Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. Л. Климонтович, Фазовый переход газ–жидкость. Модель Ван-дер-Ваальса, *ТМФ*, 1998, том 115, номер 3, 437–458

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf885>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.224.60.19

26 апреля 2023 г., 04:37:08

© 1998 г.

Ю. Л. Климонтович*

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ГАЗ-ЖИДКОСТЬ. МОДЕЛЬ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА¹⁾

На примере модели Ван-дер-Ваальса излагается кинетическая теория критических явлений. Развиваемый подход существенно отличается от традиционного феноменологического подхода, основанного на гипотезе масштабной инвариантности и методе ренормгруппы. Путем анализа кинетического уравнения удастся провести расчет динамических и флуктуационных характеристик и на этой основе объяснить ряд экспериментальных данных. Динамические процессы исследуются с помощью самосогласованных уравнений для первого и второго моментов функции распределения. Для описания флуктуационных процессов используются соответствующие уравнения Ланжевена. Интенсивности источников определяются структурой диссипативных членов в кинетическом уравнении. Анализ экспериментальных данных для температурной зависимости теплоемкости и для спектров молекулярного рассеяния подтверждает выводы кинетической теории.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Модель Ван-дер-Ваальса. Развиваемая здесь кинетическая теория базируется на феноменологическом уравнении Ван-дер-Ваальса (ВдВ)

$$p = \frac{nk_B T}{1 - nb} - an^2. \quad (1)$$

Оно содержит две постоянные a и b , которые характеризуют роль притяжения и отталкивания при взаимодействии молекул [1–10].

Рассмотрим серию изотерм. Выделим ту из них, на которой при некотором значении T_c возникает точка перегиба:

$$\frac{\partial p(n, T)}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial^2 p(n, T)}{\partial n^2} = 0. \quad (2)$$

¹⁾Статья публикуется в дискуссионном порядке. *Редколлегия*

*Физический факультет Московского государственного университета, Москва, Россия

Точка (n_c, p_c, T_c) , определяемая уравнениями (1), (2) называется *критической точкой*. Критические значения величин n, p, T связаны с постоянными a, b соотношениями

$$n_c = \frac{1}{3b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}. \quad (3)$$

В безразмерных переменных

$$p' = \frac{p}{p_c}, \quad n' = \frac{n}{n_c}, \quad T' = \frac{T}{T_c}$$

уравнение ВдВ принимает вид

$$p' = \frac{8n'T'}{3 - n'} - 3(n')^2.$$

В случае температур ниже T_c при некотором значении n_G появляются капли жидкости с плотностью $n_L > n_G$. Сосуществование газа и жидкости имеет место для значений плотности $n_L > n > n_G$. В этой области давление и “ширина” участка $n_L - n_G$ зависят только от температуры. Этот участок сужается по мере увеличения температуры. В критической точке последние капли жидкости исчезают.

На изотерме ВдВ вместо горизонтального участка, отвечающего области сосуществования двух фаз, имеется участок немонотонной зависимости давления от плотности числа частиц. Левый восходящий участок соответствует области *перегретого пара*, а правый – *переохлажденной жидкости*. На падающем участке изотермическая сжимаемость

$$\chi_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T$$

отрицательна. Такие состояния неустойчивы и физически не могут быть реализованы.

При приближении к критической точке изотермическая сжимаемость стремится к бесконечности. Для достижения согласия с экспериментом необходимо статистическое описание, которое позволяет учесть флуктуации термодинамических величин. Это и является основной задачей данной работы.

1.2. “Ван-дер-ваальсов предел”. Задача ВдВ входит в список точно решаемых задач статистической теории [8]. В наиболее общем виде эта задача решена в работе Лебовитца и Пенроуза [11]. При этом используется ВдВ-предел. Это означает, что притяжение задается потенциалом Каца, который отвечает бесконечному радиусу притяжения при бесконечно малом взаимодействии. Для одномерной модели потенциал Каца имеет вид

$$V(x) = \gamma \exp(-\gamma|x|), \quad \gamma \rightarrow 0.$$

ВдВ-предел осуществляется после термодинамического предельного перехода.

При расчете объем системы разбивается на ячейки. Они много меньше радиуса притяжения γ^{-1} и много больше радиуса r_0 твердой сердцевины. Используется следующая последовательность предельных переходов: термодинамический предел, ВдВ-предел, стремление размера ячейки к бесконечности.

Потенциал Каца не является реалистичным. Однако доказательство существования фазового перехода даже для столь грубой модели дает основание включить задачу Лебовитца–Пенроуза–Каца (ЛПК) в весьма короткий список точно решаемых задач статистической механики.

Между тем выбранные математические условия не всегда отвечают физической картине рассматриваемых явлений. Для системы ВдВ это проявляется в следующем.

В теории ЛПК переход фактически производится от системы частиц к сплошной среде. При этом, однако, отсутствует конструктивное определение понятия “точка” сплошной среды. Деление системы на ячейки, размер которых не зависит от объема системы, является произвольным. Существенно также и следующее. В теории ЛПК речь идет о фазовом переходе первого рода. Из рассмотрения выпадает вся критическая область, в которой фазовый переход близок к фазовому переходу второго рода.

Излагаемая ниже теория в противоположность теории ЛПК развивается на феноменологической основе и на “физическом уровне строгости”. Решение столь сложных проблем на уровне “математической строгости” в настоящее время невозможно.

1.3. Критическая область. Предельный переход $T \rightarrow T_c$. В теории ЛПК критическая температура не определяется и из рассмотрения исключается предельный переход $T \rightarrow T_c$. В развиваемой здесь кинетической теории все характеристики являются конечными и в самой критической точке. Наличие “бесконечностей” в современной флуктуационной теории есть следствие принятой последовательности предельных переходов. Первым проводится термодинамический предельный переход. Будем называть его “глобальным”. Он осуществляется до предельного перехода $T \rightarrow T_c$. Такая процедура с физической точки зрения не является оправданной по двум взаимосвязанным причинам.

Во-первых, на заключительном этапе релаксации к равновесному состоянию процесс описывается диффузионными уравнениями. Соответствующее время релаксации в термодинамическом пределе равно бесконечности. Тем самым равновесное состояние, наличие которого предполагается в теории фазовых переходов, становится фактически недостижимым.

Во-вторых, используется модель сплошной среды. На диффузионном этапе релаксации физически бесконечно малый масштаб, определяющий размер “точки”, растет с увеличением размера системы [9, 10]. В термодинамическом пределе он становится бесконечным. По этой причине относительные флуктуации равны нулю даже на масштабах “точки”. Это делает невозможным описание физических явлений в критической области, существование которых определяется именно флуктуациями.

Развиваемая ниже теория фазовых переходов основана на модели сплошной среды. При этом наряду с основным масштабом L системы в области сосуществования фаз (в полидоменном состоянии системы) имеется еще характерная длина – размер L_d домена или кластера.

Минимальный объем домена в термодинамике не может быть меньше размера “точки” сплошной среды. Соответствующий “локальный предельный переход” означает, что физически бесконечно малый объем V_{ph} хотя и мал, все же настолько велик, что число частиц в нем N_{ph} много больше единицы. По этой причине средняя плотность числа частиц в “точке” сплошной среды $n = N_{ph}/V_{ph}$ “почти постоянна”, т.е. относительные флуктуации порядка $1/\sqrt{N_{ph}} \ll 1$.

Ниже предполагается следующая последовательность двух предельных переходов:

1. Предельный переход $T \rightarrow T_c$.
2. Локальный предельный переход. При этом в зависимости от близости к критической точке можно выделить три температурных интервала [9]:
 - а) критическая точка и ее ближайшая окрестность; в этой области степенные аппроксимации по относительной температуре $(T - T_c)/T_c$ не являются эффективными;
 - б) флуктуационная область; индексы степенных зависимостей от разности температур $(T - T_c)/T_c$ отличаются от соответствующих индексов теории Ландау;
 - в) область применимости самосогласованного приближения, отвечающего теории Ландау [1–9].

1.4. Критические индексы. Гипотеза масштабной инвариантности. Напомним, что согласно флуктуационной теории фазовых переходов [1–9] в критической области, но при $T \neq T_c$, температурные зависимости параметра порядка η , изотермической сжимаемости χ_T и радиуса корреляции r_c представляются в виде

$$\eta \propto |\tau|^\beta, \quad \chi_T = |\tau|^{-\gamma}, \quad r_c = |\tau|^{-\nu},$$

где

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}.$$

Показатели степени (критические индексы) в общем случае не совпадают с соответствующими индексами теории Ландау

$$\beta_L = \frac{1}{2}, \quad \gamma_L = 1, \quad \nu_L = \frac{1}{2}.$$

Вводится восемь критических индексов. Между ними имеются пять общих соотношений. Шестое соотношение устанавливается на основе гипотезы масштабной инвариантности Каданова–Паташинского–Покровского

$$\nu d = 2 - \alpha \quad \text{или} \quad \nu d = \gamma + 2\beta, \quad (4)$$

здесь d – размерность пространства.

Для расчета индексов в работах Вильсона и Фишера был развит приближенный метод “ ϵ -разложения”. Расчеты показали, что значения двух индексов из восьми значительно меньше единицы. Это дает основание рассмотреть более грубую картину, когда “*малые индексы*” α и ξ считаются равными нулю. Остальные шесть индексов можно определить на основе пяти термодинамических соотношений и равенства (4). В этом приближении три “температурных” индекса β, γ, ν для трехмерной системы имеют значения

$$\beta = \frac{1}{3}, \quad \gamma = \frac{4}{3}, \quad \nu = \frac{2}{3}.$$

Они существенно отличаются от индексов теории Ландау.

1.5. Предельный переход $T \rightarrow T_c$. В книге [9, разд. 8, гл. 21] вопрос о масштабной инвариантности был рассмотрен с иной точки зрения. Именно, были введены три физических условия.

1. Первое условие в [9] сводилось к требованию

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{r_c^3}{V} = \text{const}.$$

В трехмерном случае из него следует значение одного из критических индексов $\nu = 2/3$, что соответствует условию масштабной инвариантности (4) при $\alpha = 0$ и $d = 3$.

Данный индекс может быть найден и при соответствующем требовании для наименьших масштабов сплошной среды

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{r_c^{*3}}{V_{ph}} = \text{const}.$$

Это условие означает, что его левая часть при пренебрежении флуктуациями не зависит от значений V_{ph} , N_{ph} и остается неизменной, но теперь уже в “локальном термодинамическом пределе”.

2. Связь радиуса корреляции и изотермической сжимаемости в приближении, когда “малые индексы” равны нулю, сохраняется и для перенормированных величин

$$r_c = \sqrt{D\chi}.$$

В результате получаем соотношение между индексами

$$2\nu = \gamma.$$

3. В теории Ландау роль флуктуаций оценивается параметром Гинзбурга – отношением пространственного коррелятора при $r = r_c$ к квадрату параметра порядка. При

приближении к критической точке параметр Гинзбурга растет и теория Ландау перестает быть применимой. Таким образом, в критической области необходима перенормировка не только “критических индексов”, но и параметра Гинзбурга. Это и позволяет найти значение $\beta = 1/3$.

В развиваемой ниже кинетической теории параметр Гинзбурга заменяется корреляционным параметром $K(T)$, который удовлетворяет условию

$$\lim_{T \rightarrow T_c} K(T) = \text{const}.$$

Расчет показывает, что корреляционный параметр не только конечен в критической точке, но и заметно меньше единицы. Это обеспечивает эффективность рассматриваемых ниже термодинамической и кинетической теорий при всех температурах.

Однако распространено мнение, что в самой критической точке и ближайшей ее окрестности термодинамика нарушается. Это мнение основывается в значительной мере на теореме Ли–Янга. Теорема Ли–Янга имеет важное значение, поскольку указывает на “нестандартное” поведение термодинамических функций вблизи критической точки. В реальных термодинамических системах все перечисленные функции конечны и в самой критической точке.

Появление бесконечностей в традиционной теории фазовых переходов есть следствие выбора определенной последовательности фазовых переходов, когда термодинамический предельный переход предшествует переходу $T \rightarrow T_c$.

2. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ ВДВ

2.1. Функция распределения. Корреляторы флуктуаций плотности.

Предположим, что рассматриваемая система находится под поршнем в вертикально расположенном цилиндре. Поршень может перемещаться без трения. Наружное давление на поршень считаем внешним параметром. Тогда в качестве характерного термодинамического параметра следует взять потенциал Гиббса $\Phi(p, T)$. Его дифференциал

$$d\Phi = -SdT + VdP.$$

Энтропия и объем выражаются через термодинамический потенциал. В качестве внутреннего параметра принимаем плотность числа атомов n . Общее число частиц N считаем заданным. Соответствующая функция распределения $f(n, R, t)$ в общем случае определяется следующим образом.

Пусть

$$f_N(r_1, \dots, r_N, t)$$

– N -частичная функция распределения координат всех частиц системы в момент времени t . Используем микроскопическую фазовую плотность в точке пространства R . Она определяется выражением

$$n^m(R, t) = \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(R - r_i(t)).$$

Введем соответствующую одноточечную функцию распределения [6]

$$f(n, R, t) = \int \delta\left(n - \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(R - r_i)\right) f_N(r_1, \dots, r_N, t) dr_1 \dots dr_N.$$

С помощью этого распределения находим, в частности, локальную среднюю плотность

$$n(R, t) = \int n' f(n', R, t) dn' = \left\langle \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(R - r_i) \right\rangle = n f_1(R, t).$$

Скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение с помощью функции $f_N(r_1, \dots, r_N, t)$. Аналогичным образом можно ввести и более сложные функции распределения, например

$$\begin{aligned} \langle n^m(R, t) n^m(R', t) \rangle &= \left\langle \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(R - r_i) \sum_{1 \leq j \leq N} \delta(R' - r_j) \right\rangle = \\ &= n \delta(R - R') f_1(R, t) + \frac{N(N-1)}{V^2} f_2(R, R', t). \end{aligned}$$

Отсюда следует известное соотношение между коррелятором флуктуаций плотности и двухчастичной корреляционной функцией

$$\begin{aligned} \langle \delta n(R, t) \delta n(R', t) \rangle &= \frac{N(N-1)}{V^2} f_2(R, R', t) + \\ &+ \frac{N}{V} \left(\delta(R - R') f_1(R, t) \frac{1}{V} f_1(R, t) f_1(R', t) \right). \end{aligned}$$

В термодинамическом пределе последнее выражение упрощается:

$$\langle \delta n(R, t) \delta n(R', t) \rangle = n((R - R') f_1(R, t) + n f_2(R, R', t)).$$

Для равновесного состояния при отсутствии внешнего поля, например поля тяжести, имеем

$$f_1(R, t) = 1 \quad \text{и} \quad f_2(R, R', t) = g_2(|R - R'|),$$

и выражение для коррелятора флуктуаций плотности принимает вид

$$\langle \delta n(R, t) \delta n(R', t) \rangle = n(\delta(R - R') + n g_2(|R - R'|)).$$

2.2. Учет структуры сплошной среды. Введем [9, 10] обозначение для физически бесконечно малого объема $V_{\text{ph}} \sim l_{\text{ph}}^3$, который определяет размер “точки” сплошной среды.

При приближении к критической точке радиус корреляции увеличивается и начинают играть роль коллективные процессы. При этом, однако, в рамках модели сплошной среды радиус корреляции остается меньше или порядка размера “точки”. В противном случае нарушается, в частности, определение коэффициента изотермической сжимаемости системы ВдВ. Таким образом, вблизи критической точки

$$r_0 \ll r_c \leq l_{\text{ph}}. \quad (5)$$

Связь флуктуаций числа частиц в объеме V_{ph} с корреляционной функцией $g_2(|R - R'|)$ определяется соотношением

$$\langle (\delta N_{V_{\text{ph}}}(t))^2 \rangle = N_{V_{\text{ph}}} \left(1 + 4\pi n \int_0^\infty g_2(r) r^2 dr \right). \quad (6)$$

При определении верхнего предела интегрирования принято во внимание правое условие (5). Величину $N_{V_{\text{ph}}}$ определим ниже.

Используем известное из статистической физики (см., например, [3, с. 154]) соотношение между дисперсией флуктуаций числа частиц $\langle (\delta N_{V_{\text{ph}}}(t))^2 \rangle$ и коэффициентом изотермической сжимаемости

$$\langle (\delta N_{V_{\text{ph}}}(t))^2 \rangle = N_{V_{\text{ph}}} n k_B T \chi_T. \quad (7)$$

Соотношения (6), (7) позволяют установить, что

$$\frac{\langle (\delta N_{V_{\text{ph}}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{\text{ph}}}} = n k_B T \chi_T = \left(1 + 4\pi n \int_0^\infty g_2(r) r^2 dr \right), \quad (8)$$

где все члены не зависят от выбора физически бесконечно малого объема.

2.3. Эффективная функция Гамильтона. В работе [12], посвященной теории фазовых переходов в сегнетоэлектриках, при описании равновесного состояния были введены две различные функции распределения.

Первая – функция распределения Ландау. В ней в экспоненте стоит фактор N . Это означает, что термодинамические функции сглажены по всему объему системы. По этой причине их относительные флуктуации имеют порядок $1/N$, т.е. пренебрежимо малы. Функция распределения Ландау есть

$$f_\Lambda(n) = \frac{\exp \left(-N \frac{h_{\text{eff}}(n, p, T)}{k_B T} \right)}{\int \exp \left(-N \frac{h_{\text{eff}}(n', p, T)}{k_B T} \right) dn'}.$$

Вторая функция распределения – распределение Больцмана. В ней, как и в распределении Максвелла по скоростям, в экспоненте фактор N отсутствует и малость относительных флуктуаций определяется лишь внутренним параметром системы. Эта функция имеет вид

$$f_B(n) = \frac{\exp\left(-\frac{h_{\text{eff}}(n, p, T)}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{h_{\text{eff}}(n', p, T)}{k_B T}\right) dn'}.$$

Имеется еще и “промежуточная” возможность использовать функцию $f_{V_{\text{ph}}}(n)$ – “сглаженное распределение Больцмана”:

$$f_{V_{\text{ph}}}(n) = \frac{\exp\left(-N_{V_{\text{ph}}} \frac{h_{\text{eff}}(n, p, T)}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-N_{V_{\text{ph}}} \frac{h_{\text{eff}}(n', p, T)}{k_B T}\right) dn'}, \quad N_{V_{\text{ph}}} = n_{V_{\text{ph}}} V_{\text{ph}}.$$

Сглаживание по “точке” сплошной среды учитывается фактором $N_{V_{\text{ph}}}$ в экспоненте этого выражения.

Во всех трех случаях для системы ВдВ эффективная функция Гамильтона в расчете на одну частицу определяется следующим выражением:

$$h_{\text{eff}} = \left[\frac{p}{n} + k_B T \ln \frac{n}{1 - nb} - an \right] + c(T),$$

где $c(T)$ – известная функция температуры. Уравнение

$$\frac{\partial h_{\text{eff}}}{\partial n} = 0$$

приводит к уравнению для наиболее вероятного значения концентрации

$$p = \frac{n_{\text{mp}} k_B T}{1 - n_{\text{mp}} b} - an_{\text{mp}}^2. \quad (9)$$

По форме оно совпадает с уравнением ВдВ для среднего по ансамблю Гиббса значения n .

Для идеального газа в приближении Гаусса эффективная функция Гамильтона определяется выражением

$$h_{\text{eff}}(n) - h_{\text{eff}}(n_{\text{mp}}) = \frac{k_B T}{n_{\text{mp}}^2} \frac{(n - n_{\text{mp}})^2}{2}.$$

Соответствующее распределение имеет вид

$$f_{V_{\text{ph}}}(n) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(n - n_{\text{mp}})^2}{2\sigma}\right),$$

где

$$\sigma = \frac{n_{\text{mp}}^2}{N_{\text{ph}}}.$$

Приближение Гаусса здесь оправдано, т.к. относительная дисперсия имеет порядок $1/N_{V_{\text{ph}}} \ll 1$.

2.4. Уравнение для наиболее вероятного значения плотности числа частиц. Уравнение (9) определяет наиболее вероятную концентрацию в зависимости от значений двух управляющих параметров – давления и температуры. На внешние параметры p и T можно наложить связь, при которой наиболее вероятное значение плотности совпадает с ее критическим значением. Такой переход через критическую точку осуществляется при условии

$$\frac{p - p_c}{p_c} = 4 \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (10)$$

Из уравнения (9) совместно с уравнениями

$$\frac{\partial p}{\partial n_{\text{mp}}} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial n_{\text{mp}}^2} = 0$$

находим критические значения всех трех величин:

$$n_{\text{mp}}^c = \frac{1}{3b}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Они совпадают с соответствующими средними значениями (3).

Для описания состояний в области критической точки проведем в уравнении (9) разложение по малым отклонениям ΔT от критических значений:

$$\Delta n_{\text{mp}} = n_{\text{mp}} - n_{\text{mp}}^c, \quad \Delta T = T - T_c, \quad \Delta p = p - p_c.$$

При этом условие (10) на значения давления и температуры принимает вид

$$\Delta p = 4 \Delta T \frac{p_c}{T_c} = \frac{k_B}{2b} \Delta T. \quad (11)$$

Оставляем в уравнении (9) при разложении по малым отклонениям основные члены соответственно для давления, температуры и наиболее вероятного значения плотности числа частиц. В результате приходим к уравнению для функции Δn_{mp} :

$$\Delta p = \frac{k_B}{2b} \Delta T + \frac{9}{4} k_B \Delta T \Delta n_{\text{mp}} + \frac{3}{2} b a (\Delta n_{\text{mp}})^3. \quad (12)$$

При условии (11) это уравнение упрощается и принимает вид [1, 9, 10, 13]

$$\frac{3}{2} k_B \Delta T \Delta n_{\text{mp}} + b a (\Delta n_{\text{mp}})^3 = 0. \quad (13)$$

Оно содержит лишь один управляющий параметр ΔT . Из него следует, что при переходе через критическую точку (в ней $\Delta T = 0$) состояние системы ВдВ качественно меняется.

Запишем решение этого уравнения для температур выше и ниже критической температуры. Представим его в виде

$$\Delta n_{\text{mp}} = \begin{cases} 0 & \text{при } \Delta T > 0, \\ \pm \sqrt{\frac{3k_B}{2ab} |\Delta T|} & \text{при } \Delta T < 0. \end{cases}$$

Мы видим, что при температурах ниже критической наиболее вероятны два значения плотности числа частиц. Одно из них больше критического значения и соответствует жидкой фазе L, а другое – меньше и соответствует газовой фазе G. Таким образом, возникает двухфазное состояние.

2.5. Изотермическая сжимаемость. Мы видели (см. (7)), что коэффициент изотермической сжимаемости определяет дисперсию плотности числа частиц. Конкретизируем общее выражение (7) на случай системы ВдВ. С помощью выражения (9) найдем, что

$$\chi_T = \frac{1}{n_{\text{mp}}} \left(\frac{\partial n_{\text{mp}}}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\frac{n_{\text{mp}} k_B T}{(1 - b n_{\text{mp}})^2} - 2 a n_{\text{mp}}^2}. \quad (14)$$

Для идеального газа эта формула существенно упрощается:

$$\chi_T = \frac{1}{n_{\text{mp}}} \left(\frac{\partial n_{\text{mp}}}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{n_{\text{mp}} k_B T}.$$

Найдем соответствующее выражение для критической области. Для этого в знаменателе формулы (14) проведем разложение по ΔT , Δn_{mp} и удержим основные члены. В результате получаем следующее выражение:

$$\chi_T = \frac{4}{9 n_c} \frac{1}{k_B \Delta T + 2 a b (\Delta n_{\text{mp}})^2}.$$

Оно получено без учета флуктуаций, поэтому коэффициент изотермической сжимаемости при приближении к критической точке стремится к бесконечности. Расчет с учетом флуктуаций приведет к конечным значениям для всех характеристик фазового перехода и в самой критической точке.

2.6. Эффективная функция Гамильтона для критической области. В качестве исходного используем соотношение между эффективной функцией Гамильтона и давлением текущего значения случайной величины n :

$$n^2 \left(\frac{\partial h_{\text{eff}}(n, p, T)}{\partial n} \right)_{p, T} = p(n, T).$$

Конкретизируем его для критической области. С учетом соотношения (13) получаем, что

$$n_c^2 \left(\frac{\partial h_{\text{eff}}(\Delta n, \Delta T)}{\partial \Delta n} \right)_{p, T} = \frac{9}{4} k_B \Delta T (\Delta n) + \frac{3}{2} a b (\Delta n)^3.$$

Отсюда путем интегрирования по Δn находим выражение для эффективной функции Гамильтона

$$h_{\text{eff}}(\Delta n, \Delta T) = \frac{9}{8} k_B \Delta T \frac{(\Delta n)^2}{n_N^2} + \frac{3}{8} a b \frac{(\Delta n)^4}{n_N^2} + \tilde{N}_0(\Delta T). \quad (15)$$

Здесь $\tilde{N}_0(\Delta T)$ – некоторая функция температуры. Она выпадает из соответствующего “сглаженного распределения Больцмана”

$$f_B(\Delta n, \Delta T) = \frac{\exp\left(-N_{\text{ph}} \frac{h_{\text{eff}}(\Delta n, \Delta T)}{k_B T_c}\right)}{\int \exp\left(-N_{\text{ph}} \frac{h_{\text{eff}}(\Delta n', \Delta T)}{k_B T_c}\right) d\Delta n'}, \quad (16)$$

Теперь уже можно, следуя методу работы [10], записать кинетическое уравнение для критической области, которое описывает, в частности, временную эволюцию к распределению Больцмана.

3. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Пусть $f(\Delta n, R, t)$ – локальная функция распределения значений Δn , отклонений плотности числа частиц от наиболее вероятного значения n_{mp} . Соответствующее условие нормировки имеет вид

$$\int f(\Delta n, R, t) d\Delta n \frac{dR}{V} = 1.$$

Введем два коэффициента диффузии в пространстве переменных Δn и R , соответственно. Коэффициент диффузии $D_{(n)}$ определяется из условия существования равновесного решения в виде “сглаженного распределения Больцмана”. Пространственный коэффициент диффузии определяется соотношением Эйнштейна. Таким образом, имеем

$$D_{(n)} = \Gamma \frac{n_c^2}{N_{\text{ph}}}, \quad D = \frac{k_B T}{\gamma m}.$$

Кинетическое уравнение для критической области имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \Delta n} \left[D_{(n)} \frac{\partial f}{\partial \Delta n} + \frac{n_c^2}{k_B T_c} \frac{\partial h_{\text{eff}}}{\partial \Delta n} f \right] + D \frac{\partial^2 f}{\partial R^2}. \quad (17)$$

Его равновесным решением служит распределение (16).

3.1. Самосогласованное приближение для первого момента. Пусть $D_{(n)} = 0$ и функция распределения определяется первым моментом

$$f(\Delta n, R, t) = \delta(\Delta n - \Delta n(R, t)).$$

В результате с учетом выражения (15) приходим к релаксационному уравнению Гинзбурга–Ландау [14]

$$\frac{\partial \Delta n(R, t)}{\partial t} = -\Gamma \left(\frac{9}{4} \frac{\Delta T}{T_c} + \frac{3}{2} ab (\Delta n(R, t))^2 \right) \Delta n(R, t) + D \frac{\partial^2 \Delta n(R, t)}{\partial R^2}. \quad (18)$$

Оно служит примером релаксационно-диффузионного уравнения. Его равновесное решение имеет вид

$$\Delta n_0 \equiv \Delta n_{\text{мр}} = \begin{cases} 0 & \text{при } \Delta T > 0, \\ \pm \sqrt{\frac{3k_B}{2ab} |\Delta T|} & \text{при } \Delta T < 0. \end{cases}$$

С помощью линеаризованного кинетического уравнения можно найти выражения для восприимчивости $\chi(\omega, k)$ и соответствующего времени релаксации. В статическом случае при $k = 0$ восприимчивость связана с коэффициентом изотермической сжимаемости соотношением

$$\chi(\omega = 0, k = 0) = \chi_T n_c k_B T_c.$$

Обе характеристики при приближении к критической точке возрастают по закону Кюри.

3.2. Область сосуществования двух фаз. Правило Максвелла. Используем график изотермы вблизи критической точки, когда уравнение состояния имеет вид (12). Найдем с его помощью значения $\Delta n'_{1,2}$, которые определяют границы устойчивости двухфазного состояния. В этих точках производная

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial \Delta n_{\text{мр}}} = \frac{9}{4} k_B + \frac{9}{2} ba (\Delta n_{\text{мр}})^3$$

обращается в нуль. Из этого условия следует, что искомые точки расположены симметрично относительно наиболее вероятного значения, т.е.

$$\Delta n'_L = -\Delta n'_G = \sqrt{\frac{k_B}{2ab} |\Delta T|}.$$

Наличие двух наиболее вероятных значений плотности числа частиц и определяет саму возможность существования двух фаз. Одно из этих значений больше критического значения и соответствует жидкой фазе, а другое – меньше и соответствует газовой фазе.

Уравнение состояния для области сосуществования двух фаз, т.е. для горизонтального участка на изотерме, имеет вид

$$\Delta p = 4\Delta T \frac{p_c}{T_c} = \frac{k_B}{2b} \Delta T.$$

Перейдем к расчету флуктуаций, которые порождаются кинетическим уравнением.

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ КРИТИЧЕСКУЮ ТОЧКУ

4.1. Источник Ланжевена в кинетическом уравнении. Введем в линеаризованное кинетическое уравнение источник Ланжевена с нулевым средним значением [9, 10, 15]. Запишем уравнение (18) для флуктуации отклонения $\Delta n(R, t)$ при температуре выше критической в виде

$$\frac{\partial \delta(\Delta n)}{\partial t} = -\Gamma \frac{N_{V_{ph}}}{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle} \delta(\Delta n) + D \frac{\partial^2 \delta(\Delta n)}{\partial R^2} + y(R, t).$$

По аналогии с выражением (19.6.14) из книги [10] запишем выражение для коррелятора источника Ланжевена

$$\langle yy \rangle_{R,t,R',t'} = 2 \left[\frac{\Gamma}{\chi_T n_c k_B T_c} + \frac{\partial^2}{\partial R \partial R'} \right] \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} n_c \delta(R - R') (t - t').$$

Отсюда следует формула для соответствующей спектральной плотности источника Ланжевена

$$(yy)_{\omega,k} = 2 \left[\frac{\Gamma}{\chi_T n_c k_B T_c} + D k^2 \right] \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} n_c. \quad (19)$$

4.2. Спектральные плотности. Пространственный коррелятор. С помощью полученного уравнения (19) находим наиболее общую пространственно-временную спектральную плотность флуктуаций

$$(\delta(\Delta n) \delta(\Delta n))_{\omega,k} = \frac{2 \left(\frac{\Gamma}{\chi_T n_c k_B T_c} + D k^2 \right)}{\omega^2 + \left(\frac{\Gamma}{\chi_T n_c k_B T_c} + D k^2 \right)^2} \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} n_c. \quad (20)$$

Отсюда следует, что пространственный коррелятор

$$\langle \delta(\Delta n) \delta(\Delta n) \rangle_{R-R'} = \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} n_c \delta(R - R') \quad (21)$$

δ -коррелирован в пространстве.

“Ширина” δ -функции определяется физически бесконечно малым пространственным масштабом. Это означает, что пространственные корреляции, характеризуемые функцией $g_2(R - R')$, проявляются лишь в пределах физически бесконечно малого объема – в пределах “точки” сплошной среды. Это было уже использовано при определении

дисперсии числа частиц и коэффициента изотермической сжимаемости с помощью формул (6) и (7). Применяя (21), находим, что

$$\frac{\langle (\delta \Delta n)^2 \rangle}{n_c^2} = \frac{1}{N_{\text{ph}}} \frac{\langle (\delta N_{\text{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{\text{ph}}}, \quad (22)$$

где

$$N_{\text{ph}} = nV_{\text{ph}}.$$

Мы видим, что относительная дисперсия пропорциональна $1/N_{\text{ph}}$, т.к. второй множитель в правой части (22) выражается через коэффициент изотермической сжимаемости и не зависит от N_{ph} :

$$\frac{\langle (\delta N_{\text{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{\text{ph}}} = n_c k_B T_c \chi_T = \left(1 + 4\pi n \int_0^\infty g_c(r) r^2 dr \right). \quad (23)$$

Эта формула является конкретизацией на критическую область общего термодинамического соотношения (8). Чтобы подчеркнуть, что соотношение (23) относится лишь к критической области, изменено обозначение двухчастичной корреляционной функции: $g_2(r) \rightarrow g_c(r)$.

Уравнение (23) позволяет установить соотношение пространственной компоненты Фурье корреляционной функции с коэффициентом изотермической сжимаемости:

$$n_c g_c(k=0) = n_c k_B T_c \chi_T - 1.$$

Функция $g_c(k=0)$ возрастает при приближении к критической температуре по закону Кюри. Однако по мере приближения к критической точке темп возрастания замедляется и в самой критической точке как дисперсия флуктуаций, так и коэффициент изотермической сжимаемости становятся конечными.

4.3. Спектральная плотность на нулевой частоте. Связь с формулой Орнштейна–Цернике. Полученная формула для пространственного коррелятора существенно отличается от соответствующей формулы теории Ландау. В теории Ландау пространственный коррелятор определяется соотношением, которое по структуре идентично известной формуле Орнштейна–Цернике.

Вернемся к выражению (20). Запишем его для нулевой частоты:

$$(\delta n \delta n)_{\omega=0, k} = \frac{2}{\frac{\Gamma}{\chi_T n_c k_B T_c} + Dk^2} \frac{\langle (\delta N_{\text{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{\text{ph}}} n_c. \quad (24)$$

Введем обозначение для квадрата радиуса корреляции

$$r_c^2 = \chi_T n_c k_B T_c \frac{D}{\Gamma} \equiv \chi_T n_c k_B T_c r_T^2. \quad (25)$$

Проведем для выражения (24) преобразование Фурье по волновому числу. В результате получим формулу, которую с учетом равенства (23) можно переписать в виде

$$\langle \delta n \delta n \rangle_{\omega=0, r} = \frac{1}{2\pi\Gamma} \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} \frac{n_c}{r_c^2 r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right). \quad (26)$$

Правая часть этого выражения не зависит от размера физически бесконечно малого объема. Она выражается через коэффициент изотермической сжимаемости, который является характеристикой сплошной среды.

Итак, зависимость пространственной корреляции типа Орнштейна–Зернике имеет место не для одновременного коррелятора (интеграла временной спектральной функции по частотам), а для временной спектральной плотности на нулевой частоте. Этот вывод подтверждается сопоставлением с результатами экспериментов по молекулярному рассеянию света в критической области.

5. ПРИБЛИЖЕНИЕ ВТОРОГО МОМЕНТА. ДВУХФАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

5.1. Уравнение для второго момента. Мы видели, что в приближении первого момента для отклонения плотности числа частиц от соответствующего значения в критической точке имеются два наиболее вероятных значения. Одно из них отвечает жидкой фазе, а другое – парообразному состоянию. В критической области с двумя различными фазами области жидкости и пара малы по сравнению с полным объемом системы. В этом отношении состояние вещества в области сосуществования двух фаз напоминает полидоменную структуру в сегнетоэлектриках и ферромагнетиках. Действие поля тяжести нарушает такую структуру. В результате устанавливается неоднородное по вертикали распределение вещества.

В переходной области найденный выше радиус корреляции определяет толщину переходного слоя между фазами: между одним “монодоменным состоянием” – паром и другим “монодоменным состоянием” – жидкостью. При приближении к критической точке толщина переходного слоя растет по закону Кюри. В самой критической точке она, как мы увидим, имеет конечное значение.

Напротив, при удалении от критической точки толщина переходного слоя уменьшается, и при достаточном удалении от нее толщина слоя, разделяющего пар и жидкость, определяется микроскопическими масштабами.

При отсутствии внешнего поля распределение пара и жидкости естественно рассматривать как полидоменное. Тогда при достаточно большом измерительном объеме среднее смещение равно нулю, т.е. $\langle \Delta n \rangle = 0$. При этом условии самосогласованное приближение для первого момента, приводящее к релаксационному уравнению Гинзбурга–Ландау, не отражает реальной ситуации. Более естественным является самосогласованное приближение для второго момента. Это означает, что выполняются равенства [9, 10]

$$\langle (\Delta n)^4 \rangle = \langle (\Delta n)^2 \rangle \langle (\Delta n)^2 \rangle, \quad \langle (\Delta n)^3 \rangle = \langle (\Delta n)^2 \rangle \langle \Delta n \rangle$$

и кинетическое уравнение (17) принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \Delta n} \left[D_{(n)} \frac{\partial f}{\partial \Delta n} + \Gamma \frac{3}{2k_B T_c} \left(\frac{3}{2} k_B \Delta T + ab \langle (\Delta n)^2 \rangle \right) (\Delta n) f \right] + D \frac{\partial^2 f}{\partial R^2}. \quad (27)$$

С его помощью находим соответствующее уравнение для второго момента

$$\frac{\partial \langle (\Delta n)^2 \rangle}{\partial t} = -2\Gamma \left[\frac{3}{2k_B T_c} \left(\frac{3}{2} k_B \Delta T + ab \langle (\Delta n)^2 \rangle \right) \langle (\Delta n)^2 \rangle - \frac{D_{(n)}}{\Gamma} \right] + D \frac{\partial^2 \langle (\Delta n)^2 \rangle}{\partial R^2}. \quad (28)$$

В результате мы снова получили замкнутое уравнение релаксационно-диффузионного типа. Оно, однако, существенно отличается от релаксационного уравнения Гинзбурга–Ландау для первого момента. Это уравнение совместно с кинетическим уравнением (27) составляет замкнутую систему уравнений для функции распределения $f(\Delta n, R, t)$ и второго момента $\langle (\Delta n)^2 \rangle$.

Равновесным решением кинетического уравнения (27) является распределение Гаусса. Его удобно записать в следующем виде:

$$f(\Delta n | \Delta T) = (2\pi \langle (\Delta n)^2 \rangle)^{-1/2} \exp \left(-\frac{(\Delta n)^2}{2 \langle (\Delta n)^2 \rangle} \right).$$

В этом случае дисперсия $\langle (\Delta n)^2 \rangle$ при всех значениях ΔT определяется решением уравнения [9, 10]

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle_0^2 + \frac{3k_B \Delta T}{2ab} \langle (\Delta n)^2 \rangle_0 - \frac{2}{3} \frac{n_c^2}{N_{ph}} \frac{k_B T_c}{ab} = 0. \quad (29)$$

Отсюда следует, что при приближении к критической точке сверху дисперсия возрастает по закону Кюри и пропорциональна фактору $1/N_{ph}$.

В критической точке дисперсия теперь конечна и пропорциональна фактору $\sqrt{1/N_{ph}}$. Ниже критической температуры дисперсия пропорциональна $|\Delta T|$ и возрастает по мере удаления от критической точки вглубь области сосуществования двух фаз.

В приближении второго момента можно выделить быстрые и медленные флуктуации. Проделаем это.

5.2. Быстрые флуктуации. Обратимся к уравнению (28) – замкнутому уравнению для второго момента. В стационарном и однородном состоянии оно сводится к уравнению (29). Введем малое отклонение от решения этого уравнения

$$\delta\langle(\Delta n)^2\rangle_{R,t} = \langle(\Delta n)^2\rangle_{R,t} - \langle(\Delta n)^2\rangle_0.$$

В линейном приближении уравнение Ланжевена имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial\delta\langle(\Delta n)^2\rangle}{\partial t} = & -2\Gamma\left[\left(\frac{9\Delta T}{4T_c} + 3\frac{ab}{k_B T_c}\langle(\Delta n)^2\rangle_0\right)\delta\langle(\Delta n)^2\rangle\right] + \\ & + D\frac{\partial^2\delta\langle(\Delta n)^2\rangle}{\partial R^2} + y(R,t). \end{aligned}$$

Соответствующий отклик системы на действие источника Ланжевена определен в критической области для всех значений температуры. Так, например, в окрестности критической точки для неограниченной системы $k = 0$ статическая восприимчивость определяется выражением

$$\chi_{(\Delta n^2)}(\omega = 0, k = 0) = \frac{1}{2\Gamma\left(\frac{9\Delta T}{4T_c} + 3\frac{ab}{k_B T_c}\langle(\Delta n)^2\rangle_0\right)}.$$

При приближении к критической точке, как сверху, так и снизу, она растет по закону Кюри. В критической же точке она имеет конечное значение, которое определяется выражением

$$\chi_{(\Delta n^2)}^{(c)}(\omega = 0, k = 0) = \frac{1}{2\Gamma\left[\frac{3ab\langle(\Delta n)^2\rangle_0}{k_B T_c}\right]} \propto \sqrt{N_{\text{ph}}}.$$

Радиус экранирования, определяющий ширину переходной области между двумя фазами, для “быстрых” флуктуаций связан со статической восприимчивостью формулой

$$(r_c^2)_{(\Delta n^2)} = D\chi_{(\Delta n^2)}(\omega = 0, k = 0).$$

По этим формулам определяем радиус корреляции при всех значениях температуры в критической области. Как и в теории Ландау, по мере приближения к критической точке квадрат радиуса корреляции растет, однако в самой критической точке он конечен и пропорционален, как и статическая восприимчивость, величине $\sqrt{N_{\text{ph}}}$.

Мы видим, что радиус корреляции быстрых флуктуаций заметно превышает микроскопические масштабы лишь в критической области. По мере же удаления вглубь двухфазного состояния пространственная корреляция проявляется лишь на микромасштабах. При этом остается неясным, за счет каких корреляций поддерживается двухфазное состояние, которое в состоянии невесомости можно рассматривать как полидоменную структуру.

Рассмотрим теперь линейные по Δn флуктуации.

5.3. Медленные флуктуации. Вернемся к кинетическому уравнению (27), которое отвечает приближению второго момента, и введем в него источник Ланжевена

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \Delta n} \left[D_{(n)} \frac{\partial f}{\partial \Delta n} + \Gamma \frac{3}{2k_B T_c} \left(\frac{3}{2} k_B \Delta T + ab \langle (\Delta n)^2 \rangle \right) \Delta n f \right] + \\ + D \frac{\partial^2 f}{\partial R^2} + y(\Delta n, R, t). \end{aligned} \quad (30)$$

При расчете медленных флуктуаций будем считать, что быстрые изменения второго момента (они описываются уравнением (28)) уже установились. Это позволяет заменить нелинейное дифференциальное уравнение (28) алгебраическим уравнением

$$\frac{3}{2k_B T_c} \left(\frac{3}{2} k_B \Delta T + ab \langle (\Delta n)^2 \rangle_{R,t} \right) \langle (\Delta n)^2 \rangle_{R,t} - \frac{D_{(n)}}{\Gamma} = 0. \quad (31)$$

С помощью (31) кинетическое уравнение (30) можно переписать в более удобной для приложений форме

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \Delta n} \left[D_{(n)} \frac{\partial f}{\partial \Delta n} + \frac{D_{(n)}}{\langle (\Delta n)^2 \rangle} \Delta n f \right] + D \frac{\partial^2 f}{\partial R^2} + y(\delta n, R, t).$$

Соответствующее уравнение для флуктуации первого момента имеет следующий вид

$$\frac{\partial \delta \langle \Delta n \rangle_{R,t}}{\partial t} + \frac{D_{(n)}}{\langle (\Delta n)^2 \rangle_0} \delta \langle \Delta n \rangle_{R,t} = D \frac{\partial^2 \delta \langle \Delta n \rangle_{R,t}}{\partial R^2} + y(R, t). \quad (32)$$

Напомним, что функция $\langle (\Delta n)^2 \rangle_0$ является решением уравнения (29).

Из приведенных формул следует, что “медленные” флуктуации возникают в критической области. Они существенно возрастают по мере углубления (по температуре) в область сосуществования двух фаз.

Сопоставим времена релаксации для “быстрых” и “медленных” процессов. Из приведенных формул имеем, что

$$\frac{\tau(\Delta n^2)}{\tau(\Delta n)} = \frac{T_c^2}{18|\Delta T|^2} \frac{1}{N_{ph}} \propto \frac{1}{N_{ph}} \ll 1.$$

Используем выражение для радиуса экранирования и соответствующего радиуса корреляции

$$(r_c^2) = D\tau_{(\Delta n)} = \frac{D}{D_{(n)}} \langle (\Delta n)^2 \rangle_0 \equiv r_T^2 \frac{\langle (\Delta n)^2 \rangle_0}{n_c^2} N_{ph}. \quad (33)$$

Таким образом, при приближении к критической температуре сверху квадрат корреляционного радиуса растет по закону Кюри. В критической точке он конечен и пропорционален $\sqrt{N_{ph}}$. При температурах ниже критической он растет по мере продвижения вглубь двухфазного состояния и пропорционален N_{ph} . Тем самым обеспечивается когерентность на мезоскопических масштабах и как следствие возможность существования двухфазного состояния в виде смеси областей жидкости и пара. Под действием гравитационного поля, как уже было отмечено, происходит разделение на две фазы с горизонтальной границей раздела.

5.4. Спектральная плотность медленных флуктуаций. Вернемся к уравнению (32). Для определения спектральной плотности флуктуаций используем соответствующее уравнение для компоненты Фурье. Спектральная плотность источника Ланджевена определяется формулой

$$(yy)_{\omega,k} = 2 \left[\frac{D_{(n)}}{\langle (\Delta n)^2 \rangle_0} + Dk^2 \right] \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} n_c,$$

которая аналогична формуле (19). Различие заключается лишь в структуре диссипативного коэффициента. В результате получаем выражение для пространственно-временной спектральной плотности флуктуаций $\delta \langle \Delta n \rangle_{R,t}$.

Мы уже говорили, что времена релаксации “быстрых” и “медленных” флуктуаций и соответствующие ширины спектральных линий начинают различаться лишь по мере удаления от критической температуры в область сосуществования парообразной и жидкой фаз.

Соответствующий пространственный коррелятор имеет вид

$$\langle \delta \langle \Delta n \rangle \delta \langle \Delta n \rangle \rangle_{R-R'} = \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} n_c \delta(R - R').$$

Этот результат аналогичен полученному ранее в самосогласованном приближении для первого момента (формула (21)).

Итак, как и в самосогласованном приближении для первого момента, одновременной пространственный коррелятор отличен от нуля лишь при $R = R'$. Снова возникает вопрос о роли пространственного распределения Орнштейна–Цернике.

Рассмотрим выражение для пространственно-временной спектральной плотности на нулевой частоте. После выполнения преобразования Фурье по волновому числу получим выражение вида (26):

$$\langle \delta \langle \Delta n \rangle \delta \langle \Delta n \rangle \rangle_{\omega=0,r} = \frac{1}{2\pi\Gamma} \frac{\langle (\delta N_{V_{ph}}(t))^2 \rangle}{N_{V_{ph}}} \frac{n_c}{r_c^2 r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right).$$

Разница состоит лишь в определении радиуса корреляции. Если прежде он определялся формулой (25), то в приближении второго момента – выражением (33). Эти выражения, как уже отмечалось, совпадают лишь в области температур выше критической. Различие зарождается в районе критической точки и сильно нарастает по мере углубления в область сосуществования двух фаз. В теории Ландау по мере понижения температуры квадрат радиуса корреляции уменьшается по закону Кюри до молекулярных масштабов. Теперь же, напротив, по мере уменьшения температуры (в области сосуществования фаз) квадрат корреляционного радиуса растет. Более того, теперь в выражении

для r_c^2 появляется множитель N_{ph} . Это указывает на наличие пространственной когерентности, обеспечивающей возможность существования мезоскопических образований в области сосуществования жидкой и парообразной фаз.

Итак, пространственная корреляция типа Орнштейна–Цернике имеет место не для интеграла по частотам, т.е. не для одновременного пространственного коррелятора, а для пространственного коррелятора на нулевой частоте, т.е. для центра спектральной линии. Естественно, что такое поведение проявляется при анализе спектров молекулярного рассеяния и при анализе температурной зависимости теплоемкости.

6. ПРОЦЕСС САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ КРИТИЧЕСКУЮ ТОЧКУ

Переход через критическую точку имеет много общих черт с фазовым переходом второго рода. На такую аналогию указывали многие авторы. Существенно, однако, что имеется аналогия между переходом через критическую точку и неравновесными фазовыми переходами. Формально она основывается на сходстве соответствующих реакционно-диффузионных эволюционных уравнений.

Использование кинетического описания перехода через критическую точку позволяет углубить эту аналогию. Открывается, в частности, возможность на основе “ S -теоремы” [10, 15] дать количественную оценку изменения степени упорядоченности в процессе перехода через критическую точку от однофазной парообразной фазы в двухфазное состояние пар-жидкость.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены два альтернативных способа описания перехода через критическую точку в системе пар-жидкость.

Первый из них основан на общей феноменологической теории Ландау, в которой параметр порядка η характеризует состояние несимметричной фазы. В критической точке он равен нулю. При пространственно неоднородном распределении параметр порядка $\eta = \eta(R, t)$ определяется релаксационным уравнением Гинзбурга–Ландау.

При втором способе построения теории фазовых переходов исходным служит кинетическое уравнение для функции распределения $f(\eta, R, t)$ значений “параметра порядка” в пространстве и во времени. Для системы ВдВ используется функция распределения $f(n, R, t)$. Уравнение типа Гинзбурга–Ландау для функции $n(R, t)$ отвечает при этом лишь самосогласованному приближению для первого момента распределения $f(n, R, t)$.

Для описания двухфазного состояния на основе кинетического уравнения (при условии невесомости) эффективным является самосогласованное приближение для второго момента. Соответствующее уравнение также относится к классу реакционно-диффузионных. Однако структура нелинейного элемента в нем иная. Это и определяет сущес-

твенно иную температурную зависимость основных характеристик при переходе через критическую точку в системе газ-жидкость.

Медленные флуктуации порождают корреляции, радиус которых растет с понижением температуры. Тем самым обеспечивается возможность статистической связи на мезоскопических расстояниях. Это может служить объяснением существования в двухфазном состоянии доменов или кластеров пара и жидкости. Под действием поля тяжести происходит их слияние и возникает горизонтальная граница раздела пара и жидкости. Образуются две макроскопические монодоменные области.

Изложенное выше составляет лишь основу кинетической теории динамических и флуктуационных процессов в системе ВдВ. Возможно, в частности, ее обобщение на области, далекие от критической точки.

Список литературы

- [1] Л. Л. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- [2] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
- [3] Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
- [4] М. А. Анисимов. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
- [5] М. А. Анисимов, В. А. Рабинович, В. В. Сычев. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоиздат, 1990.
- [6] В. П. Скрипов. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
- [7] М. Фишер. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968.
- [8] Р. Балеску. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1. М.: Мир, 1978.
- [9] Ю. Л. Климонтович. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
- [10] Ю. Л. Климонтович. Статистическая теория открытых систем. М.: Янус, 1995.
- [11] J. Lebowitz, O. Penrose. J. Math. Phys. 1966. V. 7. P. 98.
- [12] Yu. L. Klimontovich. Phys. Lett. A. 1996. V. 210. P. 65.
- [13] A. N. Malakhov, N. V. Agudov. Chaos. 1994. V. 4. P. 665.
- [14] Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
- [15] Ю. Л. Климонтович. УФН. 1996. Т. 166. № 11. С. 1231.

Поступила в редакцию 23.VI.1997 г.,
после доработки 8.X.1997 г.