

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

### § 142. Фазовые переходы второго рода

В § 83 было уже указано, что переход между фазами различной симметрии (кристалл и жидкость, различные кристаллические модификации) не может совершаться непрерывным образом, подобно тому, как это возможно для жидкости и газа. В каждом состоянии тело обладает либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно указать, к которой из обеих фаз оно относится.

Переход между различными кристаллическими модификациями совершается обычно путем фазового перехода, при котором происходит скачкообразная перестройка кристаллической решетки и состояние тела испытывает скачок. Однако наряду с такими скачкообразными переходами возможен и другой тип переходов, связанных с изменением симметрии.

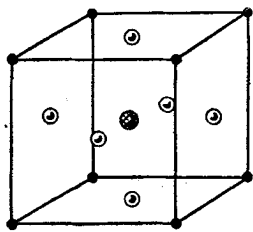


Рис. 60.

Для выяснения природы этих переходов обратимся к конкретному примеру. При высоких температурах  $\text{BaTiO}_3$  имеет кубическую решетку с ячейкой, изображенной на рис. 60 (атомы Ba в вершинах, атомы O в центрах граней и атомы Ti в центрах ячеек). При понижении температуры, при некотором определенном ее значении, атомы Ti и O начинают смещаться относительно

атомов Ba в направлении одного из ребер куба. Ясно, что как только начинается это смещение, симметрия решетки сразу меняется, превращаясь из кубической в тетрагональную.

Этот пример характерен тем, что никакого скачка в изменении состояния тела не происходит. Расположение атомов в кристалле <sup>1)</sup> меняется непрерывным образом. Однако уже сколь угодно малое смещение атомов от их первоначального симметричного

<sup>1)</sup> Для упрощения рассуждений мы говорим условно о расположении атомов и о симметрии этого расположения, как если бы атомы были неподвижны. В действительности следовало бы говорить о распределении вероятностей различных положений атомов в пространстве и о симметрии этого распределения.

расположения достаточно для того, чтобы симметрия решетки сразу изменилась. Осуществляемый таким способом переход одной кристаллической модификации в другую называется *фазовым переходом второго рода* в противоположность обычным фазовым переходам, называемым в этой связи переходами первого рода<sup>1)</sup>.

Таким образом, фазовый переход второго рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела меняется непрерывным образом. Подчеркнем, однако, что симметрия в точке перехода меняется, скачком, и в каждый момент можно указать, к которой из двух фаз относится тело. Но в то время, как в точке фазового перехода первого рода находятся в равновесии тела в двух различных состояниях, в точке перехода второго рода состояния обеих фаз совпадают.

Наряду со случаями, в которых изменение симметрии тела осуществляется посредством смещения атомов (как в приведенном выше примере), изменение симметрии при фазовом переходе второго рода может быть связано и с изменением *упорядоченности* кристалла. Как уже было указано в § 64, понятие об упорядоченности появляется, если число узлов решетки, в которых могут находиться атомы данного рода, превышает число этих атомов. Будем называть места, на которых находятся атомы данного рода во вполне упорядоченном кристалле, «своими» в противоположность «чужим», на которые атомы частично переходят при «разупорядочивании» кристалла. Во многих случаях, которые и будут интересовать нас в связи с вопросом о переходах второго рода, оказывается, что свои и чужие узлы геометрически совершенно подобны и отличаются только тем, что для них различны вероятности нахождения атомов данного рода<sup>2)</sup>. Если теперь эти вероятности в своих и чужих местах сравниваются (при этом, конечно, они не будут равны единице), то все эти узлы станут эквивалентными, а следовательно, появятся новые элементы симметрии, т. е. повысится симметрия решетки. Такой кристалл мы будем называть *неупорядоченным*.

Поясним сказанное примером. Вполне упорядоченный сплав  $\text{Cu Zn}$  имеет кубическую решетку с атомами  $\text{Zn}$ , расположенными, скажем, в вершинах, и атомами  $\text{Cu}$  — в центрах кубических ячеек (рис. 61, а; решетка Бравэ — простая кубическая). При разупорядочении (при повышении температуры) атомы  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  меняются местами, т. е. для всех узлов появляются отличные от нуля вероятности нахождения атомов обоого рода. До тех пор, пока

<sup>1)</sup> Фазовые переходы второго рода называют также *точками Кюри* (в общности в тех случаях, когда они связаны с изменением магнитной структуры тела).

<sup>2)</sup> Заметим, что в этом случае мы всегда можем считать, что вероятность нахождения атома в своем узле больше, чем в чужом, просто потому, что в противном случае мы могли бы назвать чужие узлы своими и наоборот.

вероятности нахождения атома Cu (или Zn) в вершинах и центрах ячеек неодинаковы (не вполне упорядоченный кристалл), эти узлы остаются неэквивалентными и симметрия решетки остается прежней. Но как только эти вероятности сравниваются, все узлы становятся эквивалентными и симметрия кристалла повышается — появляется новый трансляционный период (из вершины в центр ячейки), и кристалл приобретает объемноцентрированную кубическую же решетку Браве (рис. 61, б)<sup>1</sup>).

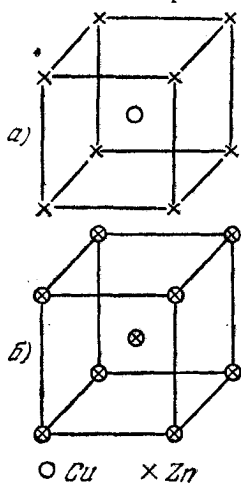


Рис. 61.

Мы говорили выше лишь о переходах между различными кристаллическими модификациями. Но фазовые переходы второго рода не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии именно расположения атомов в решетке. Путем перехода второго рода может осуществляться также и взаимное превращение двух фаз, отличающихся каким-либо иным свойством симметрии. Таковы точки Кюри ферромагнитных или антиферромагнитных веществ; в этом случае мы имеем дело с изменением симметрии расположения элементарных магнитных моментов в теле (точнее, с исчезновением токов  $\mathbf{j}$  в нем — см. примечание на стр. 436). Фазовыми переходами второго рода являются также переход металла в сверх-

проводящее состояние (в отсутствие магнитного поля) и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние. В обоих этих случаях состояние тела меняется непрерывным образом, но в точке перехода тело приобретает качественно новое свойство.

Поскольку состояния обеих фаз в точке перехода второго рода совпадают, то ясно, что симметрия тела в самой точке перехода во всяком случае должна содержать все элементы сим-

<sup>1</sup>) В принципе возможны случаи, когда появление упорядоченности не приводит к изменению симметрии кристалла. В таком случае фазовый переход второго рода невозможен: если бы даже переход упорядоченного кристалла в неупорядоченный произошел непрерывным образом, никакого скачка теплоемкости (см. ниже) все равно не было бы (фазовый же переход первого рода возможен, конечно, и в этом случае).

В литературе встречается утверждение о связи между фазовыми переходами второго рода и появлением в кристалле вращающихся молекул (или радикалов). Такой взгляд ошибочен, так как в точке перехода второго рода состояние тела должно меняться непрерывным образом, и потому не может возникнуть резкое изменение характера движения. Если речь идет о фазовом переходе, связанном с поворотами молекул в кристалле, то различие между обеими фазами должно заключаться в том, что в более симметричной фазе вероятности различных ориентаций молекул одинаковы, а в менее симметричной — различны.

метрии обеих фаз. В дальнейшем будет показано, что симметрия в самой точке перехода совпадает с симметрией везде по одну сторону от этой точки, т. е. с симметрией одной из фаз. Таким образом, изменение симметрии тела при фазовом переходе второго рода обладает следующим весьма существенным общим свойством: симметрия одной из фаз является более высокой, а симметрия другой фазы—более низкой по отношению друг к другу<sup>1)</sup>. Подчеркнем, что при фазовом переходе первого рода изменение симметрии тела не подчинено никаким ограничениям, и симметрии обеих фаз могут не иметь ничего общего друг с другом.

В огромном большинстве всех известных случаев фазовых переходов второго рода более симметричная фаза соответствует более высоким температурам, а менее симметричная—более низким. В частности, переход второго рода из упорядоченного в неупорядоченное состояние происходит всегда при повышении температуры. Это правило, однако, не является термодинамическим законом и потому допускает исключения<sup>2)</sup>.

Для краткости мы будем ниже условно называть более симметричную фазу просто симметричной, а менее симметричную—несимметричной.

Для количественной характеристики изменения структуры тела при прохождении через точку фазового перехода можно ввести величину  $\eta$  (которую будем называть *параметром порядка*), определенную таким образом, чтобы она пробегала различные от нуля (положительные или отрицательные) значения в несимметричной фазе и была равна нулю в симметричной фазе. Так, для переходов, связанных со смещением атомов от их положений в симметричной фазе, под  $\eta$  можно понимать величину этого смещения. Для переходов, связанных с изменением упорядоченности кристалла (например, в приведенном примере сплава Cu Zn), параметр  $\eta$  может быть определен как

$$\eta = \frac{w_{\text{Cu}} - w_{\text{Zn}}}{w_{\text{Cu}} + w_{\text{Zn}}},$$

где  $w_{\text{Cu}}$  и  $w_{\text{Zn}}$ —вероятности нахождения в каком-либо узле атома Cu или Zn. Для магнитных переходов под  $\eta$  можно

<sup>1)</sup> Напомним, что мы называем более высокой симметрию, включающую в себя все элементы (повороты, отражения и трансляционные периоды) другой, более низкой, симметрии и, сверх того, еще дополнительные элементы.

Указанное требование является необходимым, но еще отнюдь не достаточным условием возможности фазового перехода второго рода; мы увидим ниже, что возможные изменения симметрии при таком переходе подчинены еще более далеко идущим ограничениям.

<sup>2)</sup> Такова, например, так называемая нижняя точка Кюри сегнетовой соли, ниже которой кристалл относится к ромбической, а выше—к моноклинной системе.

понимать макроскопический магнитный момент (отнесенный к единице объема) ферромагнетика или магнитный момент подрешетки — в случае антиферромагнетика.

Подчеркнем лишь раз, что симметрия тела меняется (повышается) лишь в тот момент, когда  $\eta$  обращается в точности в нуль; любое сколь угодно малое, но отличное от нуля значение параметра порядка приводит уже к понижению симметрии. При прохождении через точку фазового перехода второго рода обращение  $\eta$  в нуль происходит непрерывным образом, без скачка.

Отсутствие скачка состояния в точке фазового перехода второго рода приводит к тому, что термодинамические функции состояния тела (его энтропия, энергия, объем и т. п.) остаются непрерывными при прохождении через точку перехода. Поэтому фазовый переход второго рода, в отличие от переходов первого рода, не сопровождается выделением или поглощением тепла. Мы увидим, однако, что производные от указанных термодинамических величин (т. е. теплоемкость тела, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т. п.) испытывают скачок в точке перехода второго рода.

Следует иметь в виду, что с математической точки зрения точка фазового перехода второго рода представляет собой некоторую особую точку его термодинамических величин, в частности термодинамического потенциала  $\Phi$  (характер этой особенности будет обсужден в §§ 148, 149). Для того чтобы уяснить это обстоятельство, напомним предварительно, что точка фазового перехода первого рода не представляет особенности: это есть точка, в которой термодинамические потенциалы обеих фаз  $\Phi_1(P, T)$  и  $\Phi_2(P, T)$  равны друг другу, причем каждая из функций  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  по обе стороны точки перехода соответствует некоторому равновесному (хотя, возможно, и метастабильному) состоянию тела. При фазовом же переходе второго рода термодинамический потенциал каждой из фаз, если его формально рассматривать по другую сторону точки перехода, вообще не соответствует какому бы то ни было равновесному состоянию, т. е. какому бы то ни было минимуму  $\Phi$  (мы увидим в следующем параграфе, что термодинамический потенциал более симметричной фазы по другую сторону точки перехода соответствовал бы даже максимуму  $\Phi$ ).

С последним обстоятельством связана невозможность явлений перегрева или переохлаждения при фазовых переходах второго рода (которые возможны при обычных фазовых переходах). Каждая из фаз в этом случае вообще не может существовать по другую сторону от точки перехода (мы отвлекаемся, конечно, от времени установления равновесного распределения атомов, которое в твердых кристаллах может оказаться значительным).

## Задача

Пусть  $c$  — концентрация атомов одной из компонент бинарного твердого раствора, а  $c_0$  — концентрация «своих» мест для этих атомов. Если  $c \neq c_0$ , кристалл не может быть вполне упорядоченным. Предполагая разность  $c - c_0$  малой и кристалл почти вполне упорядоченным, определить концентрацию  $\lambda$  атомов на «чужих» местах, выразив ее через значение  $\lambda_0$ , которое она имела бы (для заданных  $P$  и  $T$ ) при  $c = c_0$  (*C. Wagner, W. Schottky, 1930*).

Решение. Рассматривая все время атомы только одной компоненты, вводим концентрацию  $\lambda$  атомов на чужих местах и концентрацию  $\lambda'$  своих мест, на которых не находится свой атом (концентрации определяются по отношению к полному числу всех атомов в кристалле). Очевидно, что

$$c - c_0 = \lambda - \lambda'. \quad (1)$$

Будем рассматривать весь кристалл как «раствор» атомов, находящихся на чужих местах, и узлов, на которых не находится свой атом, причем роль «растворителя» играют частицы, находящиеся на своих местах. Переход атомов с чужих мест на свои можно тогда рассматривать как «химическую реакцию» между «растворенными веществами» (с малыми концентрациями  $\lambda$  и  $\lambda'$ ) с образованием «растворителя» (с концентрацией  $\approx 1$ ). Применив к этой «реакции» закон действующих масс, получим  $\lambda\lambda' = K$ , где  $K$  зависит лишь от  $P$  и  $T$ . При  $c = c_0$  должно быть  $\lambda = \lambda' = \lambda_0$ ; поэтому  $K = \lambda_0^2$ , так что

$$\lambda\lambda' = \lambda_0^2. \quad (2)$$

Из (1) и (2) находим искомые концентрации:

$$\lambda = \frac{1}{2} [(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}],$$

$$\lambda' = \frac{1}{2} [-(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}].$$

## § 143. Скачок теплоемкости

Количественная теория фазовых переходов второго рода исходит из рассмотрения термодинамических величин тела при заданных отклонениях от симметричного состояния (т. е. при заданных значениях параметра порядка  $\eta$ ); так, термодинамический потенциал тела представляется как функция от  $P$ ,  $T$  и  $\eta$ . При этом надо, конечно, иметь в виду, что в функции  $\Phi(P, T, \eta)$  переменная  $\eta$  в известном смысле не равноправна с переменными  $P$  и  $T$ ; в то время как давление и температура могут быть заданы произвольно, реально осуществляющееся значение  $\eta$  само должно быть определено из условия теплового равновесия, т. е. из условия минимальности  $\Phi$  (при заданных  $P$  и  $T$ ).

Непрерывность изменения состояния при фазовом переходе второго рода математически выражается в том, что вблизи от точки перехода величина  $\eta$  принимает сколь угодно малые значения. Рассматривая окрестность точки перехода, разложим  $\Phi(P, T, \eta)$  в ряд по степеням  $\eta$ :

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots, \quad (143,1)$$

где коэффициенты  $\alpha, A, B, C, \dots$  являются функциями от  $P$  и  $T$ .