87, 88]. Результаты расчета на основе этой теории приведены в табл. I—III.

Особо следует отметить возможность описания теплофизических свойств метастабильной тяжелой воды на изотермах с использованием значений констант уравнения состояния, найденных в стабильной области обычной воды. Эта возможность возникает из-за того, что параметры уравнения состояния связаны с потенциалом межмолекулярного

Т а б л и ц а I. Вода, изотерма $T = 260^\circ \text{C}$, $p_s = 4,694 \text{ МПа}$

$p_0 - p$, МПа (эксперимент)	V , $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ (эксперимент)	$-(\partial p/\partial V)_T$, $10^3 \text{ МПа} \cdot \text{кг}/\text{м}^3$ (эксперимент)	$p_0 - p$, МПа (теория)	$-(\partial p/\partial V)_T$, $10^3 \text{ МПа} \cdot \text{кг}/\text{м}^3$ (теория)
6	1,2771	460,60	5,972	461,56
7	1,2793	451,84	6,979	453,47
8	1,2816	443,34	8,013	445,39
9	1,2838	435,16	8,984	437,30
9,9	1,2859	427,29	9,895	430,02

Т а б л и ц а II. Вода, изотерма $T = 300^\circ \text{C}$, $p_s = 8,592 \text{ МПа}$

$p_0 - p$, МПа (эксперимент)	V , $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ (эксперимент)	$-(\partial p/\partial V)_T$, $10^3 \text{ МПа} \cdot \text{кг}/\text{м}^3$ (эксперимент)	$p_0 - p$, МПа (теория)	$-(\partial p/\partial V)_T$, $10^3 \text{ МПа} \cdot \text{кг}/\text{м}^3$ (теория)
2	1,4068	216,72	2,010	216,26
3	1,4115	208,99	3,008	208,24
5	1,4214	193,28	4,996	192,22
6	1,4267	185,43	6,002	184,21
7	1,4322	177,21	7,005	176,20
8	1,4380	169,61	8,018	168,19
9	1,4440	161,43	9,022	160,19
9,9	1,4497	153,97	9,935	152,98

Т а б л и ц а III. Аргон, изотерма $T = 125 \text{ К}$, $p_s = 1,5812 \text{ МПа}$

$p_0 - p$, МПа (эксперимент)	V , $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ (эксперимент)	$-(\partial p/\partial V)_T$, $10^3 \text{ МПа} \cdot \text{кг}/\text{м}^3$ (эксперимент)	$p_0 - p$, МПа (теория)	$-(\partial p/\partial V)_T$, $10^3 \text{ МПа} \cdot \text{кг}/\text{м}^3$ (теория)
3	0,8972	112,58	2,985	111,39
3,5	0,9018	105,61	3,483	104,78
4	0,9066	99,37	3,971	99,16
4,4	0,911	93,82	4,393	92,87
5,5	0,924	79,00	5,503	78,31
7,5	0,955	49,86	7,493	51,85

взаимодействия, имеют вполне конкретный физический смысл и, следовательно, должны быть одинаковы для H_2O и D_2O . Предложенное уравнение состояния отличается этим свойством от широко используемых эмпирических уравнений, константы которых привязаны к целому ряду реперных точек.

Возможность плавной экстраполяции термодинамических свойств из стабильной в метастабильную область подтверждается при эксперимен-

тальном изучении уравнения состояния для ряда других жидкостей [83]. В частности, было показано, что при переходе линии насыщения остаются непрерывными не только изотермы (рис. 7), а также изохоры (рис. 8) — изобары и производные вдоль них. Представляет интерес вытекающий из экспериментальных данных в метастабильной области вывод о близости продолжения (p, T)-изохор к прямым линиям. Отметим, что

Рис. 7. Результаты измерений удельного объема двуокиси углерода с заходом в метастабильную область (из работы [83]). Жирная линия — бинадаль, тонкие линии — изотермы: $T_1 = 248,96$ К, $T_2 = 254,89$ К, $T_3 = 259,11$ К, $T_4 = 268,06$ К, $T_5 = 270,49$ К, $T_6 = 281,17$ К, $T_7 = 283,86$ К, $T_8 = 289,22$ К, $T_9 = 291,89$ К, $T_{10} = 294,0$ К

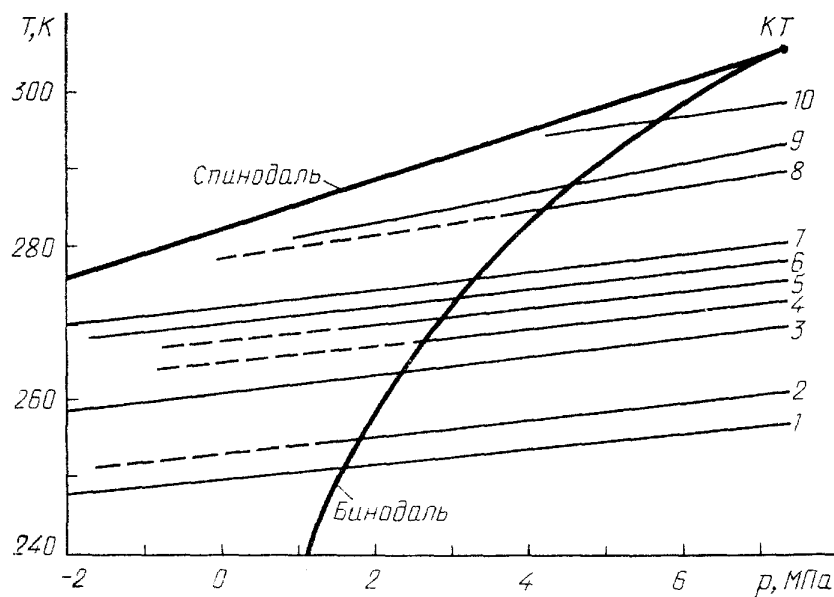
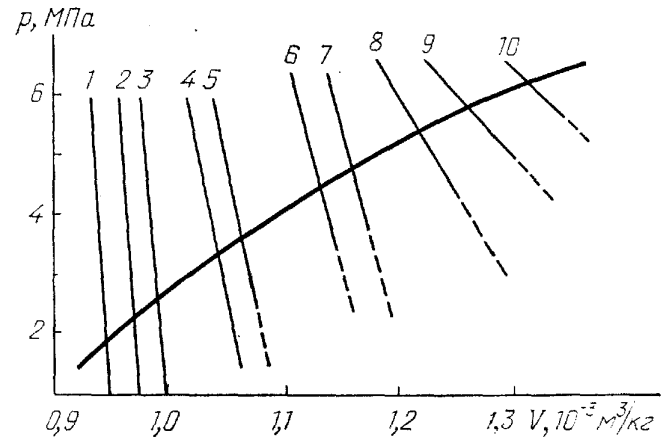


Рис. 8. Продолжение изохор (тонкие линии) двуокиси углерода в метастабильную область (из работы [83]). КТ — критическая точка значения удельных объемов в 10^3 м³/кг: $V_1 = 0,96$, $V_2 = 0,98$, $V_3 = 1,02$, $V_4 = 1,04$, $V_5 = 1,06$, $V_6 = 1,08$, $V_7 = 1,10$, $V_8 = 1,18$, $V_9 = 1,22$, $V_{10} = 1,34$

эти результаты находятся в согласии с выводами работы [65] о том, что особенность термодинамического потенциала на бинадали очень слабая и не обнаруживается экспериментально.

4.4. Метастабильные состояния вблизи критической точки. Вблизи критической точки в части 3 (см. рис. 5), где спинодаль наиболее близко подходит к области устойчивых состояний, термодинамические свойства метастабильных жидкостей должны определяться с учетом наличия критических флуктуаций, играющих определяющую роль в поведении устойчивой фазы. Таким требованиям удовлетворяет уравнение состояния масштабной теории критических явлений и его модификации [89—97].

Остановимся подробнее на анализе так называемого асимметричного уравнения состояния [92, 97], которое позволяет описывать термодинамические свойства вещества не только в широкой окрестности критической точки в однофазной области, но и в области метастабильных состояний, включая спинодаль. Уравнение для спинодали находится в этом случае из условия $[\partial (\Delta\mu/\partial (\Delta\rho))]_T = 0$, где $\Delta\mu = \mu - \mu(\rho_c, T)$, $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ — отклонения химического потенциала и плотности от их значений на критической изохоре. На основе асимметричного уравнения состояния получена универсальная кроссоверная функция для свободной энергии, которая учитывает переход от флуктуационного поведения при $\tau \ll Gi$ (область 3 на рис. 5) к нефлуктуационному (средне-полевому) поведению при $\tau \gg Gi$. Бинодаль и спинодаль при этом описываются одинаковыми универсальными уравнениями

$$(\Delta\rho)_{B(C)} = \pm B_{B(C)}^{(0)}\tau^\beta \pm B_{B(C)}^{(1)}\tau^{\beta+\Delta_1} + B_{B(C)}^{(2)}\tau^{1-\alpha} + B_{B(C)}^{(3)}\tau, \quad (4.24)$$

где Δ_1 — критический индекс Вегнера, коэффициент $B_B^{(i)}$ — соответствует бинодали, а $B_C^{(i)}$ — спинодали. При этом обнаружено, что отношение $B_B^{(0)}/B_C^{(0)}$ является универсальной константой. На спинодали $\chi^{-1} = 0$, а изохорная теплоемкость C_v везде конечна, кроме критической точки:

$$\rho C_v T^{-1} = A_{B(C)}^{(0)}\tau^{-\alpha} + A_{B(C)}^{(1)}\tau^{\Delta_1-\alpha} + A_{B(C)}^{(2)}\tau^{1-2\alpha-\beta} + A_{B(C)}^{(4)}\tau + A_{B(C)}^{(5)}. \quad (4.25)$$

В области, где $\tau \ll Gi$, критические показатели и отношение $B_B^{(0)}/B_C^{(0)}$ равны: $\alpha = 0,11$, $\beta = 0,325$, $\Delta_1 = 0,5$, $B_B^{(0)}/B_C^{(0)} = 1,2$, а при $Gi \ll \tau \ll 1$: $\alpha = 0$, $\beta = 0,5$, $\Delta_1 = 0$; $B_B^{(0)}/B_C^{(0)} = \sqrt{3}$.

Проведенные численные расчеты для бинодали, спинодали, величин χ и C_v в области метастабильности обычной воды обнаруживают хорошее согласие с экспериментальными данными.

Следует подчеркнуть, что существуют также достаточно хорошо апробированные эмпирические методы определения спинодали, основанные на экстраполяции различных термических и калорических величин. На рис. 9 и 10 приведены результаты экспериментального определения спинодали различными методами (экстраполяцией разности изобарной и изохорной теплоемкостей, экстраполяцией сжимаемости, на основе уравнения Фюрта и другими методами) в приведенных координатах $\Pi - t$ и $t - \Phi$ ($\Phi = V/V_c$) [83].

В ряде работ (см., например, [97, 98]) внутри двухфазной области была обнаружена и исследована еще одна линия особых точек — точек возврата, на которой $C_v \rightarrow \infty$ (при $T < T_c$), а $\chi \rightarrow 0$, ($\chi^{-1} \rightarrow \infty$). На рис. 11 представлены спинодаль и линия возврата для воды [97] (спинодаль рассчитана, исходя из асимметричного масштабного уравнения). Как видно из рис. 11, кривая возврата лежит внутри спинодали, причем различие между ними незначительное и при $\tau \lesssim 10^{-3}$ они практически сливаются. Однако, несмотря на близость этих кривых, поведение термодинамических величин на них качественно различается [97]. Так, на спинодали изохорная теплоемкость конечна, а на линии возврата — бесконечна, изотермическая сжимаемость на спинодали бесконечна, а на линии возврата — равна нулю.

В последние годы для описания теплофизических свойств веществ в метастабильной области в ряде работ используется гипотеза псевдоспинодали [37, 38, 99, 100]. Суть гипотезы состоит в том, что для описания особенностей метастабильной фазы вблизи спинодали вводятся но-

вые переменные (вместо общепринятых в критической области $\tau = (T_c - T)/T_c$ и $\Delta\rho = |\rho - \rho_c|/\rho_c$), а именно

$$\tau_s = |T - T_s(\rho)| T_s^{-1}(\rho), \quad \Delta\rho_s = |\rho - \rho_s(T)| \rho_s^{-1}(T), \quad (4.26)$$

а спинодаль определяется, как линия сингулярного поведения термодинамических величин. При этом характер их изменения на линиях $\rho =$

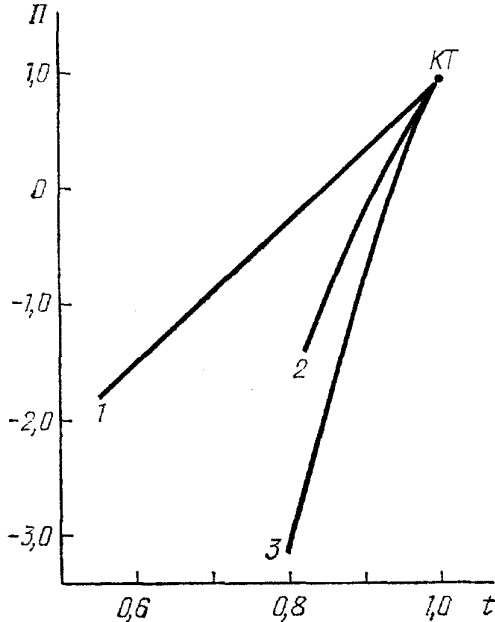


Рис. 9. Результаты определения спинодали [83] в координатах $t = T/T_c - \Pi = p/p_c$. Экстраполяция разности изобарной и изохорной теплоемкостей (кривая 1 — гелий, кривая 2 — двуокись углерода, этан, азот); уравнение состояния для метастабильной области (кривая 3 — диэтиловый эфир, н-гексан, аргон); экстраполяция сжимаемости (кривая 2 — аргон); экстраполяция изобарной теплоемкости (кривая 2 — азот)

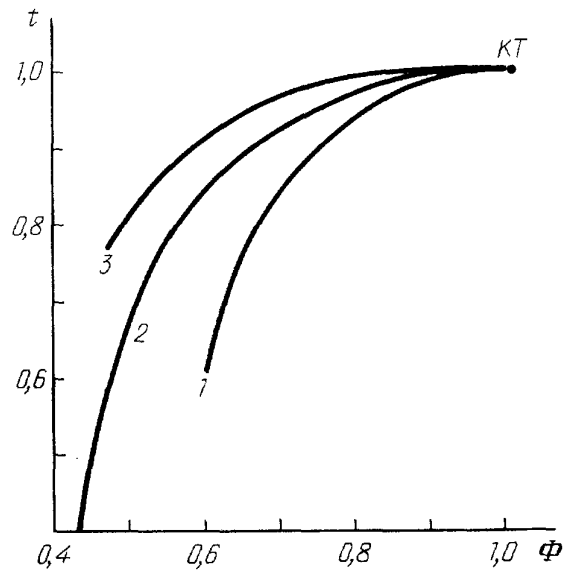


Рис. 10. Результаты определения спинодали [83] в координатах $\Phi = V/V_0 - t = T/T_c$. Пояснения — в подписи к рис. 9

$= \text{const}$ такой же, как на критической изохоре с заменой T_c на $T_s(\rho)$:

$$X - X_s = A_x \tau_s^{a_x}, \quad (4.27)$$

где A_x и a_x — соответствующие амплитуда и показатель величины x . Зависимость $T_s(\rho)$ изображается псевдоспинодальной кривой. Гипотеза

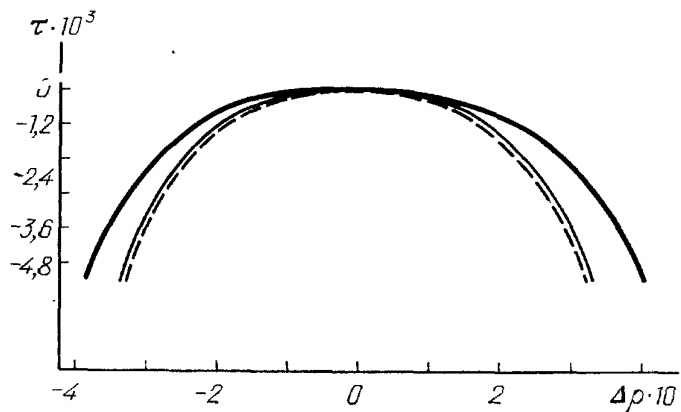


Рис. 11. Кривая сосуществования (жирная линия), спинодаль (тонкая линия), линия возврата (штриховая линия) для воды (из работы [97])

о псевдоспинодали легла в основу создания нового направления расчетно-теоретических методов исследования теплофизических свойств вещества в метастабильной области. В этом направлении в настоящее время достигнуты определенные успехи, которые привели к разработке экономных и эффективных алгоритмов для машинных методов расчета термодинамических свойств технически важных веществ при оптимизации энергетических установок, а также позволили значительно сократить затраты машинного времени для расчетов теплофизических характеристик рабочих жидкостей [96].

5. Метастабильные состояния вблизи границы термодинамической устойчивости (спинодали).

5.1. Приближение ССП. Для описания физических свойств метастабильных состояний, находящихся вблизи спинодали, воспользуемся по аналогии с теорией критических явлений подходом, основанным на разложении термодинамического потенциала метастабильной системы в ряд по степеням величины $\eta = (V - V_{\text{сп}}) / V_{\text{сп}}$. Такое разложение может быть представлено в виде

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{A\eta^2}{2} + \frac{B\eta^3}{3} + \frac{C\eta^4}{4} - V_{\text{сп}}h\eta, \quad (5.1)$$

где $\Phi_0(T)$ — регулярная часть термодинамического потенциала, A , B , C — константы разложения, h — величина, играющая роль внешнего поля, $V_{\text{сп}}$ — объем в точке спинодали. Отметим, что разложения, аналогичные (5.1), использовались в работах [49, 51, 58, 101]. Такие разложения отличаются от тех, которые применяются в теории фазовых переходов II рода, наличием кубического по η слагаемого.

Из условия равновесия $(\partial\Phi/\partial\eta)_{p, T} = 0$ получаем следующее сравнение состояний метастабильного вещества:

$$A(T)\eta_0 + B(T)\eta_0^2 + C(T)\eta_0^3 - h = 0, \quad (5.2)$$

где $\eta_0 \equiv \Delta V$ — равновесное значение псевдокритического параметра порядка. При выборе критической точки (КТ) в качестве точки отсчета на спинодали η_0 переходит в параметр порядка теории Ландау.

Константы разложения в (5.2) могут быть определены из сопоставления с соответствующим разложением давления $p(V, T)$ в ряд Тейлора по степеням $(T - T_{\text{сп}})$ и $(V - V_{\text{сп}})$.

В общем случае значение коэффициентов разложения зависит от выбора той точки на спинодали, относительно которой проводится разложение. Так, для двух произвольных точек ($i = 1, 2$) отсчета, соответствующее разложение $p(V, T)$ будет иметь вид

$$p = p_{\text{сп}, i} + D_i(T - T_{\text{сп}, i}) + A_i(T - T_{\text{сп}, i})(V - V_{\text{сп}, i}) + B_i(V - V_{\text{сп}, i})^2 + C_i(V - V_{\text{сп}, i})^3. \quad (5.3)$$

Положив в (5.3) при $i = 1$ $p = p_{\text{сп}, 2}$, $T = T_{\text{сп}, 2}$, $V = V_{\text{сп}, 2}$, получим три уравнения, связывающие между собой коэффициенты этого разложения [102]: $C_1 = C_2 = C$; $A_1 = A_2 = A$, $D_2 = D_1 + (V_{\text{сп}, 2} - V_{\text{сп}, 1})A$, $B_2 = B_1 + 3C(V_{\text{сп}, 2} - V_{\text{сп}, 1})$ (рис. 12). Если в качестве точки отсчета на спинодали использовать КТ, то (5.3) примет вид:

$$p = p_{\text{сп}} + [D_c + A'(V_{\text{сп}} - V_c)](T_{\text{сп}} - T_c) + A'(T - T_{\text{сп}})(V - V_{\text{сп}}) + 3C(V_{\text{сп}} - V_c)(V - V_{\text{сп}})^2 + C(V - V_{\text{сп}})^3. \quad (5.4)$$

В этом выражении параметры D_c , A' , C , V_c не зависят от конкретного выбора точки отсчета $(T_{сп}, p_{сп}, V_{сп})$. Если $V_{сп,2} \rightarrow V_c$, то (5.4) переходит в разложение для КТ. Важно отметить, что структура коэффициента при $(V - V_{сп})^2$, обеспечивающая возможность корректного перехода к КТ,

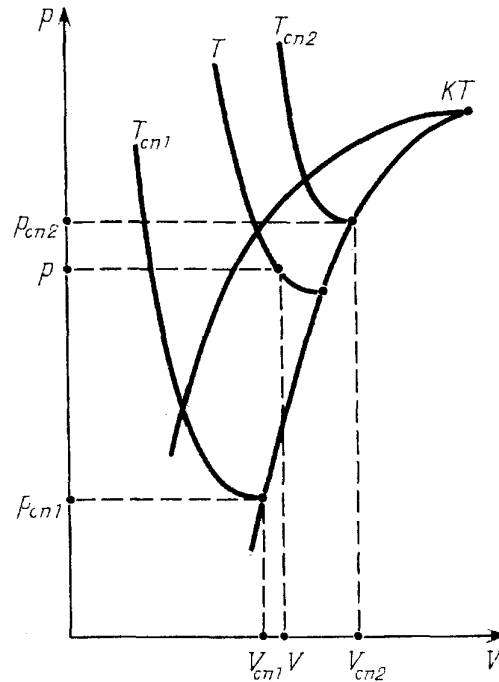


Рис. 12. $p = p(V, T)$ — точка в метастабильной области, $(p_{сп, i}, V_{сп, i}, T_{сп, i})$ — точка отсчета на спинодали ($i = 1, 2$). B — бинадаль, C — спинадаль, $КТ$ — критическая точка, тонкие линии — изотермы

является характерной для тех уравнений состояния, которые соответствуют статистическому приближению ССП. Вид коэффициента B в (5.3) для некоторых эмпирических УС приведен в табл. IV.

Заметим, что так как параметры в (5.4) не зависят от точки отсчета, то их, в принципе, можно определять из экспериментальных $p - V - T$ измерений в области абсолютно устойчивых состояний вблизи КТ.

Таблица IV

Уравнение состояния	Вид коэффициента B
Ван-дер-Ваальс: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	$-\frac{aV_c(V_{сп} - V_c)}{p_{сп}V_{сп}^2(V_{сп} - b)}$
Бертло: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2T}$	$-\frac{aV_c(V_{сп} - V_c)}{p_{сп}V_{сп}^2T_{сп}(V_{сп} - b)}$
Дитеричи: $p = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$	$-\frac{5aV_c(V_{сп} - V_c)}{9V_{сп}^{5/3}p_{сп}(V_{сп} - b)}$
Флори—Хаггинс: (5.18)	$\frac{x_{сп} + x_c - 2x_{сп}x_c}{x_c^2x_{сп}^2N_A(1 - x_{сп})^2}(x_{сп} - x_c)$

Сравнивая между собой уравнения (5.1) и (5.4), получаем

$$h = p - p_{сп} = [D_c + A'(V_{сп} - V_c)](T - T_{сп}). \quad (5.5)$$

При переходе к КТ $h = h' = p - p_c - D_c(T - T_c)$, где $D_c = (\partial p / \partial T)_{V_c}$ (см. [19]).

Из (5.1) легко найти также выражение для энтропии метастабильного вещества:

$$S = S_0 - \frac{1}{2} A \eta_0^2 - DV_{\text{сп}} \eta_0, \quad (5.6)$$

где S_0 — регулярная (не зависящая от η) часть энтропии. Уравнения (5.4) и (5.6) дают описание всей термодинамики метастабильных состояний в приближении ССП.

Для определения области применимости рассмотренного термодинамического описания свойств метастабильных состояний целесообразно рассматривать на фазовой диаграмме линию постоянной изотермической сжимаемости $-V_{\text{сп}}^{-1} (\partial V / \partial p)_T = z^{-1} = \text{const}$.

В теории Орнштейна — Цернике (приближение свободного поля флуктуаций) $z^{-1} \sim R_c^2$ и поэтому величина z может выступать в качестве параметра, характеризующего «расстояние» до спинодали на термодинамической плоскости. Из УС (5.5) при использовании в качестве точки отсчета КТ можно получить выражение для линии постоянной сжимаемости вида $T - T_c = (z/A) - (3C/A) (V - V_c)^2$, или в переменных $(p - V)$

$$p - p_c = \frac{D_c z}{A} + z(V - V_c) - \frac{3CD_c}{A} (V - V_c)^2 - 2C(V - V_c)^3. \quad (5.5')$$

Если z^{-1} больше некоторого критического значения, то становится необходимым учет флуктуационных эффектов при описании свойств метастабильных состояний. Спинодали соответствует условие $z = 0$, поэтому можно, исходя из такого критерия, осуществить разделение метастабильной области на несколько частей в зависимости от того существенны или нет в каждой из них флуктуационные эффекты (см. рис. 5).

5.2. Псевдокритические индексы. По аналогии с теорией критических явлений, где существует понятие критических индексов, в работах [47, 50, 53—55, 103] введена система псевдокритических индексов, т. е. универсальных параметров, характеризующих особенности физических свойств метастабильного вещества вблизи спинодали и зависящих только от размерности системы, типа симметрии гамильтониана и числа компонент параметра порядка. Псевдокритические индексы $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*, \nu^*$ определяются как показатели степеней в следующих соотношениях при предельном подходе ($T < T_c$), к точке спинодали вдоль линии постоянного поля $h' = \text{const} \neq 0$:

$$\begin{aligned} C_{h'} &\sim |\tau|^{-\alpha^*}, \quad \Delta V \sim |\tau|^{\beta^*}, \\ \chi &\sim |\tau|^{-\gamma^*}, \quad R_{\text{сорт}} \sim |\tau|^{-\nu^*}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

где $\tau = (T - T_{\text{сп}})/T_{\text{сп}}$, $C_{h'}$ — теплоемкость при постоянном поле h' . Предельный подход вдоль линии $h = 0$ определяет другую систему псевдокритических индексов, а именно:

$$\begin{aligned} C_{h=0} &\sim |\tau|^{-\alpha^*}, \quad \Delta V \sim |\tau|^{\beta^*}, \\ \chi &\sim |\tau|^{-\gamma^*}, \quad R_{\text{сорт}} \sim |\tau|^{-\nu^*}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

где $C_{h=0}$ — теплоемкость при поле, равном нулю ($h = 0$).

Псевдокритический индекс δ^* определяется одинаковым образом в обеих системах, т. е.

$$\Delta p \sim |\Delta V|^{\delta^*}, \quad T = \text{const}, \quad T < T_c, \quad (5.9)$$

где $\Delta p = |(p - p_{\text{сп}})/p_{\text{сп}}|$, $p_{\text{сп}}$ — давление на спинодали, соответствующее точке, в которой изотерма пересекает спинодаль.

Естественно, что предельный переход от индексов α^* , β^* , γ^* и δ^* к соответствующим критическим индексам происходит в первой системе при $h' \rightarrow 0$, а во второй — при $h \rightarrow h'$, т. е. на КС при $T < T_c$. Переход от δ^* к δ осуществляется при $T_{\text{сп}} \rightarrow T_c$, т. е. на критической изотерме.

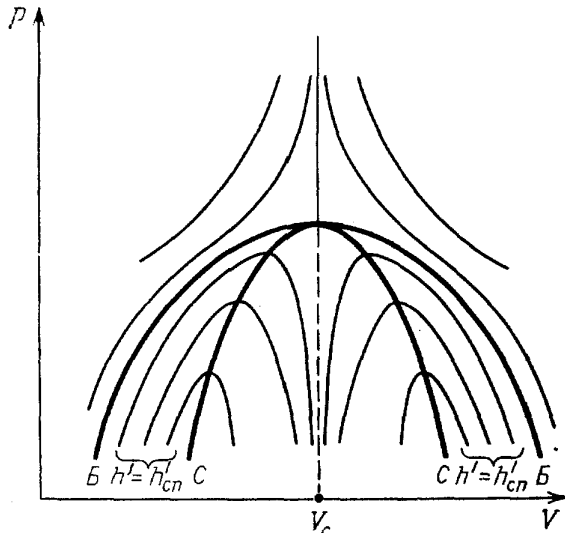


Рис. 13. (p, V) -диаграмма флюида с линиями постоянного поля $h' = h'_{\text{сп}} \neq 0$. Б — бинодаль, С — спинодаль, кривые вне бинодали соответствуют $T > T_c$

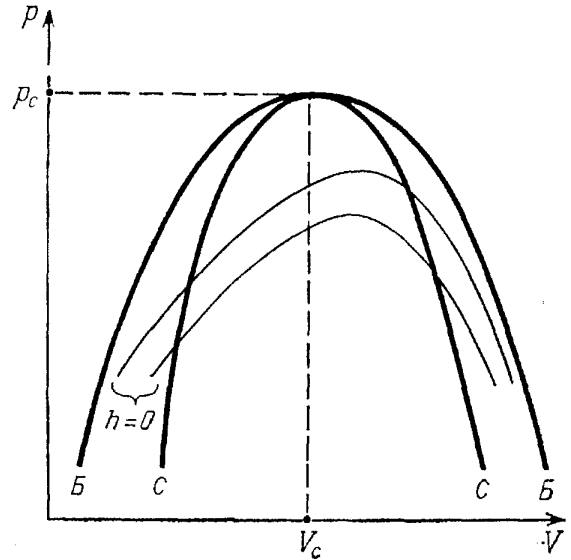


Рис. 14. (p, V) -диаграмма флюида с линиями постоянного поля $h = 0$. Б — бинодаль, С — спинодаль

Поля h' и h связаны между собой соотношением

$$h = h' - h'_s - A (V_{\text{сп}} - V_c) (T - T_{\text{сп}}), \quad (5.10)$$

где h'_s — значение h' на спинодали. Линии постоянного поля h' и $h = 0$ изображены схематически на рис. 13 и 14.

Численные значения псевдокритических индексов в рамках теории ССП определяются путем сравнения термодинамических соотношений вдоль рассматриваемых направлений с (5.7), (5.8) и (5.9). Таким образом, для систем типа метастабильных флюидов можно получить [54, 103] $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 1/2$, $\delta^* = 2$, $\gamma^* = 1/4$. Такие же результаты были получены в [50, 53] для бинарных смесей и в [47] для магнетиков.

Псевдокритические индексы, определенные согласно (5.8), были найдены в [102]: $\alpha^* = 1$, $\beta^* = 1$, $\gamma^* = 1$, $\delta^* = 2$, $\nu^* = 1/2$. Эти значения совпадают с вычисленными в [52] вдоль линии постоянного химического потенциала для переохлажденных метастабильных жидкостей, а также с критическими индексами для перколяционной задачи на решетке Бете [104].

Учет флуктуаций псевдокритического параметра порядка также необходим вблизи спинодали, аналогично тому, как соответствующим образом это делается в теории критических явлений. В ряде экспериментальных работ (см., например, [37, 96, 105]), выполненных на простых жидкостях и бинарных смесях, получены «неклассические» значения псевдокритических индексов. Эксперименты выполнялись вдоль не критических изохор. Оказалось, что $\gamma^* = 1,21$, $\beta^* = 0,34$. Эти результаты указывают

на то, что учет флуктуационных эффектов должен оказаться весьма важным для численных значений псевдокритических индексов. Кроме того, характер сингулярного поведения вещества вдоль критических и некритических изохор оказывается одинаковым. В связи с вышесказанным возникает вопрос о вычислении поправок к значениям псевдокритических индексов, вычисленных в приближении ССП. Область применимости этого приближения можно определить при помощи критерия Гинзбурга. Если число Гинзбурга $Gi \ll |\tau| \ll 1$, то область применимости теории ССП всегда существует. По определению [34]

$$Gi = \frac{\langle \Delta \eta^2 \rangle}{\eta^2} = \frac{\chi}{V \eta^2}, \quad (5.11)$$

где $\langle \Delta \eta^2 \rangle$ — среднеквадратичная флуктуация параметра порядка. Полагая $V \sim R_{\text{cor}}^d$ и учитывая, что в приближении Орнштейна — Цернике $\chi \sim R_{\text{cor}}^2$, получим

$$Gi \sim |\tau|^{(d-6)/4} \quad (5.12)$$

для системы псевдокритических индексов, определенных по (5.7), и

$$Gi \sim |\tau|^{(d-6)/2} \quad (5.13)$$

для системы индексов (5.8). Из (5.12) и (5.13) видно, что при $d > 6$ Gi всегда мало и, следовательно, область применимости теории ССП существует. При $d = 3$ теория ССП (как и для случая КТ) дает адекватное описание метастабильного флюида, если в нем межмолекулярное взаимодействие существенно дальнотействующее. В этом случае, так как $Gi \sim \xi_0^{-6}$, то малость Gi обеспечивается большой величиной амплитуды радиуса корреляции ξ_0 .

Обратимся к рассмотрению флуктуационных эффектов в метастабильном флюиде вблизи спинодали.

Теория спинодальных особенностей теплофизических величин строилась в предположении термодинамической устойчивости метастабильных состояний по отношению к флуктуационному изменению параметра порядка $\delta \eta = \eta - \eta_0$, которое можно рассматривать как внешнее возмущение. В связи с этим, представляется важным рассмотреть вопрос о поведении времени релаксации к равновесному состоянию величины $\delta \eta$ вблизи спинодали.

Отклик метастабильной системы на внешнее возмущение различен в зависимости от характера возмущения и свойств самого метастабильного состояния. Большие возмущения выводят метастабильную систему из состояния локального равновесия, приводя к необратимому процессу расслоения фаз. Однако если внешнее возмущение достаточно мало, метастабильная система может релаксировать обратно к состоянию локального термодинамического равновесия. В этом случае речь идет о релаксации вблизи состояния, характеризующегося относительным минимумом термодинамического потенциала.

В работах [107, 108] рассмотрена релаксация несохраняющегося параметра порядка вблизи спинодали в рамках теории Ландау — Халатникова. Получены выражения для линейного и нелинейного времен релаксации вблизи спинодали. Оказывается, что время линейной релаксации $t_l \sim |\tau|^{-y_l}$, где $y_l = 0,5$, а в нелинейном случае t_{nl} имеет логарифмическую расходимость на спинодали, т. е. $y_{nl} = 0$. Полученные значения y_l и y_{nl} находятся в согласии с известным скейлинговым равенством

$y_l - y_{nl} = \beta^*$. При этом динамический критический индекс $z = 2$ вблизи спинодали, как и для КТ в аналогичном приближении ССП.

Если же параметр порядка является сохраняющейся величиной, то все характерные времена релаксации так же, как и коэффициенты переноса, приобретают одинаковый вид вблизи КТ и вблизи спинодали в случае, если их выразить через R_{cor} . Однако соответствующие зависимости от переменных τ и ΔV будут различными для КТ и спинодали. Сказанное справедливо для оптических и акустических эффектов, связанных с сингулярным поведением радиуса корреляции.

5.3. Особенности метастабильных состояний в бинарных смесях и жидких кристаллах.

5.3.1. Бинарные смеси. Бинарные смеси принадлежат к тому же классу универсальности, что и однокомпонентные жидкости, поэтому для описания термодинамических свойств метастабильных бинарных смесей можно воспользоваться соответствующим изоморфизмом. Для простоты будем считать, что $p = \text{const}$. Тогда разложение термодинамического потенциала вблизи спинодали будет иметь вид (5.1) с тем отличием, что $\eta = x - x_{\text{сп}}$, где x — мольная доля одного из компонентов, а поле $H = \mu^* - \mu_{\text{сп}}^* - (\partial \mu^* / \partial T)_{x, \text{сп}} (T - T_{\text{сп}})$, где $\mu^* = \mu_2 - \mu_1$ — разность химических потенциалов компонентов смеси. К описанию термодинамики метастабильных состояний в бинарных системах можно перейти, если в (5.1) произвести замены: $p \rightarrow \mu^*$, $h \rightarrow H$, $(V - V_{\text{сп}}) / V_{\text{сп}} \rightarrow x - x_{\text{сп}}$.

Важным является случай полимерных смесей. Здесь в приближении Флори — Хаггинса [109] выражение для равновесного термодинамического потенциала Гиббса имеет вид

$$\Phi(x, v) = \frac{x \ln x}{N_A} + \frac{(1-x) \ln (1-x)}{N_B}, \quad (5.14)$$

где N_A и N_B — длины полимерных цепей компонентов A и B , v — параметр Флори — Хаггинса, играющий в этом случае роль температуры. Изоморфизм с бинарными смесями и однокомпонентными жидкостями достигается при заменах: $\tau \rightarrow (v - v_{\text{сп}}) / v_{\text{сп}}$, $\eta_0 \rightarrow x - x_{\text{сп}}$, $H \rightarrow \mu^* - \mu_{\text{сп}}^* - (\partial \mu^* / \partial v)_{x, \text{сп}} (v - v_{\text{сп}})$.

5.3.2. Жидкие кристаллы. При фазовом переходе нематический жидкий кристалл (НЖК) — изотропная жидкость (ИЖ) экспериментально обнаруживаются типичные для фазового перехода I рода особенности, а именно: скачки плотности, энтропии, энтальпии и др. [110]. Вместе с тем, при приближении к температуре просветления экспериментально обнаруживается аномальное возрастание таких величин, как изотермическая сжимаемость, изобарная теплоемкость, постоянная Керра. Эти явления, которые называются предпереходными эффектами, характерны обычно для фазовых переходов II рода. Сочетание в переходе НЖК — ИЖ таких, казалось бы совершенно исключаящих друг друга свойств, можно объяснить близостью температуры перехода T_c к температуре спинодали (T^* или T^{**}) и влиянием спинодалных эффектов на равновесные состояния. Область метастабильных состояний со стороны нематической фазы имеет ширину $T^{**} - T_c \lesssim 0,3$ К, а со стороны изотропной фазы $T^* - T_c \sim 1$ К [111]. По аналогии с теорией критических явлений предпереходные эффекты описываются степенными зависимостями типа $C_p = C_{p, \text{рег}} + C_0 [(T - T^{**}) / T^{**}]^{-\alpha}$ и аналогичными соотношениями для других величин. Однако экспериментально наблюдаемые значения «критических» индексов α , β и т. д. не совпадают ни с одним из известных

наборов значений показателей какого-либо класса универсальности. Более того, они не удовлетворяют скейлинговым тождествам.

Рассмотрение предпереходных явлений, как псевдокритических, было выполнено в [112]. Сравнение теории и эксперимента в этом случае затруднительно, так как эксперименты в жидкокристаллических системах проводятся при $p = \text{const}$, что не соответствует условиям, при которых находятся псевдокритические индексы этой задачи.

Для изобары можно получить, например, $T - T^{**} \sim (V - V^{**})^{z_1}$, где $1 < z_1 < 3$ в зависимости от соотношений между параметрами исходного разложения термодинамического потенциала по степеням величины $\varphi = V - V^{**}$, играющей роль скалярного псевдокритического параметра порядка. Однако показатели типа z не являются универсальными и не представляют собой критических индексов. В «изоморфном» случае, когда $h_0 = p - p_0^* - (\partial p / \partial T)_{V_0^*} (T - T_0^*) = h^* \neq 0$, в рамках приближения ССП $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 1/2$, $\delta^* = 2$, $\nu^* = 1/4$ [112].

Как уже отмечалось, фазовый переход НЖК — ИЖ является переходом первого рода. По этой причине, естественно, для описания его особенностей использовать подходы [113, 114], хорошо апробированные в теории нуклеации. Задача заключается в том, чтобы описать режимы возникновения и роста зародышей нематической (или изотропной) фазы при помощи уравнений типа Зельдовича для ансамбля капель. Экспериментально установленный закон роста во времени радиуса нематических капель при их нуклеации из переохлажденной ИЖ имеет вид $a(t) \sim t^{1/2}$ [113]. Такое поведение известно для других систем с однокомпонентным параметром порядка, в то же время оно отличается от закона Лифшица — Слезова ($a(t) \sim t^{1/3}$), установленного для процессов коалесценции [20, 21].

6. Фрактальные структуры в метастабильной области. На протяжении последнего десятилетия произошло активное проникновение идей фрактальной геометрии [115] почти во все области современной физики [59, 116, 120]. Оказалось, что фрактальная природа присуща очень многим физическим объектам, как в микро- [116—119], так и в макромире, включая и структуры галактик во Вселенной [59, 120]. Сейчас уже ясно, что результатом проникновения фракталов в физику явилось коренное изменение представлений о природе многих явлений таких, например, как турбулентность и хаос, структура неупорядоченных систем, свойства материалов, прочность, природа шаровой молнии [116] и т. д. (более подробно см. [121]).

Связь фракталов с теорией фазовых переходов II рода и теорией перколяции достаточно полно отражена в обзорах [116, 120]. Некоторые математические проблемы, связанные с введением фрактальных (хаусдорфовых) размерностей, рассмотрены в [122]. Свойства привлекающих в последнее время внимание объектов, называемых мультифракталами, обсуждаются в [123].

Природа случайных (или стохастических [124, 125]) фракталов непосредственным образом проявляется и при фазовых переходах I рода у флуктуационных структур зародышей (кластеров) новой фазы, которые образуются в процессе распада метастабильных состояний. Характер протекания фазового перехода существенным образом зависит от того, как эволюционируют зародыши новой фазы в процессе их возникновения и роста, как они взаимодействуют между собой, насколько устойчивыми

(т. е. способными к дальнейшему росту) являются структуры зародышей. Весьма полезным для анализа этого круга вопросов является язык теории особенностей дифференцируемых отображений (теории катастроф [61, 126]).

Рассмотрим основные особенности процесса флуктуационного образования зародышей новой фазы. Для флуктуации числа частиц N метастабильной фазы в объеме V имеем

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} = V^{1/2} \rho (k_B T \chi)^{1/2}, \quad (6.1)$$

где ρ — средняя плотность в метастабильном состоянии. Для образования в результате флуктуации компактного кластера размерности d с плотностью $\rho_1 = \rho_2 - \rho_c \Delta \rho$ ($\Delta \rho$ существенно отлично от нуля; см. рис. 1), необходимо выполнение условия $\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} \sim L^d$, где L — характерный линейный размер флуктуирующего объема образующегося кластера. В нефлуктуационной области (т. е. вблизи бинодали системы) изменение термодинамических переменных $\rho (k_B T \chi)^{1/2}$ не является сингулярным и поэтому

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} \sim L^{d/2}. \quad (6.2)$$

Из (6.2) следует, что из флуктуирующих вблизи бинодали частиц невозможно создание компактного кластера (многообразия) размерности d . На языке теории катастроф можно сказать, что в рассматриваемом случае образующиеся флуктуационно в пространстве $\mathbb{R}^n$ структуры не будут выглядеть локально как «кусоч» этого же пространства или пространства $\mathbb{R}^{d-1}$ (т. е. не будут даже двумерными компактными структурами при $d = 3$). Для того чтобы такие структуры были действительно многообразными (т. е. компактными кластерами, то, как следует из (6.2), они должны иметь размерность $\text{Dim}(M) = d/2$ и коразмерность $\text{Cod}(M)$, равную также $d/2$, так как согласно определению $\text{Cod}(M) = d - \text{Dim}(M)$ [61], где символы $\text{Cod}(M)$, $\text{Dim}(M)$ отвечают соответственно коразмерности рассматриваемого многообразия M и его размерности. Из вышесказанного следует, что среднеквадратичные флуктуации плотности в каком-либо объеме в нефлуктуационной области изменения термодинамических переменных не могут привести даже к возникновению компактной «поверхности» (многообразия размерности $d = 1$) ни при какой размерности объемлющего пространства, кроме $d = 2$. Но даже при $d = 2$ образование такой фрактальной «пены» не приводит к появлению компактного зародыша новой фазы (многообразия с $d = 2$). Поскольку коразмерность характеризует свойства границы между областями объемлющего и вложенного многообразия, то ясно, что в нефлуктуационной области роль поправок, связанных с эффектами образования новой фазы, возрастает с уменьшением размерности объемлющего пространства. При $d > 2$ $\text{Cod}(M) > 1$ и роль флуктуационных поправок пренебрежимо мала во всей метастабильной области.

С приближением к спинодали величина $\chi \rightarrow \infty$, так что ситуация качественно изменяется. Поскольку $\chi \sim R_{\text{cor}}^{2-\eta}$, где η — критический индекс корреляционной функции, а в точке границы устойчивости $R_c \sim L$, то

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} \sim L^{(d+2-\eta)/2} = L^{d-\Delta \rho}, \quad (6.3)$$

где Δ_ρ — масштабная размерность флуктуирующего параметра порядка. Поскольку $\Delta_\rho = \beta/\nu = d - d_f$, то

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} \sim L^{d_f}, \quad (6.4)$$

где d_f — фрактальная размерность образующегося зародыша новой фазы. Соответствующие размерности и коразмерности флуктуационных образований при различных значениях в критической точке представлены в табл. V.

Из данных таблицы V видно, что уже при $d = 4$ появляется в результате флуктуаций фрактальная «пена», так как $\text{Cod}(M) = 1$, при $d = 3$ возникают более компактные структуры, а при $d = 2$ флуктуационные образования уже фактически могут играть роль зародышей новой фазы, так как $15/8 \lesssim 2$. При $d = 4$ роль флуктуаций, ведущих к образованию

Т а б л и ц а V

d	$\text{Dim}(M)$	$\text{Cod}(M)$
2	15/8	1/8
3	17/7	4/7
4	3	1
6	4	2
8	5	3

Т а б л и ц а VI

d	$\text{Dim}(M)$	$\text{Cod}(M)$
3	2,09	0,91
4	2,8	1,2
6	4	2
8	4,67	3,33

новой фазы, несущественна. Если вблизи спинодали (вдали от критической точки) воспользоваться результатами теории самосогласованного поля, то соответствующие размерности и коразмерности флуктуационных образований имеют следующие значения, приведенные в табл. VI.

В данном случае граничная размерность находится между $d = 4$ и $d = 3$. Где-то между этими размерностями появляется фрактальная «пена» с коразмерностью равной единице.

Физический смысл размерностей и коразмерностей флуктуаций удобно проиллюстрировать на примере флуктуаций числа частиц в кубе с ребром L . Если $\text{Dim}(M) = 2$, $\text{Cod}(M) = 1$ при $d = 3$, то в результате флуктуаций в кубе движется одна из граней (или в результате флуктуаций наращивается или пропадает слой частиц с $N \sim L^2$). При $\text{Dim}(M) = 1$, а $\text{Cod}(M) = 2$, в кубе флуктуирует ребро, а при $\text{Dim}(M) = 0$ и $\text{Cod}(M) = 3$ флуктуирует вершина. Интересно отметить, что для образования новой фазы во всей области пространства необходимо, чтобы $\text{Dim}(M) = 3$, а $\text{Cod}(M) = 0$!

Исходя из вышеизложенного, ясно, что понятие коразмерности многообразия играет более важную роль, чем понятие размерности. В некоторых случаях или моделях размерности оказываются бесконечными, бесконечными же оказываются и размерности возникающих флуктуационно многообразий, но коразмерность флуктуационных образований может при этом остаться конечной и все ее полезные свойства сохраняются. Так фундаментальное в теории дифференцируемых отображений (теории катастроф) понятие трансверсальности можно сформулировать на языке коразмерностей. Тогда два подмногообразия в $\mathbb{R}^d$ пересекаются трансверсально в данной точке, если либо $\text{Dim}(M_1 \cap M_2) = \emptyset$, либо

$$\text{Cod}(M_1) + \text{Cod}(M_2) \leq d, \quad \text{Dim}(M_1 \cap M_2) = \text{Dim}(M_1) + \text{Dim}(M_2) - d. \quad (6.5)$$

Согласно теоремам Бертини — Сарда и Тома [126] трансверсальность пересечения двух подмногообразий является устойчивым свойством, сохраняющимся при малых возмущениях. Для двух многообразий, взятых наудачу, бесконечно мала вероятность того, что они пересекаются не-трансверсально. Таким образом, если в системе в результате флуктуаций числа частиц в разных объемах образуются фрактальные многообразия (кластеры), то типичной является такая ситуация, когда они пересекаются трансверсально. Вероятность их нетрансверсального пересечения равна нулю.

В нефлуктуационной области трансверсальность пересечения двух кластеров означает, что если они и пересекаются, то по многообразию, мера множества которого равна нулю, так как $\text{Dim}(M_1 \cap M_2) = (d/2) + (d/2) - d \equiv 0$, т. е. роста новой фазы вследствие слияния образующихся кластеров не происходит. Типичным является в этом случае пересечение двух фрактальных «ежей» в отдельных точках или отсутствие пересечения.

Из табл. V следует, что в критической точке при $d \geq 4$ $\text{Dim}(M_1 \cap M_2) = 2$, что означает невозможность слияния образующихся флуктуационным путем кластеров в компактную структуру. Случай $d = 4$ при этом отвечает ситуации, когда в результате трансверсального пересечения образуются структуры с наименьшей степенью фрактальности. При $d = 3$ образуются кластеры с $3 < d_f < 2$, а трансверсально они пересекаются по многообразию с $\text{Dim}(M_1 \cap M_2) \lesssim 2$. Случай $d = 2$ наиболее интересен, так как $\text{Dim}(M) = 15/8 \lesssim d$, а трансверсальное пересечение происходит по многообразию размерности $14/8 \lesssim d$, т. е. в этом случае вероятнее всего слияние образующихся кластеров, приводящее к росту новой фазы.

Анализ размерностей и коразмерностей образующихся кластеров для окрестности спинодали в случае $d = 3$ показывает, что рост флуктуационных кластеров за счет их слияния менее вероятен, чем в окрестности критической точки (см. табл. VI) [102].

Проведенный анализ размерностей многообразий, возникающих при флуктуации числа частиц в равновесном случае, показывает, что вопрос о критериях флуктуационной устойчивости фазы в метастабильном состоянии не может быть последовательно решен в рамках подхода, использующего гипотезу о флуктуационном зарождении зародышей новой фазы компактной формы. В связи с этим следует отметить результаты машинных экспериментов, согласно которым структура образующихся в метастабильной области кластеров близка к фрактальной.

7. Заключение. Основное внимание в настоящем обзоре было уделено рассмотрению метастабильных состояний в жидких системах, для которых, с одной стороны, уже накоплен достаточный экспериментальный материал, а с другой стороны, имеются существенные теоретические разработки. Поскольку исследования метастабильных состояний в жидкостях ведутся уже давно, то опыт, приобретенный в этой области, может быть с успехом применен и для исследования метастабильных систем иной физической природы, рассмотрение которых выходит за рамки нашего обзора. Среди таких систем назовем прежде всего следующие: бинарные сплавы, сверхпроводники, адсорбированные на поверхности слои, полимерные расплавы, гели, электронно-дырочная жидкость в полупроводниках, химически реагирующие системы. Ссылки на ряд работ, в которых рассматриваются метастабильные состояния в перечисленных выше

системах, содержатся в обзоре [127]. Дополнительно следует отметить, что 80-е годы характеризовались всплеском научной активности в области исследования термодинамики фазовых превращений и метастабильных состояний в ядерном веществе и ранней Вселенной. Фазовый переход в сверхплотном ядерном веществе (переход «адронная материя — кварк-глюонная плазма», происходящий при температуре порядка 200 МэВ) обсуждался недавно в обзоре [118]. Возможная роль метастабильных состояний при эволюции ранней Вселенной, предшествовавшей конфайнменту и первичному нуклеосинтезу (миниинфляция и инфляция на стадии адронизации), рассмотрена в работах [128—133]. Оказывается, что возможное переохлаждение кварк-глюонной плазмы при расширении Вселенной существенным образом определяет сценарий ее адронизации. При этом скорость расширения связана с видом уравнения состояния в метастабильной области, а глубина вторжения определяется критерием, аналогичным критерию Гинзбурга, рассмотренному в обзоре.

В данный обзор не включен также ряд интересных проблем, которые пока еще недостаточно изучены. Так не исключено, что при образовании зародыша новой фазы в метастабильном состоянии структура границы раздела фаз и ее состав (в случае растворов) существенно отличаются от равновесного случая. Такое отличие, естественно, приведет к изменению коэффициента поверхностного натяжения и уточнению критериев глубины вторжения в метастабильную область. Заслуживают специального рассмотрения вопросы гидродинамики метастабильных жидкостей. По-видимому, вблизи спинодали гидродинамические уравнения должны быть нелокальными и учитывать эффекты памяти в кинетических коэффициентах и восприимчивостях. Однако в литературе мало данных по вязкости, теплопроводности, коэффициентам диффузии перегретых жидкостей. Такая ситуация не дает возможности для полноценного использования при изучении метастабильных состояний традиционных методов светорассеяния, акустической релаксации, рассеяния медленных нейтронов, которые успешно применяются для исследования особенностей поведения вещества вблизи критической точки. Все эти задачи требуют своего решения в ближайшем будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Kelt G. S.* // *Am. J. Phys.* 1983. V. 51. P. 1038.
2. *Хвольсон О. Д.* Курс физики, Т. 3.— Берлин, 1923.
3. *Wisner K. L.* // *J. Phys. Chem.* 1922. V. 26. P. 301.
4. *Wilson C. T. R.* // *Phil. Trans. Ser. A.* 1897. V. 189. P. 265.
5. *Вильсон Дж.* Камера Вильсона / Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1954.
6. *Scharrer L.* // *Ann. Phys.* 1939. Bd 35. S. 619.
7. *Hagen D. E., Kassner J. L., Jr., Miller R. C.* // *J. Atmos. Sci.* 1982. V. 39. P. 1115.
8. *Скрипов В. П.* Метастабильная жидкость.— М.: Наука, 1972.
9. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии / В. П. Скрипов, Е. Н. Сеницын, П. А. Павлов и др.— М.: Атомиздат, 1980.
10. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы / Пер. с англ.— М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
- [11] *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы / Пер. с нем.— М.: Наука, 1986.
12. *Becker R., Doring W.* // *Ann. Phys.* 1935. Bd. 24. S. 712.
13. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей.— Л.: Наука, 1975.
14. *Зельдович Я. Б.* // *ЖЭТФ.* 1942. Т. 12. С. 525.
15. *Guntton J. D., San Miguel M., Sahni P. S.* // *Phase Transitions and Critical Phenomena* / Eds. G. Domb, J. L. Lebowitz.— London; New York: Academic Press, 1983.— P. 267.
16. *Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики.— М.: ОНТИ, 1936.
17. *Maxwell J. C.* *Scientific Papers* / Ed. W. D. Niven.— New York: Dover, 1965.
18. *Bragg W. L., Williams E. J.* // *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* 1934. V. 145. P. 699.

19. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
20. Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479.
- [21]. Lifshitz J. M., Slyozov V. V. // J. Phys. and Chem. Sol. 1961. V. 19. P. 35.
22. Куни Ф. М. Препринт ИТФ АН УССР ИТФ-83-79Р.— Киев, 1983.
23. Куни Ф. М. // Коллоид, ж. 1985. Т. 47. С. 39, 284, 498.
24. Гринин А. П., Куни Ф. М., Шекин А. К. // ТМФ. 1982. Т. 52. С. 127.
25. Penrose O., Lebowitz J. L. // Fluctuation Phenomena / Eds. E. W. Montroll, J. L. Lebowitz.— Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland, 1979,— P. 350.
26. Sewell G. L. // Phys. Rept. 1980. V. 57. P. 307.
27. Davies E. B. // J. Statist. Phys. 1982. V. 27. P. 657.
28. Application of the Monte Carlo Method in Statistical Physics/ Ed. K. Binder,— Berlin; Heidelberg; New York; Springer-Verlag, 1984.
29. Binder K. // J. Comput. Phys. 1985. V. 59. P. 1
30. Abraham F. F. // Adv. Phys. 1986. V. 35. P. 1.
- [31]. Heermann D. W., Coniglio A., Klein W., Stauffer D. // J. Statist. Phys. 1984. V. 36. P. 447.
32. Penrose O., Lebowitz J. L., Marro J., Kalos M., Tobochnik J. // Ibidem. V. 34. P. 399.
33. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение. — М.: Мир, 1975.
34. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
35. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.— М.: Наука, 1987.
36. Могель Х.-Й., Чалый А. В. // Изв. вузов. Сер. «Физика». 1975. Т. 18. С. 146.
37. Chu B., Schones F. J., Fisher M. E. // Phys. Rev. 1969. V. 185. P. 219.
38. Бенедек Дж. // УФН. 1972. Т. 106. С. 481.
39. Паташинский А. З., Якуб Е. С. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 3630.
40. Kojima J., Kuwahara N., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 333.
- [41]. Sorensen C. M., Semon M. D. // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. P. 340.
42. Абдулагатов И. М., Алибеков Б. Г. // ТВТ. 1984. Т. 22. С. 612.
43. Могель Х.-Й., Чалый А. В. // Физика жидкого состояния. 1977. Вып. 5. С. 38.
44. Рыков В. А. // ЖФХ. 1985. Т. 59. С. 2607.
45. Скрипов В. П. // Теплофизические исследование перегретых жидкостей.—Свердловск. 1981. С. 3.
46. Osman J., Sorensen C. M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 340.
47. Compagner A. // Physica. 1974. V. 72. P. 115.
48. Скрипов В. И., Скрипов А. В. // УФН. 1979. Т. 128. С. 193.
49. Saito Y. // Progr. Theor. Phys. 1978. V. 59. P. 375.
50. Ikeda H. // Ibidem. 1979. V. 61. P. 1023.
- [51]. Gunton J. D., Yalabik M. // Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 18. P. 6199.
52. Klein W., Brown A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6960.
53. Binder K. // Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 29. P. 341.
54. Бойко В. Г., Могель Х.-Й., Чалый А. В. // Укр. физ. ж. 1986. Т. 31. С. 137.
55. Boyko V. G., Chaly A. V., Moegel H.-J. Preprint Inst. Theor. Phys. ITP-84-119E.— Kiev, 1984.
56. Harada Y. // Bussei Kenkyu. 1981. V. 37. P. 112.
57. Heermann D. W., Klein W., Stauffer D. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 49. P. 1262.
58. Unger C., Klein W. // Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 29. P. 2698.
59. Фракталы в физике / Пер. с англ.— М.: Мир, 1988.
60. Бойко В. Г., Сысоев В. М., Чалый А. В. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 872.
- [61]. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения / Пер. с англ.— М.: Мир, 1980.
62. Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по теплофизике метастабильных жидкостей.— Свердловск, 1985.
63. Метастабильные фазовые состояния — теплофизические свойства и кинетика релаксации: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. Т. 1, 2.— Свердловск, 1989.
64. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика.— М.: Наука, 1971.
65. Андреев А. Ф. // ЖЭТФ. 1963. Т. 45. С. 2064.
66. Sahn J. W., Hilliard J. E. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 688.
67. Каган Ю. М. // ЖФХ. 1960. Т. 34. С. 92.
68. Дерягин Б. В., Прохоров А. В., Туницкий Н. Н. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 1831.
69. Бойко В. Г., Сысоев В. М., Чалый А. В. Препринт ИТФ АН УССР ИТФ-88-155Р.— Киев, 1989.

70. Биндер К. Кинетика расслоения фаз//Синергетика: Сб. статей/Пер. с англ. под ред. Б. Б. Кадомцева.— М.: Мир, 1984,— С. 64.
- [71] Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности.— М.: Мир, 1986.
72. Van Leeuwen J. M. J., Sengers J. V. // Physica. Ser. A. 1985. V. 132. P. 207
73. Guggenheim E. A. // J. Ghem. Phys. 1945. V. 13. P. 253.
74. Penrose O., Lebowitz J. L. // J. Statist. Phys. 1971. V. 3. P. 211.
75. Van Hove L. // Physica. 1949. V. 15. P. 951.
76. Рюэль К. Статистическая механика.— М.: Мир, 1971.
77. Cappelaccia D., Cassandra M., Oliveiri E. // Commun. Math. Phys. 1974. V. 39 P. 185.
78. Roepstorff G., Schulman L. S. // J. Statist. Phys. 1984. V. 34. P. 35.
79. Achilles M., Bendisch J., von Trotha H. // Ibidem. 1987. V. 47. P. 257.
80. Binder K. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 783.
- [81] Байдаков В. Г. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ/ ТФЦ,— М.: ИВТАН СССР, 1985.— № 3 (53). С. 3.
82. Байдаков В. Г. // Ibidem.— 1987. № 3 (65). С. 3.
83. Ермаков Г. В. Термодинамические свойства и кинетика распада метастабильных фаз в системе жидкость — пар и нормальный металл — сверхпроводник.— Диссертация докт. физ.-мат. наук.— Свердловск: УПИ, 1989.
84. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов.— М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948.
85. Карш Ф. // Адронная материя в экстремальных условиях.— Киев: Наукова думка, 1986.— С. 129.
86. Сысоев В. М. // Укр. физ. ж. 1980. Т. 25. С. 123.
87. Сысоев В. М. // Ibidem. С. 953.
88. Сысоев В. М. // ТМФ. 1983. Т. 55. С. 305.
89. Анисимов М. А., Берестов А. Т., Векслер Л.С. и др. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66 С. 742.
90. Ho J., Lister J. D. // Phys. Rev. Ser. B. 1970. V. 26. P. 4523.
- [91]. Берестов А. Т., Киселёв С. Б. // ТВТ. 1979. Т. 17. С. 1202.
92. Anisimov M. A., Kiselev S. B., Kostukova I. G., Rabinovich V.A. // Intern. J. Thermophys. 1985. V. 6. P. 465.
93. Мартынец В. Г., Матизен Э. В., Сартаков А. Г. // Физ. низких темпер. 1984. Т. 10. С. 503.
94. Estler W. T., Hocken R., Charlton T., Wilcox L. R. // Phys. Rev. Ser. A. 1975. V. 12. P. 2118.
95. Рабинович В. А., Шелудяк Ю. Е., Роговин М. Д. // ТВТ. 1986. Т. 24. С. 413.
96. Абдулагатов И. М., Алибеков Б. Г. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ / ТФЦ.— М.: ИВТАН СССР, 1988.— № 2 (70). С. 3.
97. Киселёв С. Б. // Ibidem.— 1989. № 2 (76). С. 1.
98. Безверхий П. П., Мартынец В. Г., Матизен Э. В. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 946.
99. Могель Х.-Й., Чалый А. В. // Изв. вузов. СССР, Сер. «Физика». 1981. Вып. 3. С. 73.
100. Сысоев В.М., Чалый А. В., Шиманский Ю. И. // Тезисы основных докладов VII Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ.— Ташкент: Фан, 1982.— С. 117.
- [101] Dee G., Gunton J. D., Kawasaki K. // J. Statist. Phys. 1981. V. 24. P. 87.
102. Mogel H.-J. Dissertation Dr. Sci. Nat.— Halle: Martin-Luther Universitat, 1988.
103. Бойко В. Г., Могель Х.-Й., Чалый А. В. // Укр. физ. ж. 1986. Т. 31. С. 291.
104. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory.— London; Philadelphia: Taylor and Francis 1985.
105. Абдулагатов И. М., Алибеков Б. Г., Абдурахманов И. М. // ЖФХ. 1987. Т. 61. С. 1786.
106. Mogel H.-J., Chalyj A. V. Preprint Inst. Theor. Phys. ITP-86-96E.— Kiev, 1986.
107. Boyko V. G., Chalyj A. V., Mogel H.-J. // Wiss. Zs. Univ. Halle. Mat.—nat. R. 1986. Bd 35. S. 135.
108. Бойко В. Г., Могель Х.-Й., Чалый А. В. // Физ. жидкого состояния. 1987. Вып. 15. С. 52.
109. Flory P. Principles of Polymer Chemistry.— Ithaca: Cornell Univ., 1971.
110. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.
- [111] Де Жен П. Физика жидких кристаллов / Пер. с англ.— М.: Мир, 1977.
112. Mogel H.-J. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1988. V. 159. P. 65.
113. Chowdhury D., Bhattacharjee J. K. // Sol. State Commun. 1988. V. 67. P. 697.
114. Oranthe H., Strohmusch F. // J Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1388.
115. Mandelbrot B. B. The Fractal Geometry of Nature.— San Francisco: Freeman, 1982.

- 116. Смирнов Б. М. // УФН. 1986. Т. 150. С. 177.
- 117. Зельдович Я. Б., Соколов Д. Д. // УФН. 1985. Т. 146. С. 492.
- 118. Чернавская О. Д., Чернавский Д. С. // УФН. 1988. Т. 154. С. 497.
- 119. Дремин И. М. // УФН. 1987. Т. 152. С. 531.
- 120. Соколов И. М. // УФН. 1986. Т. 150. С. 221.
- [121] Смирнов Б. М. Проблема шаровой молнии.— М.: Наука, 1988.
- 122. Лесин Я. Б. // УМН. 1988. Т. 43. С. 95.
- 123. Tel T. // Zs. Naturforsch. 1988. Bd 43a. S. 1154.
- 124. Family F. // J. Statist. Phys. 1984. V. 36. P. 420.
- 125. Family F., Meakin P. // Phys. Rev. Ser. A. 1989. V. 40. P. 3836.
- 126. Арнольд В. И., Варченко А. Н., Гусейн-Заде С. М. Особенности дифференцируемых отображений.— М.: Наука, 1982.
- 127. Gunton J. D., Droz M. // Lect. Not. Phys. 1983. V. 183. P. 1.
- 128. Бойко В. Г., Енковский Л. Л., Сысоев В. М. // ЯФ. 1989. Т. 50. С. 1747.
- 129. Boyko V. G., Jenkovszky L. L., Kampfer B., Sysoev V. M. // Astron. Nachr. 1990. Bd 311. S. 265.
- 130. Boyko V. G., Jenkovszky L. L., Sysoev V. M. // Zs. Phys. Kl. C. 1990. Bd. 45. S. 607.
- [131] Бойко В. Г., Енковский Л. Л., Кэмпфер Б., Сысоев В. М. // ЯФ. 1990. Т. 51. С. 1134.
- 132. Jenkovszky L. L., Kampfer B., Sysoev V. M. Preprint Inst. Theor. Phys. ITP-90-2E.— Kiev, 1990.
- 133. Jenkovszky L. L., Kämpfer B., Sysoev V. M. // Zs. Phys. Kl. C. 1990. Bd. 48. S. 147.