

же плотность числа частиц n , как и стабильная фаза II, а объём $V = N/n$. Энергетич. затраты Φ_S на образование поверхности пропорциональны числу частиц на поверхности: $\Phi_S = \alpha S$, энергия образования поверхности единичной площади α наз. коэф. поверхностного натяжения. Для изотропных фаз мин. поверхность $S = 4\pi R^2$ при заданном объёме $V = 4\pi R^3/3$ имеет сферич. зародыш радиуса R . Общее изменение энергии $\Phi(P, T; R)$ для такого зародыша равно

$$\Phi = \Phi_S - \Phi_V = 4\pi R^2 \alpha - 4\pi R^3 n (\mu_1 - \mu_{II})/3.$$

Зародыш малого размера энергетически невыгоден из-за относительно большой поверхности, ф-ция $\Phi(R)$ имеет максимум при $R = R_c$, $R_c = 2\alpha/n(\mu_1 - \mu_{II})$. Зародыш радиуса R_c наз. критическим. Вблизи линии ФП разность $\mu_1 - \mu_{II}$ мала и размер R_c велик по сравнению с межатомным.

Энергия $\Phi(R_c)$ определяет мин. высоту барьера, к-рый необходимо преодолеть для перехода из метастабильной фазы в стабильную. Вероятность флуктуац. образования критич. зародыша $\sim \exp[-\Phi(R_c)/kT]$. Этой же величине пропорционально время жизни метастабильного состояния. Для более точного анализа необходимо кинетич. рассмотрение процесса нуклеации. Изменение размеров зародышей рассматривают как результат случайных присоединений и отрывов частиц от зародыша новой фазы. В среднем такое броуновское движение приводит к уменьшению величины $\Phi(R)$, т. е. к уменьшению зародышей с размером, меньшим критического, и к увеличению зародышей размера больше R_c . За счёт флуктуаций возможен с малой вероятностью рост малого зародыша до размера R_c , после чего с подавляющей вероятностью этот зародыш будет продолжать расти. В области малых размеров вероятность рождения докритич. зародышей велика. Диффузия зародышей по размерам из области $R < R_c$ приводит к потоку I зародышей в область закритич. размеров. Число зародышей, переходящих в единицу времени в область закритич. размеров, в единице объёма системы равно $I_c = \omega \exp[-\Phi(R_c)/kT]$, предэкспоненц. фактор ω зависит от кинетич. характеристик.

При удалении от линии ФП высота барьера $\Phi(R_c)$, размер критич. зародыша и время жизни метастабильного состояния уменьшаются. Для описания зародышей атомных размеров требуется микроскопич. подход. Метастабильные состояния переходят в нестабильные на с п и н о д а л и — линии абс. неустойчивости [линии (2) на рис. 1]. Вблизи этой линии характер зародыша изменяется. Критич. зародыш здесь имеет форму и размер, зависящие от близости к спинодали.

По мере появления и роста зародышей степень метастабильности нач. фазы падает. Это приводит к увеличению критич. размера зародышей R_c и уменьшению вероятности их возникновения. Мелкие зародыши становятся неустойчивыми и исчезают. Определяющую роль на этой стадии приобретает процесс роста крупных зародышей за счёт «поедания» мелких (процесс коалесценции). В случае выпадения растворённого вещества из пересыщ. твёрдого раствора зародыши в целом неподвижны и растут только за счёт диффуз. подвода вещества. При малой нач. концентрации раствора, когда непосредств. взаимодействием зародышей можно пренебречь, можно найти асимптотич. временные зависимости критич. размера зародыша R_c , полного числа зародышей \bar{N} и степени пересыщения раствора Δ : $R_c(t) \sim t^{1/3}$, $\bar{N}(t) \sim t^{-1}$, $\Delta(t) \sim t^{-1/3}$. Ф-ция распределения зародышей по размерам $g(R)$ имеет автомодельный вид: $g(R)dR = G[R/R_c(t)]dR/R_c(t)$, где $G(x) = 3^2 e^x \exp[-3/(3-2x)]/2^{3/2} (x+3)^{1/2} (3/2-x)^{11/2}$ при $x < 3/2$; $G(x) = 0$ при $x > 3/2$. Для процесса коалесценции в жидкой фазе определяющим является непосредств. слияние зародышей, участвующих в гидродинамич. движениях. В этом случае временные зависимо-

сти и ф-ция распределения зародышей определяются др. выражениями.

Реальные процессы нуклеации и коалесценции обладают рядом особенностей по сравнению с рассмотренной простейшей моделью. Так, при ФП 1-го рода в кристаллах и жидких кристаллах необходимо учитывать влияние анизотропии, а также энергии упругой деформации, что может приводить к существ. изменению результатов для размера и вероятности возникновения критич. зародыша. На процесс роста зародышей в твёрдой (или жидкокристаллич.) фазе существенно влияет присутствие даже малых концентраций дефектов, к-рые тормозят движение межфазных границ, так что рост зародышей достаточно большого размера оказывается экспоненциально медленным. В жидкостях скорость образования критич. зародышей обычно определяется присутствием разл. рода посторонних включений, к-рые служат центрами образования новой фазы, что существенно ускоряет процесс ФП. В ряде случаев, напр. при конденсации насыщ. пара, соприкасающегося со стенками сосуда, полностью смачиваемыми данной жидкостью, ФП происходит без образования зародышей. В таких случаях существование метастабильной фазы невозможно.

Фазовый переход 2-го рода. К. ф. п. в этом случае определяется медленной релаксацией параметра порядка ϕ к своему равновесному значению. Обычно предполагают, что процесс релаксации носит чисто диссипативный характер, при этом скорость изменения параметра $\phi(x)$ пропорц. обобщённой силе $\delta F/\delta \phi$: $\partial \phi/\partial t = -\Gamma \delta F/\delta \phi$, где $F\{\phi(x)\}$ — функционал свободной энергии (см. Ландау теория), Γ — кинетич. коэф. Простейшее приближение к р и т и ч. д и н а м и к и получится, если пренебречь пространств. флуктуациями параметра порядка, а кинетич. коэф. Γ считать пост. величиной, не изменяющейся при приближении к критической точке T_c . В результате особенность времени релаксации t_c вблизи T_c для параметра порядка совпадает с особенностью обобщённой восприимчивости χ .

Общий подход к критич. динамике, при к-ром особенности динамич. величин выражаются через термодинамич. критические показатели, наз. динамич. масштабной инвариантностью. Конкретное применение этого подхода, как и вообще К. ф. п. 2-го рода, существенно зависит от существования в системе гидродинамич. гольдстоуновских мод (степеней свободы), характеризующих локальными значениями термодинамич. параметров (темпер., давления, плотности и др.), а также скорости, меняющихся в пространстве и во времени. Гидродинамич. подход оправдан тогда, когда характерные масштабы $\sim q^{-1}$ и времена $\sim \omega^{-1}$ движений велики по сравнению со статич. радиусом корреляции r_c и временем релаксации флуктуаций t_c . В окрестности ФП величины r_c и t_c растут, а область применимости гидродинамики сужается. Движения в области $qr_c \gg 1$, $\omega t_c \gg 1$ не имеют гидродинамич. характера, они не зависят от величины $\tau = T/T_c - 1$, а мнимая часть частоты не меньше действительной. Такие движения наз. флуктуационными. Согласно гипотезе динамич. масштабной инвариантности, характерные частоты гидродинамич. и флуктуац. мод можно описать единым образом: $\omega = q^{\Delta} \omega_f(qr_c)$, где Δ — динамич. критич. показатель, $f(x)$ — безразмерная ф-ция. В нек-рых случаях, когда гидродинамич. движения имеют коллоид. характер в упорядоч. фазе и диффузионный — в неупорядоченной, гипотеза динамич. масштабной инвариантности позволяет определить величину Δ и зависимости кинетич. коэф. от τ . Для ФП в сверхтекучем состоянии $\Delta = 3/2$, скорость второго звука $u_2 \sim |\tau|^{1/3}$, его затухание $\sigma \sim |\tau|^{-1/3}$, теплопроводность выше точки перехода $\lambda \sim |\tau|^{-1/3}$; эти выводы подтверждаются экспериментом. Для ФП в изотропном ферромагнетике $\Delta = 5/2$, коэф. спиновой диффузии $D_s \sim |\tau|^{1/3}$. Эксперименты по нейт-