

## 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  $T$ .

Необходимо, однако, подчеркнуть, что запись  $\Phi$  в виде регулярного разложения (143,1) не учитывает упомянутого уже обстоятельства, что точка перехода является особой для термодинамического потенциала; то же самое относится и к производимому ниже разложению коэффициентов в (143,1) по степеням температуры. Этот и следующие §§ 144—146 посвящены изложению теории, основанной на допустимости таких разложений<sup>1)</sup>; вопрос об условиях ее применимости будет рассмотрен в § 146.

Можно показать (см. следующий параграф), что если состояние с  $\eta = 0$  и  $\eta \neq 0$  отличаются своей симметрией (что и предполагается нами), то член первого порядка в разложении (143,1)

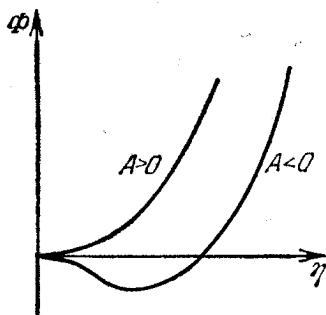


Рис. 62.

тождественно обращается в нуль:  $\alpha \equiv 0$ . Что касается коэффициента  $A(P, T)$  в члене второго порядка, то легко видеть, что он должен обращаться в нуль в самой точке перехода. Действительно, в симметричной фазе минимуму  $\Phi$  должно соответствовать значение  $\eta = 0$ ; для этого, очевидно, необходимо, чтобы было  $A > 0$ . Напротив, по другую сторону точки перехода, в несимметричной фазе, устойчивому состоянию (т. е. минимуму  $\Phi$ ) должны соответствовать отличные от нуля значения

$\eta$ ; это возможно лишь при  $A < 0$  (на рис. 62 изображен вид функции  $\Phi(\eta)$  при  $A < 0$  и  $A > 0$ ). Будучи положительным по одну сторону и отрицательным по другую сторону точки перехода,  $A$  должно, следовательно, обращаться в нуль в самой этой точке.

Но для того чтобы и самая точка перехода являлась устойчивым состоянием, т. е. чтобы и в ней  $\Phi$  как функция от  $\eta$  имела минимум (при  $\eta = 0$ ), необходимо, чтобы в этой точке обратился в нуль также и член третьего порядка, а член четвертого порядка был положителен. Таким образом, должно быть:

$$A_c(P, T) = 0, \quad C_c(P, T) = 0, \quad B_c(P, T) > 0, \quad (143,2)$$

где индекс  $c$  отличает точку перехода. Будучи положительным в самой точке перехода, коэффициент  $B$ , разумеется, положителен и в ее окрестности.

Возможны два случая. Член третьего порядка может оказаться тождественно равным нулю в силу свойств симметрии тела:  $C(P, T) \equiv 0$ . Тогда для точки перехода остается одно условие

<sup>1)</sup> Эта теория принадлежит Л. Д. Ландау (1937). Им же была впервые указана общая связь фазовых переходов второго рода с изменением симметрии тела.

$A(P, T) = 0$ ; оно определяет  $P$  и  $T$  как функцию друг от друга. Таким образом, существует (в плоскости  $P, T$ ) целая линия точек фазового перехода второго рода<sup>1)</sup>.

Если же  $C$  не обращается тождественно в нуль, то точки перехода определяются из двух уравнений:  $A(P, T) = 0$ ,  $C(P, T) = 0$ . В этом случае, следовательно, точки непрерывного фазового перехода могут быть лишь изолированными точками<sup>2)</sup>.

Наиболее интересен, конечно, случай, когда имеется целая линия точек непрерывных переходов, и в дальнейшем мы будем подразумевать под фазовыми переходами второго рода только этот случай. Сюда относятся, в частности, переходы, связанные с появлением или исчезновением магнитной структуры. Это обстоятельство является следствием симметрии по отношению к изменению знака времени. Термодинамический потенциал тела не может измениться при этом преобразовании, между тем как магнитный момент (играющий здесь роль параметра порядка) меняет знак. Ясно поэтому, что в таких случаях разложение  $\Phi$  не содержит никаких вообще членов нечетных порядков.

Таким образом, будем считать, что  $C \equiv 0$ , так что разложение термодинамического потенциала имеет вид

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

Здесь  $B > 0$ , а коэффициент  $A > 0$  в симметричной фазе и  $A < 0$  в несимметричной фазе; точки перехода определяются уравнением  $A(P, T) = 0$ .

В излагаемой теории предполагается, что функция  $A(P, T)$  не имеет особенностей в точке перехода, так что вблизи нее она разложима по целым степеням «расстояния» до этой точки.

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c), \quad (143,4)$$

где  $T_c = T_c(P)$  — температура перехода. Коэффициент же  $B(P, T)$  можно заменить на  $B(P) = B(P, T_c)$ . Таким образом, разложение термодинамического потенциала принимает вид

$$\Phi(P, T) = \Phi_0(P, T) + a(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4, \quad (144,5)$$

причем  $B(P) > 0$ .

Зависимость  $\eta$  от температуры вблизи точки перехода в несимметричной фазе определяется из условия минимальности  $\Phi$

<sup>1)</sup> Это условие, однако, нуждается в уточнении — см. ниже примечание на стр. 505.

<sup>2)</sup> Можно показать, что член третьего порядка в разложении во всяком случае существует, для перехода между изотропной жидкостью и твердым кристаллом. См. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 627 (1937) (Собрание трудов, том II, статья 29, «Наука», 1969).

как функции от  $\eta$ . Приравнивая нулю производную  $\partial\Phi/\partial\eta$ , получим:  $\eta(A + 2B\eta^2) = 0$ , откуда

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T) \quad (143,6)$$

(корень же  $\eta = 0$  отвечает при  $A < 0$  не минимуму, а максимуму  $\Phi$ ). Отметим, что расположение двух фаз по температурной шкале зависит от знака  $a$ : при  $a > 0$  несимметричной фазе отвечают температуры  $T < T_c$ , а при  $a < 0$  — температуры  $T > T_c$ <sup>1)</sup>.

Пренебрегая высшими степенями  $\eta$ , находим для энтропии

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} \eta^2$$

(член с производной от  $\eta$  по температуре выпадает в силу того, что  $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ ). В симметричной фазе  $\eta = 0$  и  $S = S_0$ ; в несимметричной же

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c). \quad (143,7)$$

В самой точке перехода это выражение сводится к  $S_0$ , так что энтропия остается, как и следовало, непрерывной.

Наконец, определим теплоемкость  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$  обеих фаз в точке перехода. Для несимметричной фазы имеем, дифференцируя (143,7),

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2B}. \quad (143,8)$$

Для симметричной же фазы  $S = S_0$  и потому  $C_p = C_{p0}$ . Таким образом, в точке фазового перехода второго рода теплоемкость испытывает скачок. Поскольку  $B > 0$ , то в точке перехода  $C_p > C_{p0}$ , т. е. теплоемкость возрастает при переходе от симметричной фазы к несимметричной (вне зависимости от их расположения по температурной шкале).

Наряду с  $C_p$  испытывают скачки также и другие величины:  $C_v$ , коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т. п. Не представляет труда выразить скачки всех этих величин друг через друга. Исходим из того, что объем и энтропия в точке перехода непрерывны, т. е. их скачки  $\Delta V$  и  $\Delta S$  равны нулю:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Продифференцируем эти равенства по температуре вдоль кривой точек перехода, т. е. считая давление функцией от температуры,

<sup>1)</sup> В дальнейшем мы будем для определенности везде считать, что симметричная фаза расположена при  $T > T_c$ , как это и бывает в подавляющем большинстве случаев. Соответственно будем считать, что  $a > 0$ .

определяемой этой кривой. Это дает

$$\Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{dP}{dT} \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0, \quad (143,9)$$

$$\frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (143,10)$$

(так как  $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ ). Эти два равенства связывают скачки в точке фазового перехода второго рода теплоемкости  $C_P$ , коэффициента теплового расширения и сжимаемости (*W. Keesom, P. Ehrenfest, 1933*).

Дифференцируя вдоль кривой точек перехода равенства  $\Delta S = 0$  и  $\Delta P = 0$  (давление, конечно, не меняется при переходе), но выбрав в качестве независимых переменных температуру и объем, находим

$$\Delta \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{dV}{dT} \Delta \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (143,11)$$

$$\frac{\Delta C_V}{T} + \frac{dV}{dT} \Delta \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (143,12)$$

Отметим, что

$$\Delta C_P = T \left( \frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left( -\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (143,13)$$

$$\Delta C_V = -T \left( \frac{dV}{dT} \right)^2 \Delta \left( -\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T^{-1}, \quad (143,14)$$

так что скачки теплоемкости и сжимаемости имеют одинаковый знак. Ввиду сказанного выше о скачке теплоемкости отсюда следует, что сжимаемость скачком падает при переходе от несимметричной к симметричной фазе.

В заключение этого параграфа вернемся еще раз к его началу и остановимся на вопросе о смысле функции  $\Phi(P, T, \eta)$ .

Формальное введение этой функции при произвольных значениях  $\eta$  не требует, вообще говоря, возможности реального существования макроскопических состояний (т. е. неполных равновесий), отвечающих этим значениям. Подчеркнем, однако, что вблизи точки фазового перехода второго рода такие состояния фактически существуют. Действительно, при приближении к точке перехода минимум  $\Phi$  как функции от  $\eta$  становится все более пологим. Это значит, что «возвращающая сила», стремящаяся привести тело в состояние с равновесным значением  $\eta$ , становится все более слабой, так что время релаксации для установления равновесия по параметру порядка неограниченно возрастает (и, во всяком случае, становится большим по сравнению со временем установления постоянного вдоль тела давления).

## З а д а ч а

Найти связь между скачками теплоемкости и теплоты растворения при переходе второго рода в растворе (И. М. Лифшиц, 1950).

Р е ш е н и е. Теплота растворения, отнесенная к одной молекуле растворяемого вещества, определяется как

$$q = \frac{\partial W}{\partial n} - w'_0,$$

где  $W$  — тепловая функция раствора, а  $w'_0$  — тепловая функция на одну частицу чистого растворяемого вещества. Поскольку  $w'_0$  не имеет отношения к фазовому переходу в растворе, имеем для скачка  $q$

$$\Delta q = \Delta \frac{\partial W}{\partial n} = \Delta \frac{\partial}{\partial n} \left( \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -T \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T}$$

(мы учли здесь, что химический потенциал  $\mu' = \partial \Phi / \partial n$  непрерывен при переходе). С другой стороны, дифференцируя уравнение  $\Delta (\partial \Phi / \partial T) = 0$  (непрерывности энтропии) вдоль кривой зависимости температуры перехода от концентрации  $c$  (при постоянном давлении), найдем

$$\frac{dT_0}{dc} \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + N \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T} = 0.$$

Отсюда искомое соотношение:

$$N \Delta q = \frac{dT_0}{dc} \Delta C_p.$$

Отметим, что при его выводе мы не делали никаких предположений о степени концентрированности раствора.

## § 144. Влияние внешнего поля на фазовый переход

Рассмотрим теперь, как меняются свойства фазового перехода при наложении на тело внешнего поля, действие которого зависит от величины параметра  $\eta$ . Не уточняя физической природы этого поля, сформулируем в общем виде предположения, делаемые относительно его характера. Они сводятся к утверждению, что наложение такого поля описывается появлением в гамильтониане тела возмущающего оператора вида

$$\hat{H}_h = -\hat{\eta} h V, \quad (144,1)$$

линейного по «напряженности» поля  $h$  и по оператору  $\hat{\eta}$  величины  $\eta$ ;  $V$  — объем тела<sup>1)</sup>). Если термодинамический потенциал определен как функция  $P$ ,  $T$  и  $h$ , то среднее (равновесное)

<sup>1)</sup> Так, для ферромагнетика (вблизи его точки Кюри — точки перехода в парамагнитную фазу) параметром  $\eta$  являются макроскопический магнитный момент (отнесенный к единице объема), а полем  $h$  — магнитное поле; для сегнетоэлектрика параметр  $\eta$  есть электрический дипольный момент единицы объема тела, а  $h$  — электрическое поле. В других случаях поле  $h$  может и не иметь прямого физического смысла, но его формальное введение помогает более глубокому уяснению свойств фазового перехода.