

# Критические явления в чистых жидкостях

Д. Ю. Иванов<sup>1</sup>

В работе рассматриваются некоторые нерешённые проблемы физики критических явлений. На основе анализа прецизионных экспериментальных данных показано, что: во-первых, в ближайшей окрестности критической точки чистых жидкостей имеет место переход (второй кроссовер) от изинговского критического поведения к среднеполевому, классическому; во-вторых, ожидаемый вдали от критической точки переход в обратном направлении (первый кроссовер) в чистых жидкостях экспериментально не наблюдается.

*Ключевые слова:* критическая точка, первый и второй кроссоверы, феноменологическая модель критического поведения, реальные системы, чистые жидкости.

## 1. Введение

Проблема фазовых переходов и критических явлений имеет почти двухвековую историю блестящих достижений. В XX веке проблематика этого раздела физики конденсированного состояния восемь раз удостоивалась Нобелевской премии (первым был Ван-дер-Ваальс, 1910, последним – П.-Ж. де Жен, 1991), и ещё семь раз учёные, активно работавшие в этом направлении, становились её лауреатами за свою научную деятельность в других областях физики и химии. Среди Нобелевских лауреатов был и Л.Д. Ландау (1962), получивший премию «за пионерские исследования по теории конденсированных сред». Е. Лифшиц, ближайший сотрудник Ландау, пишет в своих воспоминаниях о нём: «вопрос о характере фазовых переходов второго рода очень интересовал Ландау. В последние годы своей деятельности он много работал над этой трудной проблемой, не успев, однако, прийти к каким-либо определённым результатам» [1]. И это написано уже после получения Ландау Нобелевской премии.

Революционная работа Л. Онсагера [2] позволила понять причину неадекватности всех классических (типа среднего поля) теорий фазовых переходов, а прошедшая через 20 лет после неё знаменитая Вашингтонская конференция 1965 г. [3] окончательно установила новый вектор развития взглядов на природу критических явлений, открыв новый этап в их изучении, на котором доминирует флуктуационный подход к их описанию (см., например, [4–7]). Казалось бы, работы 70-х годов по ренормализационной группе (РГ) и  $\epsilon$ -разложению, за которые К. Вильсон получил в 1982 г. Нобелевскую премию (за создание теории критических явлений), ставят точку в решении этой давней проблемы. Однако В.Л. Гинзбург, сам много сделавший для углубления понимания специфики этого особого универсального состояния вещества (Нобелевская премия 2003 г. за «пионерские работы в области сверхпроводимости и сверхтекучести»), по-прежнему продолжал считать проблему фазовых переходов второго рода и критических явлений «проблемой века» [8].

Важность этой проблемы нашла свое прямое отражение в том, что по ней опубликованы и продолжают публиковаться сотни работ как теоретических, так и экспериментальных,

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 06-03-33117)

и может показаться, что современная теория критических явлений хорошо описывает эксперимент, а современный эксперимент хорошо подтверждает теорию (см., например, [9]).

Однако ещё более 40 лет тому назад Мелвилл Грин, председатель оргкомитета той самой Вашингтонской конференции, поставил весьма важный вопрос, который в переводе звучит так: «почему отклонения от классической теории в критической опалесценции наблюдаются в пределах сотых градуса от критической точки, тогда как отклонения в термодинамических свойствах показывают неклассическое поведение много дальше от неё?» [10]. Этот вопрос, который затрагивает саму природу критических явлений, так до сих пор и не имеет, как нам кажется, своего окончательного решения. И, как выясняется, таких вопросов накопилось довольно много (см., например, [11]), и все они касаются, главным образом, поведения реальных систем. Имея в виду необычайную сложность критических явлений и тот факт, что теория, как правило, оперирует идеализированными модельными представлениями, другого и не стоило ожидать.

В мировой литературе по критическим явлениям накоплен колоссальный экспериментальный материал, который условно можно разделить на две категории. К первой отнесем те работы, в которых условия эксперимента заведомо максимально приближены к тем идеализированным модельным представлениям, для которых и разработана теория. Такого рода работы чрезвычайно важны на начальных этапах становления теории. В теории критических явлений этот период начался уже более сорока лет тому назад и продолжается до сих пор, хотя, на наш взгляд, главные черты статических критических явлений в идеализированных и близких к ним системах известны уже достаточно хорошо. Ко второй категории можно было бы отнести прецизионные комплексные исследования, в которых сделана попытка прямого экспериментального изучения реальных систем, где влияние различных возмущающих факторов полностью не устранено. Соответствующий анализ именно такого рода экспериментов мог бы помочь в решении процитированного выше и многих других не до конца ясных вопросов.

Цель настоящего сообщения состоит в том, чтобы представить и обсудить те, не вызывающие сомнений экспериментальные факты, которые, на наш взгляд, не вписываются в современную теорию критических явлений.

## **2. Поведение критических индексов в широкой окрестности критической точки**

### **2.1. Основные положения современной теории критических явлений**

Основные положения современной теории критических явлений можно суммировать следующим образом (см., например, [5]). Универсальность критических явлений объясняется длинноволновой природой флуктуаций параметра порядка. В непосредственной близости от критической точки флуктуации становятся так велики, что микроскопические детали короткодействующих межмолекулярных взаимодействий оказываются несущественными. Когда же расстояние от критической точки возрастает, можно ожидать перехода (*crossover*) к классическому поведению типа ван-дер-ваальса, или среднего поля. Положение этого кроссовера задается критерием Гинзбурга [12]. Считается, что в соответствии с этим критерием критическая область простирается до значений  $\tau \equiv (T - T_c)/T_c \approx 10^{-2}$ , где  $T_c$  – критическая температура. Отметим здесь, что это значение плохо согласуется с тем фактом, что критическая опалесценция, причиной которой и являются крупномасштабные флуктуации параметра порядка, возникает лишь в области на 2 – 3 порядка ближе по  $\tau$  к критической точке. Именно на это несоответствие и указывал М. Грин [10].

Ключевым элементом можно считать поведение критических индексов, поскольку они поддаются как теоретическому расчёту, так и экспериментальному определению. И, самое

главное, каждой модели критического поведения отвечает свой набор критических индексов. Флуктуационная теория фазовых переходов приходит к выводу о том, что критические индексы зависят только от размерности ( $d$ ) пространства и числа компонент ( $n$ ) параметра порядка. Переходы с одинаковой размерностью параметра порядка образуют один и тот же класс универсальности (см., например, [5, 9]). При этом жидкости, растворы, бинарные сплавы и анизотропные ферро- и антиферромагнетики попадают в один класс универсальности с моделью Изинга ( $d = 3, n = 1$ ). Дальнейший анализ будет относиться, главным образом, к чистым реальным жидкостям, для которых существуют эксперименты высочайшей точности как в ближайшей, так и в широкой окрестности критической точки. При этом чистота образцов, как правило, находится на уровне не хуже 99.999 %, поэтому учитывать влияние примесей не приходится. Температурные градиенты в этих экспериментах обычно также отсутствуют.

## 2.2. Ближайшая окрестность критической точки. Второй кроссовер

Естественно предположить, что чем глубже проникновение в критическую область, тем точнее должны выполняться предсказания теории. Однако ещё в середине 70-х в ходе прецизионного  $ppT$ -эксперимента мы обнаружили асимметрию кривой сосуществования чистой  $SF_6$  и изменение статических критических индексов ( $\beta, \gamma$  и  $\delta$ ) в ближайшей окрестности критической точки в сторону их классических значений и отнесли это изменение на счёт гравитации [13, 14]. Впоследствии этот результат и его интерпретация были подтверждены в прецизионных  $ppT$ -исследованиях на  $SF_6$  [15] и  $CO_2$  [16]. По нашему мнению, механизм влияния гравитации или любого другого поля состоит в деформировании, вплоть до подавления, длинноволновых критических флуктуаций. Известно, что критическая точка является точкой пониженной стабильности [17], иными словами, флуктуации оказываются весьма «хрупкими» образованиями, чрезвычайно чувствительными к возмущениям различной физической природы (гравитационное и электрическое (внутреннее или внешнее) поля, поверхностные силы и сдвиговые напряжения, неидеальность образцов и наличие границ, турбулентность и градиенты, и т. п.). Это, в свою очередь, означает, что, в конце концов, любое воздействие, сколь угодно слабое в обычных условиях, станет фактором первостепенной важности.

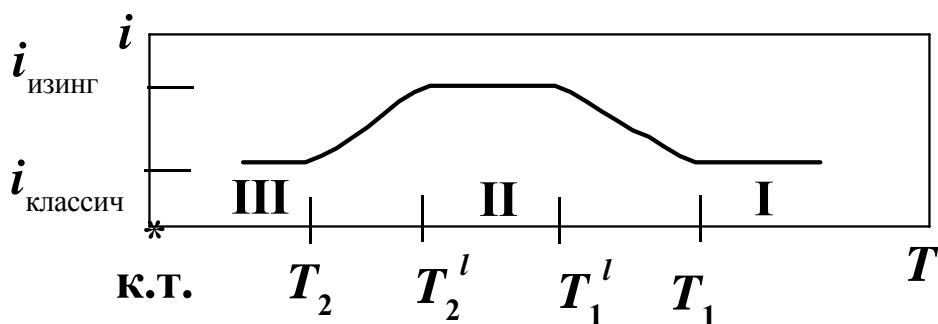


Рис. 1. Кривая, моделирующая поведение критических индексов ( $i$ ) реальных систем по мере их приближения к критической точке (К.Т.) по температуре (аналогично – по плотности). Для  $i_{\text{изинг}} < i_{\text{классич}}$  (например, для критического индекса  $\beta$ ) кривая – зеркально-симметрична относительно горизонтальной оси, проходящей через  $i = i_{\text{классич}}$ , а её плоский участок отвечает уровню  $i = i_{\text{изинг}}$  для этого случая

В соответствии с предложенной нами феноменологической моделью критического поведения (рис. 1) флуктуации будут сначала деформированы (при температуре  $T_2'$ ), а затем (при температуре  $T_2$ ) полностью подавлены полем [11, 18]. Ближайшая окрестность критической точки реальных систем (область III, рис. 1), в отличие от идеализированных, вновь станет областью среднеполевого типа. Переход ( $T_2' \Rightarrow T_2$ ) из изинговской области II в область III был назван нами *вторым кроссовером* [19].

Примечательно, что, как показывает эксперимент, положение второго кроссовера (температура  $T_2'$ ) относительно критической точки сильно зависит от исследуемого свойства. В качестве примера рассмотрим поведение в  $p\rho T$ -эксперименте особенно хорошо представленных в литературе критических индексов  $\beta$  и  $\gamma$ . На рис. 2 показана эволюция критических показателей  $\beta$  и  $\gamma$  в ближайшей окрестности критической точки  $\text{SF}_6$  и  $\text{CO}_2$  в пьезометрах различной высоты. Индекс «эфф» означает лишь то, что значения критических показателей получены в результате обычно принятой процедуры, в частности,  $\gamma_{\text{эфф}} = -d \lg K_T / d \lg \tau$ , где  $K_T$  – изотермическая сжимаемость. Из представленных кривых (рис. 2) следует, что второй кроссовер для наиболее «сильного» критического индекса изотермической сжимаемости ( $\gamma$ ) располагается практически на два порядка дальше от критической точки по температуре, чем аналогичный переход в случае относительно «слабого» индекса кривой сосуществования ( $\beta$ ). Зависимость от исследуемого вещества, как видно из того же рисунка, проявляется исключительно через влияние гравитации, связанное с плотностью вещества и высотой пьезометра.

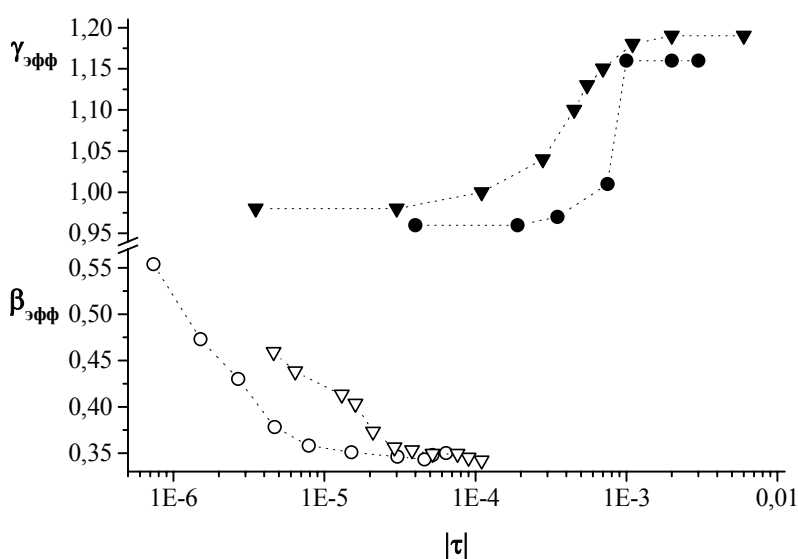


Рис. 2. Изменение эффективных значений критических индексов кривой сосуществования ( $\beta_{\text{эфф}}$ ) и изотермической сжимаемости ( $\gamma_{\text{эфф}}$ ) для чистых  $\text{SF}_6$  ( $\circ, \nabla$  и  $\bullet$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $\blacktriangledown$ ) в зоне второго кроссовера.

Данные для  $\beta$  и  $\gamma$  относятся к области  $\tau < 0$  и  $\tau > 0$ , соответственно.

$\circ$  - [13] и  $\bullet$  - [14, 20] – высота пьезометра 8 мм,  $\nabla$  - [15] и  $\blacktriangledown$  - [16] – высота 30 мм.

Пунктирные линии, соединяющие экспериментальные точки, проведены для удобства восприятия.

### 2.3. Широкая окрестность критической точки. Первый кроссовер

Что касается первого кроссовера – перехода из области I в область II (рис. 1), то, хотя он и был введён в нашу феноменологическую модель [18] логически непротиворечиво, но обсуждение его экспериментальных проявлений проведено не было. Заметим, что статья Гинзбурга [12], была написана в 1960 г., когда современной теории фазовых переходов ещё не существовало. Цель этой статьи состояла в том, чтобы показать, что природа всех

фазовых переходов как второго рода, так и первого, близкого ко второму, одина, а различия носят лишь количественный характер<sup>2</sup>. Основной её тезис: «все переходы второго рода однотипны и различие между ними связано с относительным весом объёмной и корреляционной энергий». Критерий Гинзбурга, основанный на сравнении относительной роли объёмной и корреляционной энергий, фактически предполагает, что флуктуационная зависимость всех свойств вблизи критической точки носит универсальный характер, т.е. положение первого кроссовера зависит только от типа рассматриваемой системы и для разных индексов должно быть одним и тем же.

Это последнее положение физически не кажется оправданным. Поскольку существует различие в величинах критических индексов: есть «большие», такие как ( $\gamma$ ) – индекс сжимаемости (изобарной теплоёмкости), и есть «малые», такие как ( $\alpha$ ) – индекс изохорной теплоёмкости, то само это различие как раз и свидетельствует, по нашему мнению, о различной степени влияния основного механизма (в частности, флуктуационного) на развитие тех или иных процессов вблизи критической точки. Эксперимент в области второго кроссовера, как мы видели, по сути, подтверждает эту мысль: для «большого» индекса  $\gamma \approx 1.2$  (непрерывный рост сжимаемости связан с ростом флуктуаций непосредственно [17]) существенные изменения начинаются практически на две декады по температуре раньше, чем для сравнительно «малого» индекса  $\beta \approx 0.35$  (рис. 2).

В связи с этим возникает аналогичный вопрос по поводу первого кроссовера: каким будет его положение относительно критической точки применительно к различным свойствам системы с точки зрения теории и эксперимента? В некоторых теоретических исследованиях (см., например, [23, 24] и ссылки внутри) температурные зависимости, полученные для трёх индексов ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ), оказались подобными по форме и совершенно одинаковыми по своему положению на температурной оси. Однако будут ли выводы теории подтверждены экспериментально? Для ответа на поставленный вопрос может быть использован колоссальный экспериментальный материал по критическим явлениям, который накоплен в мировой литературе.

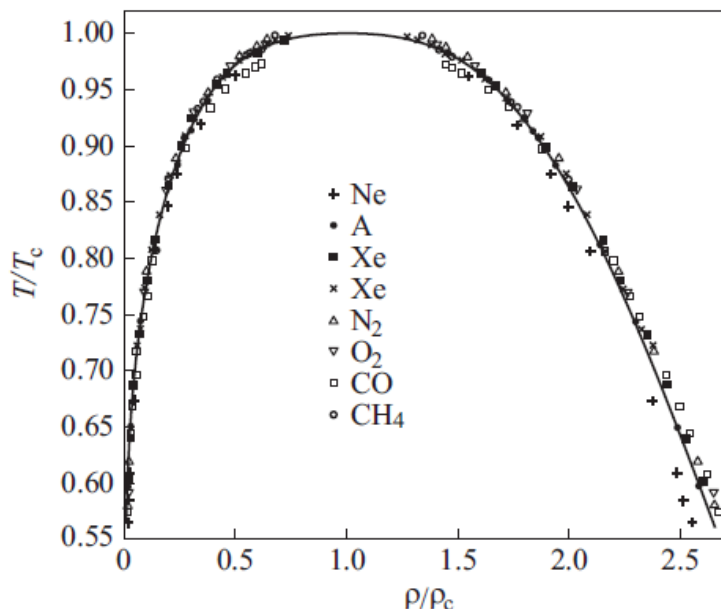


Рис. 3. Обобщённая кривая сосуществования из работы Гугенгейма [25]

<sup>2</sup> Заметим, что ещё в 1947 г. (!) В.К. Семенченко, в основе взглядов которого всегда лежала общая флуктуационная природа этих явлений, впервые сформулировал идею об их термодинамической общности [21]. Однако, как пишет В.П. Скрипов, один из его наиболее ярких учеников и последователей, «... в конце 40-х и в 50-е гг. идея встретила явное или скрытое сопротивление физико-химиков. Семена падали на неподготовленную почву» [22].

В 1945 г. Гугенгейм для выяснения применимости принципа соответственных состояний к различным термодинамическим характеристикам вещества в различных агрегатных состояниях представил обобщённую кривую сосуществования 8 чистых жидкостей (см. рис. 3) [25]. Оказалось, что она представляет собой не квадратичную, как того требует уравнение Ван-дер-Ваальса, а скорее кубическую параболу, которая с ним не согласуется. С тех пор эта работа вошла практически во все изданные к настоящему моменту книги и обзоры по критическим явлениям как пример того, что критический индекс  $\beta=1/3$ , а не  $1/2$ . К сожалению, ни сам автор, ни те, кто впоследствии цитировал его работу, не отметили другой удивительный факт: обобщённая кривая сосуществования хорошо аппроксимировалась простой степенной зависимостью с этим показателем степени от почти нулевого значения приведенной плотности  $\rho/\rho_c$  до значений  $\rho/\rho_c > 2.5$ ! Температурный диапазон также превосходил все мыслимые пределы:  $0.55 < T/T_c < 1$  (рис. 3).

Напомним, что впервые тот факт, что  $\beta \neq 1/2$ , был зафиксирован задолго до Гугенгейма. Ещё в 1900 г. Вершаффельт из лаборатории Камерлинг-Оннеса нашел, что для чистого  $\text{CO}_2$  критический индекс  $\beta=0.3434$  [26] и сохраняет своё значение постоянным до конца исследованной им области, вплоть до  $T_c - T = 68^\circ\text{C}$ . На рис. 4 эти данные представлены в двойном логарифмическом масштабе. Как известно, графики такого типа позволяют не только определить эффективные критические индексы, но и представляют собой очень эффективный инструмент для исследования кроссоверного поведения.

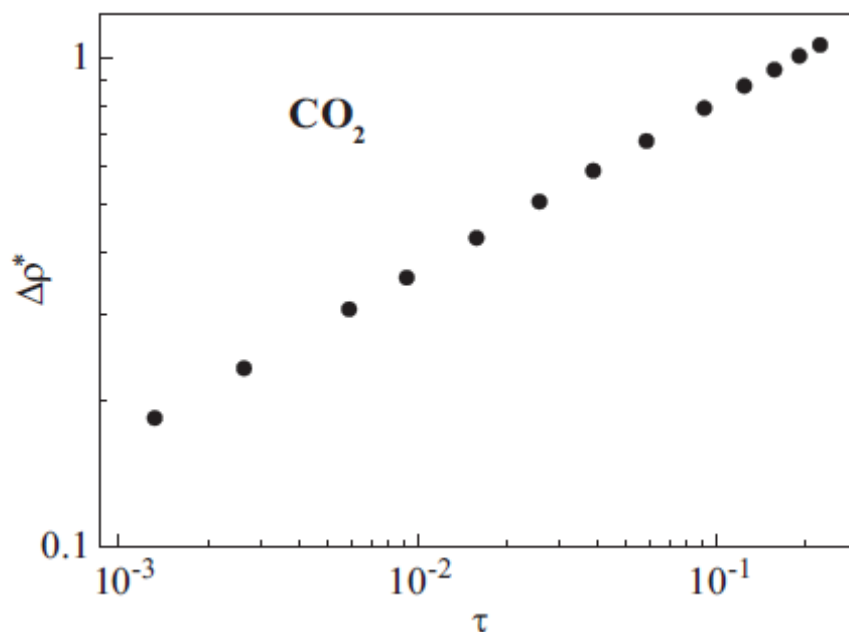


Рис. 4. Кривая сосуществования  $\text{CO}_2$ , построенная по данным [26]

Обратим внимание на то, что во всей исследованной, далеко выходящей за пределы критической, области не наблюдается (рис. 4) ни сколько-нибудь выраженных изломов, ни даже плавного изменения кривизны полученной зависимости, которые свидетельствовали бы об изменении величины критического индекса  $\beta$ , а значит, и о смене характера критического поведения по типу первого кроссовера по мере приближения к критической точке. Эта работа Вершаффельта, как и другие работы голландской школы того времени [27], показывает, что основания для пересмотра положений классической теории критических явлений возникли практически сразу с момента её создания, но история распорядилась иначе, и этого не произошло.

В последние годы  $p\rho T$ -эксперимент высочайшей точности был выполнен на множестве чистых веществ в широкой области параметров состояния, включая и близкую окрестность критической точки в термодинамической лаборатории Бохумского университета (Германия). На основе исходных результатов некоторых из этих исследований [28–34] нами были

построены в двойном логарифмическом масштабе обобщённые зависимости для кривых сосуществования (рис. 5) и изотермической сжимаемости вдоль критической изохоры в однофазной области (рис. 6) некоторых чистых жидкостей различного химического строения [35].

Отсутствие видимых изломов и на этих зависимостях указывает на то, что в реальном эксперименте на чистых жидкостях не удаётся, как это ни странно, обнаружить смены режима и перехода к средне-полевому, классическому, поведению ни на каком удалении от критической точки. При этом эффективные критические индексы  $\beta=(0.3498\pm 0.0014)$  и  $\gamma=(1.144\pm 0.013)$  имеют значения, отличающиеся как от классических, так и от изинговских. В то же время, поскольку «левые» границы температурного диапазона на каждом из приведённых графиков практически совпадают с началом перехода в область второго кроссовера, то можно утверждать, что для реальных чистых жидкостей «изинговская» область, если она существует, чрезвычайно узка.

Обращает на себя внимание и тот факт, что на большом температурном интервале экспериментальные данные хорошо (в пределах погрешности  $\sim 1\%$ ) аппроксимируются одночленными формулами. Это обстоятельство, в свою очередь, ещё раз подтверждает наш вывод о том, что применение многочленных формул при обработке данных, относящихся непосредственно к критической области, скорее всего, избыточно [11]. Вполне эффективно для этих целей могут быть использованы одночленные формулы:  $\Delta\rho^* = B_0 |\tau|^{-\beta}$  для кривой сосуществования ( $\Delta\rho^* \equiv |\rho/\rho_c - 1|$ , где под  $\rho$  понимается плотность сосуществующих жидкости или пара, нижний индекс «с» везде указывает на принадлежность к критической точке) и  $p_c K_T = \Gamma_0 \tau^{-\gamma}$  для изотермической сжимаемости ( $K_T$ ) вдоль критической изохоры в однофазной области [11].

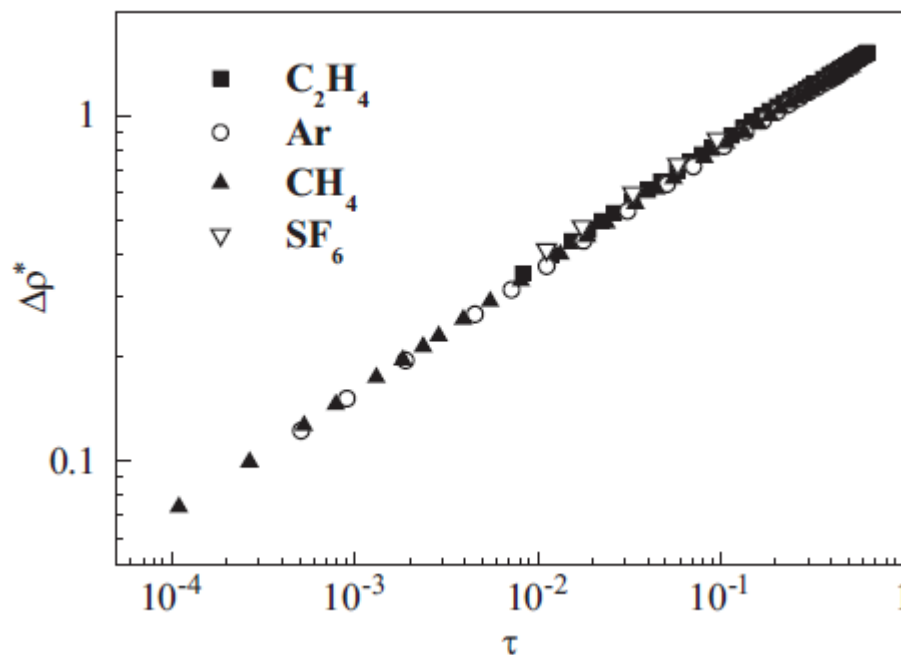


Рис.5. Обобщённые зависимости для кривых сосуществования  $C_2H_4$  [34], Ar [32],  $CH_4$  [28] и  $SF_6$  [29]

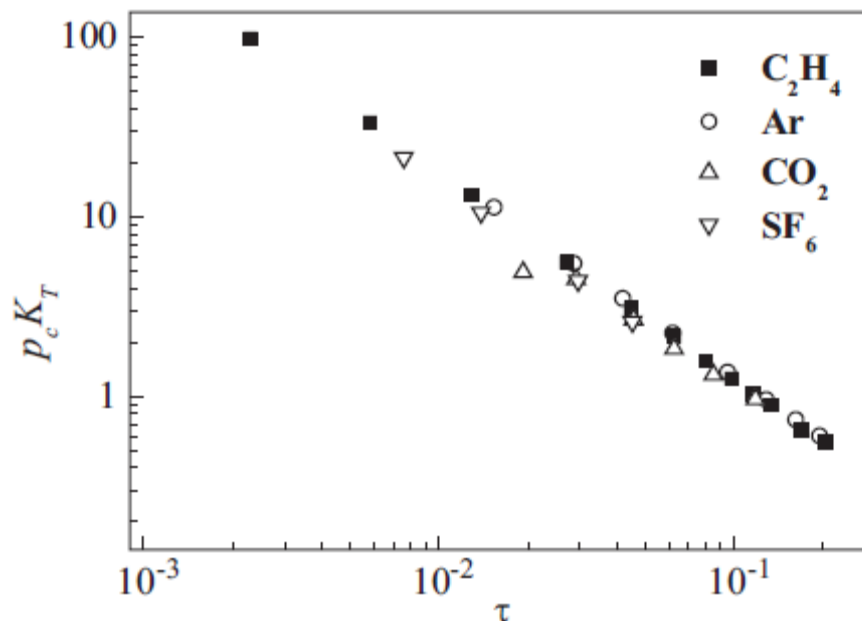


Рис.6. Обобщённые зависимости для изотермической сжимаемости вдоль критической изоchoры в однофазной области для  $C_2H_4$  [33], Ar [31],  $CO_2$  [30] и  $SF_6$  [29]

Тот факт, что все зависимости укладываются на общие кривые, свидетельствует о том, что закон соответственных состояний выполняется на удивительно больших температурных интервалах (на кривых сосуществования – от критической вплоть до тройной точки!). Это может означать, что каким-то образом система «чувствует» свою критическую точку.

Не менее эффектно это обстоятельство проявляется и при изучении температурной зависимости кинетических коэффициентов вблизи критической точки. Среди коэффициентов переноса плотных газов наиболее выраженную аномалию вблизи критической точки имеет теплопроводность. На рис. 7 на примере аммиака [11, 35, 36] показана типичная зависимость коэффициента избыточной критической теплопроводности ( $\Delta\lambda$ ) чистых жидкостей от температуры. При том, что критическая температура аммиака 405.4 K, вполне заметный пик теплопроводности на критической изоchoре поразительно явно прослеживается и при температуре в 502 K, что почти на сто градусов выше.

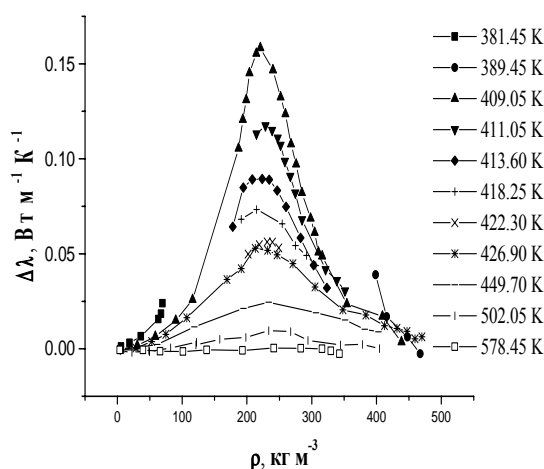


Рис. 7. Коэффициент избыточной критической теплопроводности аммиака



### 3. Заключение

Как видим, почти двухсотлетняя история критических явлений, несмотря на все свои успехи не заканчивается. Казалось, что Нобелевская премия К. Вильсона ставит точку: теория критических явлений создана. Однако прецизионные эксперименты, выполненные в ближайшей окрестности критической точки, неожиданно привели к обнаружению не предсказанного теорией кроссовера, причиной которого, по нашему мнению, является действие полей различной физической природы (гравитационного поля в случае чистых жидкостей [11, 13–16, 19, 35]). Эти воздействия, слабые в обычных условиях, вблизи критической точки становятся фактором, подавляющим крупномасштабные флуктуации. В результате ближайшая окрестность критической точки начинает демонстрировать среднеполевое, классическое поведение.

Напротив, вдали от критической точки, где теория предсказывала наличие перехода от изинговского критического поведения к классическому, этот кроссовер в чистых жидкостях экспериментально не наблюдается. Система демонстрирует монотонное поведение своих термодинамических параметров, при котором критические индексы не претерпевают никаких изменений, оставаясь на больших интервалах изменения температуры и плотности такими же, как и в непосредственной близости от критической точки.

Выяснение того, за счёт каких конкретных механизмов могло бы осуществляться влияние критической точки на статические и динамические характеристики вещества вдали от неё, по-видимому, существенно смогло бы продвинуть нас в понимании природы критических явлений.

### Литература

1. Лифшиц Е.М. Лев Давидович Ландау (1908–1968) // УФН. 1969. Т. 97. Вып. 1. С. 169–186.
2. Onsager L. Crystal Statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117–149.
3. Critical Phenomena // Proc. Conference on phenomena in the neighborhood of critical points / ed. by M.S. Green & J.V. Sengers, NBS Misc. Publ. 273, Washington. 1966. P. 1–242.
4. Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 220 с.
5. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
6. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
7. Вильсон К., Когут Дж.. Ренормализационная группа и  $\epsilon$ -разложение. М.: Мир, 1975. 256 с..
8. Гинзбург В.Л. О перспективах развития физики и астрофизики в конце XX в. В кн.: Физика XX в.: Развитие и перспективы. М.: Наука, 1984. С. 281–330.
9. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
10. Green M.S. Introduction // Proc. Conference on phenomena in the neighborhood of critical points / ed. by M.S. Green & J.V. Sengers, NBS Misc. Publ. 273, Washington. 1966. P. ix–xi.
11. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. 248 с.
12. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков // ФТТ. 1960. Т. 2, вып. 9. С. 2031–2043.

13. Иванов Д.Ю., Макаревич Л.А., Соколова О.Н. Форма кривой сосуществования чистого вещества вблизи критической точки // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20, вып. 4. С. 272 – 276.
14. Иванов Д.Ю., Федянин В.К. Уравнение состояния для классической жидкости в окрестности критической точки // ОИЯИ, Р4–8430, Дубна, 1974. 28 с.
15. Wagner W., Kurzeja N., Pieperbeck B. The thermal behaviour of pure fluid substances in the critical region – experiences from recent ppT measurements on SF<sub>6</sub> with a multi-cell apparatus // Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 79. P. 151 – 174.
16. Kurzeja N., Tielkes Th., Wagner W. The nearly classical behavior of a pure fluid on the critical isochore very near the critical point under influence of gravity // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20, № 2. P. 531 – 562.
17. Балееску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика Т.1. М.: Мир, 1978. 405 с.
18. Иванов Д.Ю. Феноменологическая модель критического поведения реальных систем // Доклады РАН. 2004. Т. 394, № 6. С. 757 – 760.
19. Иванов Д.Ю. Поведение критических индексов в ближайшей окрестности критической точки неидеализированных систем. Второй кроссовер // Доклады РАН. 2002. Т. 383, № 4. С. 478 – 481.
20. Макаревич Л.А., Соколова О.Н., Розен А.М. Сжимаемость SF<sub>6</sub> вдоль критической изохоры (о значении критического индекса  $\gamma$ ) // ЖЭТФ. 1974. Т. 67, вып. 2 (8). С. 615–620.
21. Семенченко В.К. Фазовые переходы и критические явления // ЖФХ. 1947. Т. 21, вып. 12. С. 1461 – 1469.
22. Скрипов В.П. Профессор В.К. Семенченко – учёный и учитель // ВИЕТ 1995. № 4. С. 119 – 127.
23. Agayan V.A., Anisimov M.A., and Sengers J.V. Crossover parametric equation of state for Ising-like systems // Phys. Rev. 2001. E **64**:026125.
24. Kim Y.C., Anisimov M.A., Sengers J.V., and Luijten E. Crossover Critical Behavior in the Three-Dimensional Ising Model // Journal of Statistical Physics. 2003. V. 110. P. 591 – 609.
25. Guggenheim E.A. The principle of corresponding states // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 7. P. 253 – 261.
26. Verschaffelt J.E. On the critical isothermal line and the densities of saturated vapour and liquid in isopentane and carbon dioxide // KNAW, Proceedings, 2, 1899-1900, Amsterdam, 1900, P. 588 – 592.
27. <http://www.knaw.nl/waals/> (дата обращения 08.05.2009)
28. Kleinrahm R., Wagner W. Measurements and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane // J.Chem. Thermodynamics. 1986. № 18. P. 739 – 760.
29. Gilgen R., Kleinrahm R., and Wagner W. Measurements of the (pressure, density, temperature) relation of sulfure hexafluoride (SF<sub>6</sub>) in the homogeneous region at temperatures from 321.15 K to 333.15 K and at pressures up to 8 Mpa and on the coexistence curve at temperatures from 288.15 K to 315.15 K// J.Chem. Thermodynamics. 1992. № 24. P. 953 – 964.
30. Gilgen R., Kleinrahm R., and Wagner W. Supplementary measurements of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at temperatures from 220 K to 360 K and pressures up to 13 Mpa // J.Chem. Thermodynamics. 1992. № 24. P. 1243 – 1250.
31. Gilgen R., Kleinrahm R., and Wagner W. Measurements and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon. I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 90 K to 340 K at pressures up to 12 Mpa // J.Chem. Thermodynamics. 1994. № 26. P. 383 – 398.

32. Gilgen R., Kleinrahm R., and Wagner W. Measurements and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // J.Chem. Thermodynamics. 1994. № 26. P. 399 – 413.
33. Novak P., Kleinrahm R., and Wagner W. Measurements and correlation of the ( $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ) relation of ethylene. I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 105 K to 340 K at pressures up to 12 Мпа // J.Chem. Thermodynamics. 1994. № 28. P. 1423 – 1439.
34. Novak P., Kleinrahm R., and Wagner W. Measurements and correlation of the ( $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ) relation of ethylene II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // J.Chem. Thermodynamics. 1994. № 28. P. 1441 – 1460.
35. Ivanov D.Yu. Critical Behaviour of Non-Ideal Systems Wiley-VCH, 2008. 257.
36. Tufeu R., Ivanov D.Y., Garrabos Y., Le Neindre B. Thermal conductivity of ammonia in a large temperature and pressure range including the critical region // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 422 – 427.

*Статья поступила в редакцию 08.06.2009*

### **Иванов Дмитрий Юрьевич**

д.ф.-м.н., профессор кафедры физики Балтийского государственного технического университета (БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова), (196135, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, 21, кв. 88)  
тел. (812) 373-05-87, e-mail: dmivanov@bk.ru

### **Critical phenomena in pure liquids**

**D. Ivanov**

In work some unsolved problems of the critical phenomena physics are considered. On the basis of the analysis of precision experimental data it is shown, that: first, in the nearest vicinity of a critical point of pure liquids a transition (the second crossover) from Ising-like critical behavior to mean-field, classical, one takes place; secondly, in pure liquids the transition in the opposite direction (the first crossover) which is expected far from a critical point is experimentally not observed.

*Keywords:* critical point, first and second crossovers, phenomenological model of critical behavior, real systems, pure liquids.