

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОЕМОСТИ В КОНЕЧНЫХ СИСТЕМАХ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ СМЕШЕНИЯ

В. П. Воронов, В. М. Булейко

*Институт проблем нефти и газа Российской академии наук
117917, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 сентября 1997 г.

Измерена теплоемкость смеси 2,6-лутидин — вода в окрестности нижней критической точки смешения в объеме и в пористых средах. Результаты измерений интерпретируются в рамках скейлинга в системе с конечным размером. В частности, получена универсальная функция отношения t/t^* (t — безразмерное отклонение температуры максимума теплоемкости $T_m(L)$, t^* — характерная безразмерная температура, зависящая от размера пор L), описывающая поведение теплоемкости в окрестности критической точки в пористых средах с различным размером пор. Полученные результаты согласуются с предсказаниями скейлинга в системе с конечным размером и с данными численного расчета теплоемкости конечной трехмерной модели Изинга.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается большой интерес к исследованию фазовых переходов в жидкостях, помещенных в пористую среду. Связано это с несколькими обстоятельствами. Во-первых, пористая среда характеризуется большой поверхностью и поэтому поверхностные явления играют существенную роль. Во-вторых, пористая среда представляет собой конечную систему размером L (характерный размер пор), который может оказаться соизмерим с корреляционной длиной ξ_c . Очевидно, что термодинамические свойства вещества в пористой среде при этом зависят от соотношения между L и ξ_c и могут существенно отличаться от объемных свойств ($L \gg \xi_c$). В окрестности фазовых переходов второго рода, когда корреляционная длина по мере приближения к критической температуре T_c расходится:

$$\xi_c = \xi_0 [(T - T_c)/T_c]^{-\nu},$$

такая ситуация может реализоваться в экспериментально достижимой к T_c области уже для характерных размеров системы $L \sim 10^4 \text{ \AA}$.

Экспериментальные данные [1–7] по изучению фазовых переходов в пористой среде интерпретируются, как правило, в рамках теории фазовых переходов в случайном поле, когда $L \ll \xi_c$ и пористая среда играет роль случайного поля. Лишь в работе [8], в которой измерялась теплоемкость ^4He в окрестности λ -перехода, помещенного в пористую среду, проводится сравнение экспериментальных данных с предсказаниями гипотезы скейлинга в системе с конечным размером (finite-size scaling) [9, 10].

Известно, что в объемной системе поведение теплоемкости в широкой окрестности критической точки описывается выражением:

$$C_p = A^\pm |\tau|^{-\alpha} + D^\pm |\tau|^{\Delta-\alpha} + B^\pm + E\tau, \quad (1)$$

где $\tau = (T_c - T)/T_c$, α — критический показатель теплоемкости, $(B^\pm + E\tau)$ — регулярная часть теплоемкости. Второй член в (1) представляет неасимптотическую поправку Вегнера, $\Delta = 0.5$. Знаки «+» и «-» обозначают неупорядоченную и упорядоченную фазы соответственно.

В системе с конечным размером поведение теплоемкости в окрестности критической точки зависит от характерного размера системы L . Когда корреляционная длина ξ_c становится соизмерима с размером системы, аномальное поведение теплоемкости подавляется и вместо расходимости она при

$$t_m(L) = (T_m(L) - T_c)/T_c$$

имеет максимум

$$C_m \sim (L/\xi_0)^{\alpha/\nu}.$$

Рост корреляционной длины также ограничивается, достигая максимального значения $\xi_{max} \approx \xi_0 t_m(L)^{-\nu}$.

Согласно гипотезе скейлинга в системе с конечным размером теплоемкость может быть представлена в виде

$$C_p(t, L) = A^\pm |t|^{-\alpha} F(t/t^*) + C_{reg}, \quad (2)$$

где $F(t/t^*)$ — универсальная функция безразмерного параметра t/t^* . Здесь отклонение температуры системы t определяется относительно температуры максимума теплоемкости $T_m(L)$ ($t = (T - T_m(L))/T_m(L)$), которое отличается от обычного определения t относительно объемной критической температуры T_c . Однако в эксперименте $T_m(L)$ является единственно выделенной температурой в поведении теплоемкости. В пределе для объемной системы ($L \rightarrow \infty$) $T_m(\infty) = T_c$. Характерная температура

$$t^* \sim (L/\xi_0)^{-1/\nu}$$

имеет смысл температуры, при которой поведение теплоемкости в системе размером L начинает отклоняться от объемного поведения.

Явный вид универсальной функции $F(t/t^*)$ в рамках скейлинга в конечной системе не предсказывается, однако ее асимптотическое поведение нетрудно определить. Действительно, когда $(t/t^*) \gg 1$, теплоемкость должна вести себя, как и в объемной системе. В этом случае

$$F(t/t^*) = \text{const} \approx 1.$$

При $(t/t^*) \ll 1$ аномалия теплоемкости подавляется при характерной температуре $t^*(L)$, т. е. $A^\pm |t|^{-\alpha} F(t/t^*) = A^\pm |t^*|^{-\alpha}$, и следовательно,

$$F(t/t^*) \approx (t/t^*)^\alpha.$$

Таким образом, универсальная функция должна иметь следующие асимптотики:

$$F(t/t^*) = \frac{C_p(t, L) - C_{reg}}{A^\pm |t|^{-\alpha}} \approx \begin{cases} \text{const}, & (t/t^*) \gg 1, \\ (t/t^*)^\alpha, & (t/t^*) \ll 1. \end{cases} \quad (3)$$

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке предсказаний скейлинга в системе с конечным размером на примере измерения теплоемкости в окрестности нижней критической точки смешения смеси 2,6-лутидин — вода, помещенной в пористые среды с различным характерным размером пор L (пористая среда рассматривалась как система с конечным размером). Поскольку пористая среда имеет сложную геометрию, возникают вопросы: зависит ли вид универсальной функции $F(t/t^*)$ от геометрии пор и в какой мере пористая среда может служить моделью системы с конечным размером. С этой целью мы проверили на основании экспериментальных данных по теплоемкости существование единой зависимости $F(t/t^*)$, определяемой выражением (3), и сравнили ее с аналогичной зависимостью, полученной по результатам численного расчета теплоемкости конечной трехмерной модели Изинга для различного числа спинов L^3 , представляющей идеальную систему с конечным размером.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Теплоемкость смеси 2,6-лутидин — вода, помещенной в пористую среду, была измерена на адиабатическом микрокалориметре [11] с объемом ячейки 0.29 см^3 . Измерения проводились в режиме сканирования со скоростью $0.3\text{--}1 \text{ К/час}$. Температура в ячейке измерялась платиновым термометром сопротивления (номинальное сопротивление в тройной точке воды 100 Ом), расположенным на внутреннем тепловом экране. Температура внутреннего экрана следовала за температурой ячейки и контролировалась термопарой.

В качестве пористой среды использовались пористые стекла, изготовленное в Институте точной механики и оптики (Санкт-Петербург). Пористые стекла получены из натрий-боросиликатного стекла путем выщелачивания окислов натрия и бора после охлаждения ниже температуры фазового распада и стеклования и представляют собой сеть случайно соединенных между собой каналов. Нами использовались пористые стекла с характерным размером пор 1000 \AA и 100 \AA с удельной поверхностью $\approx 20 \text{ м}^2/\text{см}^3$ и $\approx 100 \text{ м}^2/\text{см}^3$, соответственно. Из стекол были сделаны цилиндрические матрицы диаметром 5 мм и длиной 14 мм , так что они плотно помещались в калориметрическую ячейку. Кроме стеклянных была изготовлена приблизительно таких же размеров пористая матрица из никелевых шариков с узким распределением по диаметру, спрессованных под высоким давлением, с характерным размером пор $\approx 2500 \text{ \AA}$ ¹⁾. Объем пор по отношению к общему объему матриц составлял: для стеклянной матрицы 1000 \AA — 67% , для стеклянной матрицы 100 \AA — 26% и для никелевой матрицы 2500 \AA — 35% .

Перед насыщением смесью матрицы промывались растворителем и высушивались при температуре $\approx 200^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. В сосуд с приготовленной смесью известной концентрации, находящейся в однофазном состоянии ($T < T_c$), помещались пористые матрицы, которые пропитывались составом под действием капиллярных сил. Специально проведенные измерения на стеклянной матрице 1000 \AA показали, что насыщение матриц происходит с той же средней концентрацией, что и концентрация в

¹⁾ Матрицы из никелевых шариков, спрессованных под высоким давлением, были изготовлены в ИВД РАН (г. Троицк, Московская обл.) по методике, разработанной В. А. Сидоровым и О. Б. Циок.

сосуде. Для этого приготавливалась смесь с концентрацией $x \approx 0.15$ весовых долей лутидина (в.д.л.) количеством немногим больше двойного объема пор матрицы. Матрица насыщалась приготовленной смесью, и по максимуму теплоемкости определялась ее температура расслоения. Затем матрица высушивалась и снова насыщалась из оставшейся части объема. В обоих случаях измеренные температуры расслоения совпали. Это свидетельствует о том, что после первого насыщения концентрация смеси в сосуде осталась неизменной. Обычно стеклянная матрица 1000 Å насыщалась ≈ 0.18 г смеси, стеклянная матрица 100 Å и никелевая — приблизительно 0.06 г.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Ранее [11] нами были измерены в объеме кривая сосуществования смеси 2,6-лутидин — вода и теплоемкость для критической концентрации $x_c = 0.29$ в.д.л. в окрестности критической точки смешения. Данные по теплоемкости аппроксимировались выражением (1). Критическая температура $T_c = (33.6339 \pm 0.0002)^\circ\text{C}$ была определена по характерному излому на зависимости энтальпии $H(T)$ при медленном сканировании со скоростью $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ К/час в узкой окрестности T_c . Результаты обработки приведены в первой строке таблицы. В неупорядоченной фазе поправка Вегнера оказалась незначимой. Критический показатель теплоемкости совпал с теоретическим значением $\alpha = 0.11$ [12]. Универсальное соотношение между коэффициентами при асимптотическом члене, полученное из эксперимента, $A^-/A^+ = 1.77$ в пределах ошибки его определения также согласуется с теоретическим значением 1.82 [13].

Таблица

Значения параметров в выражении (1), полученные из обработки экспериментальных данных по теплоемкости 2,6-лутидин — вода в объеме (первая строка таблицы) и данных численного расчета конечной трехмерной модели Изинга [16], экстраполированных к бесконечной системе

A^+	A^-	α	D^+	D^-	B^+	B^-	E
4.67	8.20	0.111	—	-17.17	88.59	91.10	-8.83
± 1.5	± 2.6	± 0.018	—	± 2.0	± 0.64	± 1.0	± 1.65
1.49	2.15	(0.11)	0.41	-1.89	-1.81	-0.69	—
± 0.1	± 0.04	—	± 0.2	± 0.1	± 0.02	± 0.08	

Для определения критических концентраций смеси 2,6-лутидин — вода в пористых средах были измерены кривые сосуществования. Температура расслоения $T_p(x)$ для разных концентраций определялась по максимуму теплоемкости. В пористом стекле с размером пор 100 Å максимум теплоемкости выражен очень слабо и ошибка определения температуры расслоения велика. Поэтому мы не приводим эти данные для количественного сравнения. На рис. 1 представлены кривые сосуществования 2,6-лутидин — вода, измеренные в пористом стекле с размером пор 1000 Å, пористом никеле и в объеме. Наблюдаются два эффекта, связанные с пористой средой. Кривые сосуществования смещены по отношению к кривой сосуществования в объеме в сторону более высоких концентраций. Это указывает на то, что на поверхности пористых

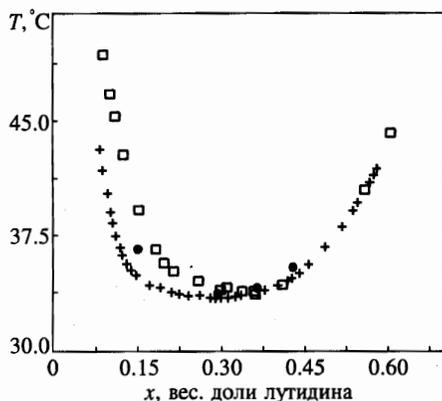


Рис. 1. Кривая сосуществования смеси 2,6-лутидин — вода в объеме (+), в пористом стекле с характерным размером пор 1000 Å (□) и в пористом никеле с размером пор 2500 Å (•)

матриц образуется связанный слой лутидина [14], приводящий к уменьшению концентрации в объеме пор. Образование слоя лутидина на поверхности пористых матриц из стекла марки *Vycor* наблюдалось и в работе [4]. Другой эффект — увеличение температур минимума кривых сосуществования в пористых средах по сравнению с T_c в объеме (смещение температуры максимума теплоемкости $T_m(L)$). По минимуму кривых сосуществования определены следующие критические параметры смеси в пористых средах: в пористом стекле с размером пор 1000 Å $x_c \approx 0.32$ в.д.л., $T_m = 33.93^\circ\text{C}$ и в пористом никеле с размером пор 2500 Å $x_c \approx 0.30$ в.д.л., $T_m = 33.705^\circ\text{C}$.

На рис. 2 показано поведение теплоемкости в объеме и в пористых средах в окрестности критической точки. С уменьшением размера пор аномалия теплоемкости резко уменьшается. На этом же рисунке приведена для иллюстрации теплоемкость в стеклянной матрице с характерным размером пор ≈ 100 Å для $x = 0.57$ в.д.л. $\approx x_c$. Аномалия теплоемкости подавлена полностью и выглядит в виде очень слабого (на уровне шумов) максимума при $T \approx 45^\circ\text{C}$ (см. вставку на рис. 2), размытого в широком интервале температур. Область подавления аномалии теплоемкости в зависимости от размера пор хорошо видна на рис. 3, где те же данные представлены в зависимости от $|t|^{-\alpha}$ ($\alpha = 0.11$, $t = (T - T_m(L))/T_m(L)$). Вдали от температуры максимума T_m теплоемкость в пористой среде ведет себя так же, как и в объеме, а при некоторой характерной температуре $t^*(L)$ начинает отклоняться от объемного поведения.

Для сравнения на рис. 4 приведены данные по теплоемкости на один спин [15], полученные численным расчетом конечной трехмерной модели Изинга для различного числа спинов L^3 , или, что то же самое, для различных размеров периодической решетки L . Видно, что качественно теплоемкость ведет себя так же, как и полученная нами в эксперименте.

Для построения универсальной функции $F(t/t^*)$ в соответствии с выражением (3) из экспериментальных значений теплоемкости в пористой среде были вычтены регулярная часть теплоемкости и неасимптотическая поправка Вегнера, полученные из обработки теплоемкости в объеме (см. таблицу). При этом предполагалось, что регулярная часть теплоемкости не зависит от характерного размера пор. Значения коэффициентов A^\pm и критического показателя α также взяты из обработки теплоемкости в объеме. На рис. 5 представлены в логарифмическом масштабе полученные таким образом функции F для неупорядоченной и упорядоченной фаз. Характерная температура t^* при

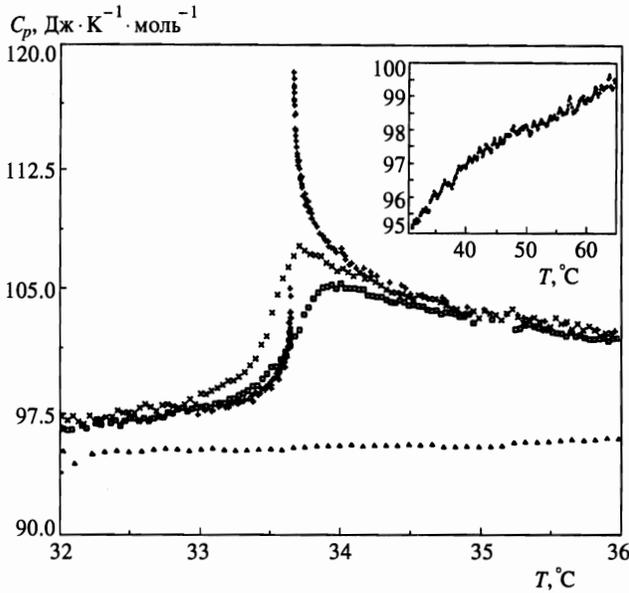


Рис. 2. Теплоемкость смеси 2,6-лутидин — вода при критических концентрациях: + — в объеме, × — в пористом никеле 2500 Å, □ — в пористом стекле с размером пор 1000 Å и ▲ — в пористом стекле с размером пор 100 Å. На вставке представлена теплоемкость в пористом стекле с размером пор 100 Å в широком интервале температур

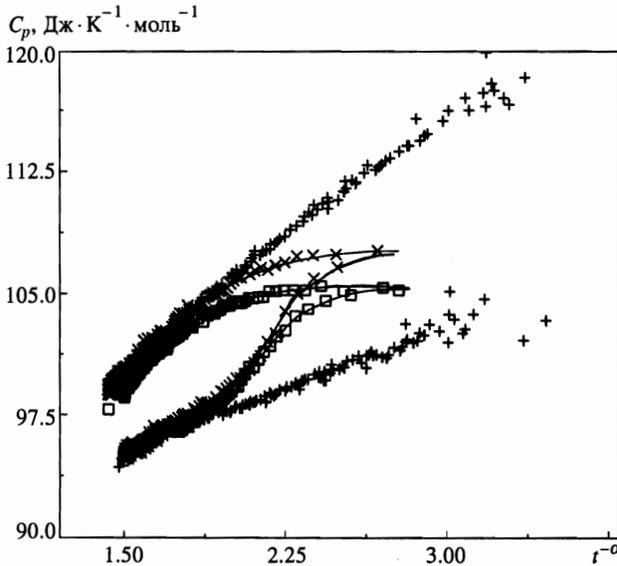


Рис. 3. Теплоемкость смеси 2,6-лутидин — вода при критических концентрациях в объеме (+), в пористом никеле с размером пор 2500 Å (×) и в пористом стекле с размером пор 1000 Å (□) в зависимости от $t^{-\alpha}$, $\alpha = 0.11$. Сплошные линии проведены для лучшего восприятия на глаз

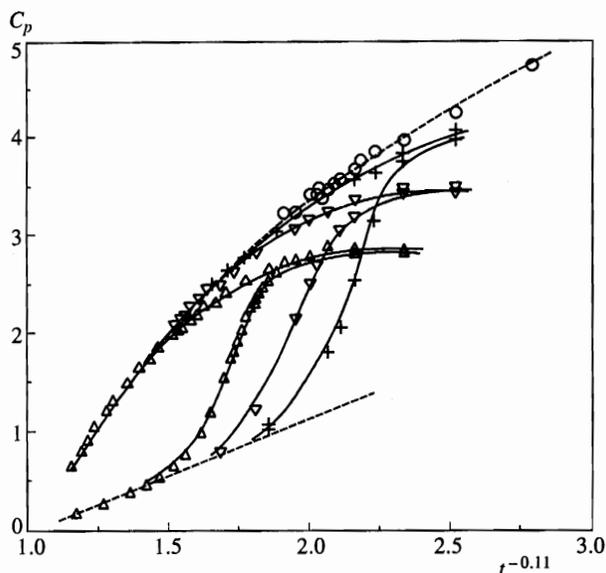


Рис. 4. Численный расчет теплоемкости на один спин для конечной трехмерной модели Изинга для различных размеров решетки L [15] в зависимости от $t^{-\alpha}$ ($\alpha = 0.11$): $L = 32$ (Δ), 64 (∇), 128 ($+$), 256 (\circ). Сплошные линии проведены для лучшего восприятия на глаз

этом была подгоночным параметром. Кроме того, значения теплоемкости в пористой среде были смещены по отношению к теплоемкости в объеме на некоторую постоянную величину, связанную с различием критических концентраций в пористой среде и объемной (разные молекулярные веса).

На этих же рисунках приведены функции $F(t/t^*)$, построенные аналогичным способом по результатам численного расчета теплоемкости для конечной трехмерной модели Изинга [15]. Для этого, как и при обработке экспериментальных данных, необходимо было определить регулярную часть теплоемкости и коэффициенты A^\pm и D^\pm . Штриховые линии на рис. 4, огибающие кривых теплоемкости для разных L , представляют собой поведение теплоемкости в объемной системе в упорядоченной (верхняя линия) и неупорядоченной (нижняя линия) фазах. Точки, лежащие на огибающих, аппроксимировались выражением (1) без линейного члена в регулярной части. При этом критическая температура $T_c = 4.511526$, полученная из расчета, и критический показатель $\alpha = 0.11$ были фиксированы. Результаты обработки приведены во второй строке таблицы. К сожалению, в неупорядоченной фазе оказалось мало данных для обработки, поэтому эти значения коэффициентов следует рассматривать как приблизительные.

Из рис. 5 видно, что вид функций $F(t/t^*)$ различен в неупорядоченной и упорядоченной фазах. По нашему мнению, это связано с несимметричным характером поведения теплоемкости относительно критической температуры T_c . В упорядоченной фазе амплитуда флуктуационной части теплоемкости A^- примерно в два раза больше амплитуды теплоемкости в неупорядоченной фазе A^+ . Поэтому теплоемкость достигает разных значений в упорядоченной и неупорядоченной фазах при одинаковом удалении от T_c , оставаясь конечной. В результате образуется переходная область от меньшего

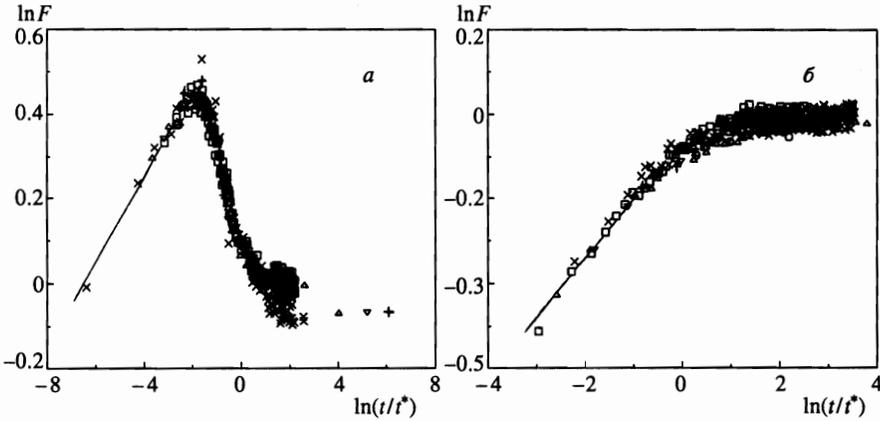


Рис. 5. Универсальная функция $F(t/t^*)$ в неупорядоченной (а) и упорядоченной (б) фазах в логарифмическом масштабе. Функция получена по экспериментальным данным теплоемкости 2,6-лутидин — вода в пористом никеле 2500 Å (×), пористом стекле 1000 Å (□) и численным расчетом теплоемкости для конечной трехмерной модели Изинга с размером решетки $L=32$ (Δ), 64 (∇), 128 (+), 256 (◦)

значения теплоемкости к большему значению с максимумом теплоемкости при $t_m(L)$, всегда смещенным в сторону упорядоченной фазы, и дополнительным вкладом в теплоемкость неупорядоченной фазы (см. рис. 2). Дополнительный вклад проявляется в виде «горба» в поведении $F(t/t^*)$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Из обработки экспериментальных данных следует, что существует единая зависимость

$$\frac{C_p(t, L) - C_{reg}}{A^\pm |t|^{-\alpha}} = F(t/t^*)$$

от безразмерного параметра (t/t^*) , описывающая поведение теплоемкости в конечных системах. Кроме того, такая же функция, построенная по данным теплоемкости конечной трехмерной модели Изинга с разным количеством спинов L^3 , согласуется с экспериментальной. Это позволяет нам утверждать, что функция $F(t/t^*)$ является универсальной и не зависит от среды, моделирующей конечную систему.

Асимптотическое поведение полученной универсальной функции соответствует предсказаниям гипотезы скейлинга в системе с конечным размером (3). Действительно, как следует из рис. 5, при $t/t^* \gg 1$ функция $F(t/t^*)$ выходит на постоянное значение $F(t/t^*) \approx 1$, соответствующее поведению теплоемкости в объеме. В другом пределе, когда $t/t^* \ll 1$, функция $F(t/t^*)$ имеет степенную зависимость $F(t/t^*) \propto (t/t^*)^\alpha$. При этом угол наклона сплошных линий на рис. 5 соответствует значению $\alpha = 0.11 \pm 0.02$.

В работе [16] приведен график универсальной функции $F(t/t^*)$, рассчитанной в ϵ -разложении при $\epsilon = 1$, который визуальнo похож на универсальную функцию, представленную на рис. 5, но с точностью до наоборот. Характер поведения $F(t/t^*)$ в упо-

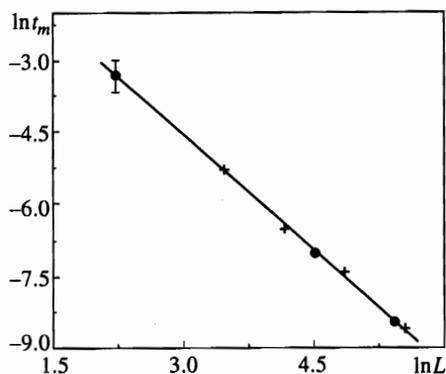


Рис. 6. Логарифмическая зависимость температуры максимума теплоемкости в конечной системе (относительно критической температуры в объеме) $t_m = |(T_c - T_m(L))/T_c|$ от размера системы: ● — экспериментальные данные, + — данные численного расчета трехмерной модели Изинга. Для удобства сравнения экспериментальные данные смещены по оси x на некоторую постоянную величину. Наклон прямой линии соответствует значению $\nu = 0.64 \pm 0.02$

рядоченной и неупорядоченной фазах в [16] подобен поведению функции $F(t/t^*)$, соответственно, в неупорядоченной и упорядоченной фазах, полученной нами. Поэтому сравнение универсальной функции, построенной по нашим экспериментальным данным и данным численного расчета конечной трехмерной модели Изинга, с результатами расчета в [16] не представлялось возможным.

В рамках гипотезы скейлинга в системе с конечным размером предсказывается также, что смещение температуры максимума теплоемкости $T_m(L)$ относительно критической температуры в объеме T_c описывается степенной зависимостью от размера системы L :

$$t_m(L) = |T_c - T_m(L)| / T_c \propto L^{-1/\nu}. \quad (4)$$

На рис. 6 в логарифмическом масштабе представлены данные $t_m(L)$, полученные из эксперимента и численного расчета конечной трехмерной модели Изинга. Для удобства сравнения экспериментальные данные на рисунке смещены по оси x на некоторую постоянную величину. Из рисунка видно, что в обоих случаях смещение температуры максимума теплоемкости $t_m(L)$ имеет одинаковую зависимость (4), соответствующую значению $\nu = 0.64 \pm 0.02$.

5. ВЫВОДЫ

На основании наших экспериментальных данных по теплоемкости смеси 2,6-лутидин — вода в объеме и в пористой среде с различным размером пор получена функция от безразмерного отношения (t/t^*) , описывающая поведение теплоемкости в конечной системе. Такая же функция, построенная по данным численного расчета теплоемкости конечной трехмерной модели Изинга [15] совпадает с экспериментальной. Это дает нам основание утверждать, что функция $F(t/t^*)$ является универсальной и не зависит от геометрии среды, моделирующей конечную систему. Асимптотическое поведение универсальной функции при $(t/t^*) \gg 1$ и $(t/t^*) \ll 1$ согласуется с предсказанием гипотезы скейлинга в системе с конечным размером.

Получена зависимость смещения температуры максимума теплоемкости в конечных системах $T_m(L)$ по отношению к критической температуре в объеме T_c от размера системы L , которая находится в хорошем согласии с зависимостью, предсказанной скейлингом для конечных систем.

В заключение мы хотим выразить признательность А. Талапову за предоставление нам предварительных данных численного расчета теплоемкости конечной трехмерной модели Изинга. Мы благодарим Е. Городецкого за весьма полезные обсуждения, а также В. Куликова, А. Муратова, В. Поднека за ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-18235).

Литература

1. J. V. Maher, W. I. Goldberg, D. W. Pohl, and M. Lanz, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 60 (1984).
2. M. C. Goh, W. I. Goldberg, and C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1008 (1987).
3. S. B. Dierker and P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1865 (1987).
4. P. Wiltzius, S. B. Dierker, and B. S. Dennis, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 804 (1989).
5. A. P. Y. Wong and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2567 (1990).
6. A. P. Y. Wong, S. B. Kim, W. I. Goldberg, and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 954 (1993).
7. M. Thommes and G. H. Findenegg, *Langmuir*, **10**, 4270 (1994).
8. Tar-Pin Chen and F. M. Gasparini, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 331 (1978).
9. M. E. Fisher and A. E. Ferdinand, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 169 (1967).
10. M. E. Fisher and Barber, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1516 (1972).
11. L. E. Entov, V. A. Levchenko, and V. P. Voronov, *Int. J. of Thermophysics*, **14**, 221 (1993).
12. G. A. Barker, B. G. Nickel, and D. I. Meiron, *Phys. Rev. B* **17**, 1365 (1978).
13. C. Berviller and C. Goldreche, *Phys. Rev. B* **21**, 5427 (1980).
14. В. М. Булейко, В. П. Воронов, Л. В. Ентов, А. Р. Рамазанов, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 34 (1995).
15. А. Талапов, *Частное сообщение* (1995).
16. J. Rudnick, H. Guo, and D. Jasnow, *J. of Statistical Physics*, **41**, 353 (1985).