

## ИСТОРИЯ ПРОРЫВА В ПОНИМАНИИ ПРИРОДЫ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ФЛЮИДОВ

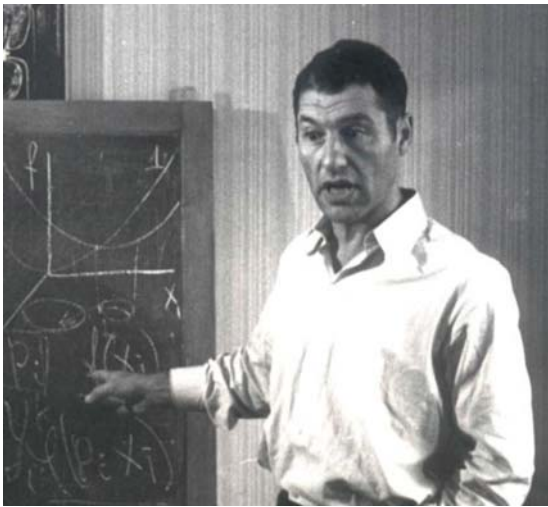
М.А. Анисимов

Университет штата Мэриленд, Колледж-Парк, США,

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва,

e-mail: [anisimov@umd.edu](mailto:anisimov@umd.edu)

Пятьдесят пять лет тому назад два молодых физика – Александр Воронель из Всесоюзного научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ) Госстандарта СССР и Йоханнес (Ян) Сенгерс из лаборатории Ван-дер-Ваальса в Амстердаме выполнили прорывные эксперименты, которые бросили вызов ученым, придерживающимся общепринятых взглядов на критические явления в жидкостях. В 2016 году оба ученых отметили своё 85-летие. В настоящее время А.В. Воронель является почетным (Emeritus) профессором Университета Тель-Авива (Израиль), а Ян Сенгерс – почетный профессор Мэрилендского университета в Колледж-Парке (США).



Начало шестидесятых: Александр Воронель (слева) на научном семинаре во ВНИИФТРИ в Менделеево и Ян Сенгерс в лаборатории Ван-дер-Ваальса в университете Амстердама

В 1961 году, используя усовершенствованный адиабатический калориметр [1], А.В. Воронель и его ученики, М.И. Багацкий и В.Г. Гусак, измерили изохорную теплоемкость аргона вблизи критической точки жидкость – пар. После нескольких месяцев тщательной проверки всех возможных артефактов авторы направили короткое сообщение в ЖЭТФ [2]. Результат, представленный на рис. 1, шокировал сообщество физиков. Авторы подчерки-

вали поразительное сходство наблюдаемой аномалии с особенностью теплоемкости при сверхтекучем переходе в жидком гелии, ранее установленной Бэкингом и Фэрбанком [3]. Они утверждали, что изохорная теплоемкость аргона расходится (становится бесконечной) в критической точке при переходе из двухфазного состояния в состояние сверхкритического однородного флюида. Это утверждение находилось в разительном противоречии с теорией критических явлений Ван-дер-Ваальса и Ландау [4], которая в то время считалась «неприкасаемой». Теория предсказывала скачок конечной изохорной теплоемкости при пересечении двухфазной границы. Все используемые в инженерной практике аналитические уравнения состояния, от уравнения Ван-дер-Ваальса до наиболее сложных из них, основаны на этой классической теории, и все предсказывают конечную изохорную теплоемкость в критической точке.

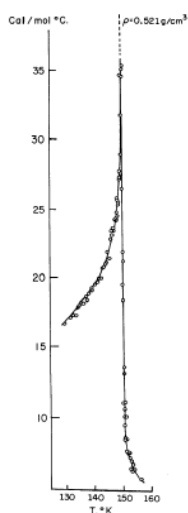


Рис. 1. Температурная зависимость изохорной теплоемкости аргона вдоль критической изохоры [2]

Сноска в русском издании «Статистической физики» Ландау и Лифшица 1964 года [5], где правильно утверждалось, что расходимость изохорной теплоемкости не имеет оснований в классической, «среднеполевой» теории фазовых переходов, была неправильно интерпретирована многими учеными как убийственная критика утверждения Воронеля<sup>1</sup>. В то же время важность открытия Воронеля была оценена блистательным молодым теоретиком из Королевского колледжа в Лондоне Майклом Э. Фишером [6], который смог постичь универсальную природу кажущихся очень разными фазовых переходов в жидком гелии, бинарных сплавах, ферромагнитных и сегнетоэлектрических материалах, а также в классических жидкостях. (М.Э. Фишер, который в настоящее время является почетным

профессором в Университете штата Мэриленд (Колледж-Парк), также отметил свое 85-летие в 2016 году).

<sup>1</sup> Здесь уместно сослаться на замечание В.Л. Покровского (Notes on History of Critical Phenomena” in: History of Physics, APS Newsletter, Volume VII, No. 3, Aug. 1998), доступное по интернет-ссылке <http://www.aps.org/units/fhp/newsletters/upload/august98.pdf>: «Главным достижением Ландау является не приближение среднего поля, используемое для расчетов, а фундаментальное понятие спонтанного нарушения симметрии и параметра порядка как меры этого нарушения. Благодаря концепции параметра порядка, теория фазовых переходов стала междисциплинарным разделом науки, так же как теории колебаний».

Спустя годы Воронель в своей лекции, прочитанной на ежегодном собрании Американского физического общества (2006), заметил: «Сейчас даже странно осознавать, что в 1950-е годы фазовые переходы второго рода и критическая точка жидкость – пар рассматривались как различные области физики» [7]. Фактически, для значительной части сообщества физиков жидкое состояние вещества вообще не являлось частью физики конденсированных сред, а относилось к инженерии или, в лучшем случае, к физической химии<sup>2</sup>.

Заметным исключением были Нидерланды, где традиции, заложенные в исследовании жидкостей Ван-дер-Ваальсом и Камерлинг-Оннесом, продолжали успешно развиваться благодаря сочетанию самых точных экспериментальных методов со всесторонним теоретическим анализом [8, 9]. Примечательно, что примерно в то же самое время, когда Воронель бросил вызов классической термодинамике критической точки жидкость – пар, научный сотрудник (doctoral researcher) лаборатории Ван-дер-Ваальса Ян Сенгерс выступил против устоявшихся классических представлений о транспортных свойствах флюидов в критической области [10, 11]. Он использовал метод параллельных пластин для измерения теплопроводности углекислого газа вблизи критической точки жидкость – пар. В этом методе допускаются очень небольшие расстояния между пластинами и малые температурные градиенты, что является наиболее подходящим для исследования околокритического поведения. За счет устранения влияния тепловой конвекции и тщательного изучения эффекта изменения расстояния между пластинами, градиента температуры и горизонтальности слоя Сенгерс доказал, что теплопроводность обладает выраженным максимумом при критической плотности (рис. 2). Более того, величина этого максимума возрастала при постепенном подходе к критической изотерме, что позволяло предположить, что теплопроводность может стремиться к бесконечности в критической точке<sup>3</sup>.

---

<sup>2</sup> Был повод для такого взгляда. Ландау и Лифшиц писали в более раннем издании «Статистической физики» [5]: «В отличие от твердых веществ и газов, жидкости не допускают общего расчета их термодинамических величин и, даже, их температурных зависимостей».

<sup>3</sup> Предварительные результаты были доложены в январе 1962 года на втором Симпозиуме по теплофизическим свойствам в Принстоне: *Sengers J.V., Michels A. in Progress in International Research on Thermodynamic Properties*, p. 434 (A.S.M.E, Academic Press, Princeton. 1962). A. Michels был руководителем кандидатской (PhD) диссертации Яна Сенгерса.

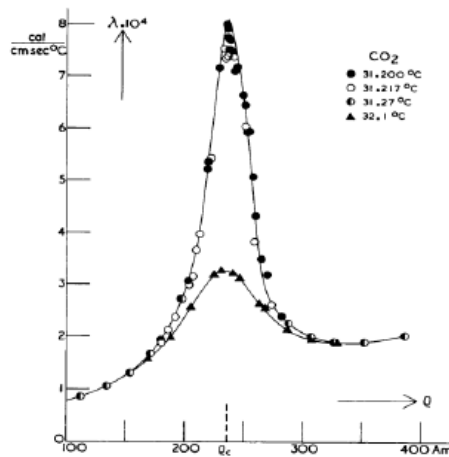


Рис. 2. Теплопроводность углекислого газа как функция плотности вдоль изотермы в критической области [12]. Плотность дана в единицах амага (плотности газа при 0 °С и атмосферном давлении); 1 амага = 44,614774 моль/м<sup>3</sup>

Не удивительно, что результаты, о которых сообщали Воронель и Сенгерс, рассматривались даже крупными учеными как спорные и сомнительные. Критическое состояние является очень деликатным состоянием материи. Критические явления в жидкостях очаровывают всех, кто сталкивается с ними: достаточно представить себе систему, в которой практически останавливается взаимная диффузия частиц, звуковые волны затухают после прохождения расстояния всего в несколько длин волн, лазерный луч рассеивается на пути через оптическую кювету, теплоемкость и теплопроводность расходятся, а тепловые возмущения не рассасываются в течение многих часов или даже дней. Тем не менее надежные эксперименты вблизи критических точек жидкостей провести весьма сложно. Экспериментаторы всегда вынуждены анализировать результаты своих измерений на языке идеализированных теоретических моделей. Конкретной и неизбежной особенностью критических явлений является то, что из-за огромной восприимчивости системы даже небольшие возмущения, связанные с измерениями, могут приводить к драматическим искажениям, выражающимся в качественном изменении наблюдаемых особенностей [12, 13]. Таким образом, качество и воспроизводимость экспериментальных данных, полученных в критической области, часто определяются физическим состоянием исследуемой системы, а не разрешающей способностью экспериментальной установки. При этом воспроизводимые искажения «идеальных» критических аномалий часто оказываются источниками неправильного толкования и путаницы.

В типичном тепловом эксперименте с жидкостью возмущением можно пренебречь, если

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} \ll 1, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – энергия возмущения на молекулу,  $T$  – абсолютная температура,  $k_B$  – константа Больцмана. В критической области, где восприимчивость флюидов к внешним возмущениям аномально велика, неравенство (1) является недостаточным и должно быть заменено гораздо более сильным условием:

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} \ll |\tau|, \quad (2)$$

где  $\tau = (T - T_C)/T_C$  и где, в свою очередь,  $T_C$  – критическая температура. При удалении от критической температуры (вдоль критической изохоры) на 0,3 К, при значении  $T_C \approx 300$  К, требование для получения неискаженных данных в тысячу раз более сильное, чем при обычных условиях! Это похоже на трудность проведения точных экспериментов при экстремально низких температурах.

Другим важным условием является обеспечение термодинамического равновесия (при измерениях термодинамических свойств) или хорошо контролируемого стационарного состояния (при измерениях транспортных свойств) околокритической жидкости. При этом важно понимать, что в критической области релаксация к равновесию или к стационарному состоянию происходит медленно. Время тепловой релаксации в однокомпонентном околокритическом флюиде можно оценить как

$$t_{TR} \cong \frac{l^2 \rho C_p}{\lambda}, \quad (3)$$

где  $l$  – характерная длина задачи (например, линейный размер калориметрической ячейки),  $\rho$  – плотность,  $C_p$  – изобарная теплоемкость,  $\lambda$  – теплопроводность. Поскольку при приближении к критической точке изобарная теплоемкость растет значительно быстрее, чем теплопроводность, время релаксации увеличивается и, в конечном счете, расходится в критической точке. Для получения равновесных термодинамических данных в критической области необходимо быть уверенным, что время релаксации много меньше характерного времени измерения. Другими опасными возмущающими факторами являются гравитация (особенно при измерениях теплоемкости) и тепловая конвекция (особенно при

измерениях теплопроводности). Из-за аномально большой сжимаемости наличие гравитации вызывает значительную неоднородность плотности и может существенно повлиять на эксперименты в критической области [12, 14]. Если в околокритическом флюиде температура не является однородной, сила тяжести может легко вызвать конвекцию и конвективный поток тепла.

Воронель и Сенгерс первыми систематически сформулировали и реализовали на практике научные требования для получения невозмущенной и надежной экспериментальной информации об околокритических флюидах. Их уникальные эксперименты оказали огромное влияние на развитие современной (скейлинговой) теории фазовых переходов, которая основана на идее расходящихся флуктуаций параметра порядка. В частности, открытие расходимости теплоемкости в критической точке явилось краеугольным камнем при разработке статической масштабной (скейлинговой) теории [16–18], в то время как открытие расходимости теплопроводности сыграло решающую роль в формулировке динамического скейлинга и теории взаимодействующих мод [19–22]. Фактически, это сочетание теории и эксперимента в конечном счете сделало науку о жидкости «законной» частью современной физики конденсированных сред<sup>4</sup>.

В начале 1970-х годов, с увеличением разрешающей способности и общего числа экспериментов, стало очевидным, что расходимости изохорной теплоемкости и теплопроводности в критической точке жидкость – пар являются универсальными явлениями для всех однокомпонентных жидкостей [12, 15]. Все жидкости и жидкие смеси относятся в статике к классу универсальности модели Изинга, а в динамике – к классу универсальности с сохраняющимся параметром порядка. Указанная универсальность связана с универсальным характером критических флуктуаций [23–25]. Отличие изохорной теплоемкости и теплопроводности от других термодинамических и транспортных характеристик жидкостей состоит в том, что их особенности, обнаруженные Воронелем и Сенгерсом, полностью определяются расходимостью флуктуаций плотности в критической точке. Классическая (среднеполевая) теория пренебрегает этими флуктуациями и предсказывает конечную теплоемкость и конечную теплопроводность. Конкретные степенные законы, описывающие аномалии изобарной теплоемкости, изотермической сжимаемости или коэф-

---

<sup>4</sup> В.Л. Покровский дал краткий, но хороший обзор о вкладе школы Ландау в современную теорию критических явлений. Он отметил, что некоторые фундаментальные идеи и результаты были получены в бывшем Советском Союзе независимо, и даже прежде, чем они были сформулированы на Западе.

коэффициента объемного расширения, меняются при учете флуктуаций, хотя их расходимость является требованием общей термодинамики, справедливым даже при отсутствии флуктуаций. Аналогично, температуропроводность  $D = \lambda / \rho C_p$  обращается в нуль в критической точке независимо от учета флуктуаций: расходящаяся теплопроводность меняет только степенной закон, определяющий исчезновение коэффициента температуропроводности.

Согласно современной теории критических явлений, подтвержденной наиболее точными экспериментами по светорассеянию, «размер» флуктуационных неоднородностей  $\xi$ , известный как длина корреляции, расходится в критической точке. При движении вдоль критической изохоры асимптотически близко к критической точке:

$$\xi \propto |\tau|^{-\nu}, \quad (4)$$

где  $\nu = 0,630$  – критический показатель, даваемый ренорм-групповой теорией для систем, относящихся к классу универсальности модели Изинга [24–26]. Теория скейлинга предсказывает, что особенность изохорной теплоемкости связана с расходимостью корреляционной длины как

$$C_p \propto \frac{\partial^2 \xi^{-3}}{\partial \tau^2} \propto |\tau|^{-(2-3\nu)}. \quad (5)$$

Таким образом, теория предсказывает степенной закон для расходимости теплоемкости с критическим показателем  $\alpha = 2 - 3\nu = 0,11$ . Это предсказание полностью подтверждается наиболее точными экспериментами [26, 27].

Аналогично, теория динамического скейлинга и теория связанных мод [20–23] предсказывают, что температуропроводность вблизи критической точки должна подчиняться уравнению Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{\lambda}{\rho C_p} = \frac{k_B T}{6\pi\mu\xi}, \quad (6)$$

где  $\mu$  – сдвиговая вязкость. Согласно статическому скейлингу, изобарная теплоемкость сильно расходится вдоль критической изохоры как

$$C_p \propto \xi^{2-\alpha} \propto \tau^{-(2-\eta^0\nu)}, \quad (7)$$

с критическим показателем  $\eta \cong 0.03$  [26]. Следовательно, теплопроводность расходится как

$$\lambda \propto \frac{\xi^{1-\eta}}{\mu}. \quad (8)$$

Сенгерс в заключительной части своей диссертации [10] отметил: «Сходство в поведении  $\lambda$  и  $\zeta$  свидетельствует о том, что резкое увеличение указанных величин в критической области связано с одним и тем же фундаментальным процессом».

Даже после того, как уравнения (5) и (7) были теоретически установлены, отмечалось неправильное толкование асимптотик коэффициентов диффузии и теплопроводности, поскольку регулярной части теплопроводности не уделялось должного внимания. Сенгерс и его ученик Кис разрешили кажущееся противоречие между теорией и экспериментом и доказали справедливость формулы (5) [28]. Позднее было показано, что сдвиговая вязкость также испытывает особенность при приближении к критической точке, хотя и чрезвычайно слабую [29, 30], что должно быть учтено при асимптотическом анализе транспортных свойств в критической области.

Концепция универсальности критической точки была распространена на случай жидких смесей с помощью принципа изоморфизма. Воронель был соавтором ранней формулировки принципа изоморфизма [31], которая впоследствии получила развитие в работе [32], а также в работе, в которой рассмотрены транспортные свойства жидких смесей вблизи критических точек [33].

Благодаря открытиям, сделанным Воронелем и Сенгерсом 55 лет назад, критические явления в жидкостях и жидких смесях стали неотъемлемой частью физики конденсированной материи. Эти удивительные явления единым образом описываются элегантною теорией мезоскопических флуктуаций и убедительно подтверждаются точными экспериментами.

Я благодарю за долгую дружбу и научное сотрудничество (1968–1974) Александра Воронеля и Яна Сенгерса (с 1984 года). Я также благодарю Нину Воронель и Виктора Штейнберга за присланные фотографии.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Воронель А.В., Стрелков П.Г.* Методика измерения теплоемкости конденсированных газов выше их точки кипения. // Приборы и техника эксперимента, 1960, № 6. С. 111–112.
2. *Багацкий М.И., Воронель А.В., Гусак В.Г.* Измерение теплоемкости  $C_V$  аргона в непосредственной близости к критической точке. // Журн. эксп. и теор. физ. 1962. – Т.43, Вып. 2(8). С. 728–729.
3. *Buckingham M.J., Fairbank W.M.* The Nature of the  $\lambda$ -Transition. – In: Progress in Low Temperature Physics / ed. C. J. Gorter, Vol. III, p. 80. – Amsterdam: North Holland Publishing, 1961.
4. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. – New York: Pergamon, 1958.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. – М.: Наука, 1964.
6. *Fisher M.E.* The Nature of Critical Points. – Boulder: University of Colorado Press, 1965.
7. *Voronel A.V.* Liquid State as an Occasional Result of Competing , Richard T. Cox Lecture at the Annual APS March Meeting, Baltimore, Bulletin of the American Physical Society, 2006. – Режим доступа: [http://absimage.aps.org/image/MWS\\_MAR06-2005-001286.pdf](http://absimage.aps.org/image/MWS_MAR06-2005-001286.pdf) .
8. *Kipnis A.Ya., Yavelov B.E., Rowlinson J.S.* Van der Waals and molecular science. – Oxford: Clarendon Press, 1996.
9. *Levelt Sengers J.M.H.* How fluids unmix: discoveries by the School of Van der Waals and Kamerlingh Onnes. – Amsterdam: Koninklijke Nerlandse Akademie van Wetenschappen, 2002.
10. *Sengers J.V.* Thermal Conductivity Measurements at Elevated Gas Densities Including the Critical Region, Thesis (Universiteit van Amsterdam, 1962).
11. *Sengers J.V., Michels A.* Progress in International Research on Thermodynamic Properties. – Princeton: Academic Press, 1962, p. 434.
12. *Voronel A.* Thermal measurements and critical phenomena in liquids. – In: Phase transitions and critical phenomena, vol. 5B / eds C. Domb and M.S. Green, – London: Academic Press, 1976, p. 343.
13. *Anisimov M.A.* Critical phenomena in liquids and liquid crystals (Gordon & Breach Science Publ., 1991).
14. *Moldover M.R., Sengers J.V., Gammon R.V., Hocken R.J.* Rev. Mod. Phys. 51, 79 (1979).

15. *Sengers J.V.* Behavior of viscosity and thermal conductivity of fluids near the critical point. – In: Critical phenomena: proceedings / eds M.S. Green and J.V. Sengers, Washington, D. C.: U.S. National Bureau of Standards, 1966, p. 165.
16. *Widom B.J.* // Chem. Phys. **43**, 3898 (1965).
17. *Kadanoff L.P.* // Physics (Long Is. City, N. Y.) **2**, 263 (1966).
18. *Patashinskiĭ A.Z., Pokrovskii V.L.* Fluctuation theory of phase transitions. – In: Notes on History of Critical Phenomena. – Oxford, Pergamon Press, 1979.
19. *Kadanoff L.P., Swift J.* // Phys. Rev. **166**, 89 (1968).
20. *Halperin B.I., Hohenberg P.C.* // Phys. Rev. **177**, 952 (1969).
21. *Kawasaki K.* // Phys. Rev. A **1**, 1750 (1970).
22. *Ferrell R.A.* // Phys. Rev. Lett. **24**, 1167 (1970).
23. *Fisher M.E.* The theory of critical point singularities. – In: Fenomeni critici, rendiconti della scuola Internazionale di fisica “Enrico Fermi”, LI Corso, edited by M.S. Green, p. 1. New York: Academic Press, 1971.
24. *Wilson K.G.* // Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
25. M.E. Fischer. Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1998).
26. *Sengers J.V., Shanks J.G.* // J. Stat. Phys. **137**, 857 (2009).
27. *Anisimov M.A., Thoen J.* Heat capacities in the critical region. – In: Heat capacities of liquids and vapours, E. Wilhelm and T. M. Trevor (eds.), – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010, p. 307.
28. *Sengers J.V., Keyes P.H.* // Phys. Rev. Lett. **26**, 70 (1971).
29. *Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. **6**, 203 (1985);
30. *Berg R.F., Moldover M.R., Zimmerli G.A.* // Phys. Rev. E **60**, 4079 (1999).
31. *Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е.* Изоморфизм критических явлений. // Журн. эксп. и теор. физ. 1970. Т. 60. № 3. С. 1117–1130.
32. *Anisimov A.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Sengers J.V.* // Phys. Rev. E. **51**, 1199 (1995).
33. *Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Povodyrev A.A., Sengers J.V.* // Physica A **220**, 277 (1995).