

Задача

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

Решение. 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:

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

Заметим, 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 η . 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 η ; V — объем тела¹⁾). Если термодинамический потенциал определен как функция P , T и h , то среднее (равновесное)

¹⁾ Так, для ферромагнетика (вблизи его точки Кюри — точки перехода в парамагнитную фазу) параметром η являются макроскопический магнитный момент (отнесенный к единице объема), а полем h — магнитное поле; для сегнетоэлектрика параметр η 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 глубоко уяснению свойств фазового перехода.

значение η дается формулой

$$V\bar{\eta} = - \frac{\partial \Phi(P, T, h)}{\partial h} \quad (144,2)$$

(согласно теореме о дифференцировании по параметру — ср. (11,4), (15,11)).

Чтобы обеспечить выполнение этого соотношения в теории Ландау, надо добавить к разложению (143,5) член вида $-\eta hV$:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + at\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV, \quad (144,3)$$

где введено обозначение $t = T - T_c(P)^1$.

Отметим прежде всего, что уже сколь угодно слабое поле приводит к тому, что параметр η становится отличным от нуля во всей области температур. Другими словами, поле понижает симметрию более симметричной фазы, так что разница между обеими фазами исчезает. Соответственно исчезает также и дискретная точка фазового перехода; переход «размывается». В частности, вместо резкого скачка теплоемкости возникает аномалия, растянутая по некоторому температурному интервалу. Порядок величины этого интервала можно оценить из требования: $\eta hV \sim at\eta^2$; взяв η из (143,6), найдем отсюда

$$t \sim h^{2/3} \frac{B^{1/3} V^{2/3}}{a}.$$

Для количественного исследования перехода пишем условие равновесия $(\partial\Phi/\partial\eta)_{T, h} = 0^2$:

$$2at\eta + 4B\eta^3 = hV. \quad (144,4)$$

Зависимость η от поля h имеет различный характер при температурах выше и ниже T_c^3 .

При $t > 0$ левая сторона уравнения (144,4) — монотонно возрастающая функция от η (рис. 63, а). Поэтому уравнение имеет при каждом заданном значении h всего один (вещественный) корень, обращающийся в нуль при $h=0$. Функция $\eta(h)$ однозначна, причем знак η совпадает со знаком h (рис. 64, а).

Если же $t < 0$, то левая сторона уравнения (144,4) — не монотонная функция η (рис. 63, б), в результате чего в

¹⁾ В теории Ландау равновесное значение $\eta(P, T)$ определяется минимизацией этого разложения, т. е. условием $\partial\Phi(P, T, \eta)/\partial\eta = 0$. При этом соотношение (144,2), разумеется, выполняется:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_h \frac{\partial\eta}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta = -V\eta.$$

²⁾ Рассматриваем везде переходы при заданном давлении; индекс P , указывающий постоянно давление при дифференцированиях, для краткости опускаем.

³⁾ Напомним, что мы условились считать, что $a > 0$, так что симметричной фазе ($\eta = 0$ при $h = 0$) отвечают температуры $t > 0$ ($T > T_c$).

определенном интервале значений h уравнение имеет три различных вещественных корня, так что функция $\eta(h)$ становится неоднозначной, как это изображено на рис. 64, б. Границы этого интервала определяются, очевидно, условием

$$\frac{\partial}{\partial \eta} (2at\eta + 4B\eta^3) = 2at + 12B\eta^2 = 0,$$

и даются неравенствами $-h_t < h < h_t$, где

$$h_t = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}. \quad (144,5)$$

Легко, однако, видеть, что весь участок кривой BB' , на котором $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, отвечает термодинамически неустойчивым

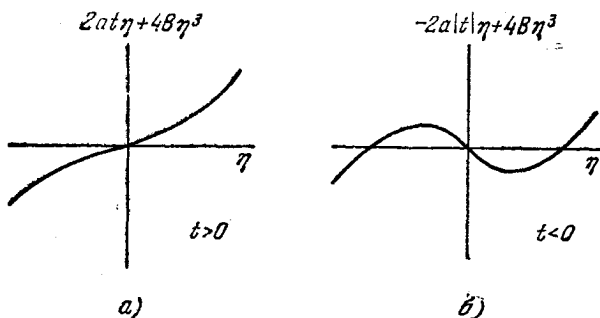


Рис. 63.

состояниям. Действительно, дифференцируя уравнение (144,4) по h , находим

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{T, h} = V; \quad (144,6)$$

отсюда видно, что $(\partial^2 \Phi / \partial \eta^2)_{T, h} < 0$ при $(\partial \eta / \partial h)_T < 0$, т. е. Φ имеет здесь не минимум, а максимум.

На участках же AB и $A'B'$ термодинамический потенциал минимален, но величина этого минимума превышает минимумы, отвечающие соответственно участками $A'D'$ и AD ; в этом легко убедиться прямым вычислением, но результат и заранее очевиден: поскольку поле h входит в Φ в виде члена $-\eta hV$, то термодинамически заведомо выгоднее, чтобы знак η совпадал со знаком h . Другими словами, участки AB и $A'B'$ отвечают метастабильным состояниям тела. Таким образом, истинный равновесный ход функции $\eta(h)$ дается сплошной линией $DAA'D'$ на рис. 64, б, все точки которой отвечают термодинамически устойчивым состояниям. Если при заданной температуре $t < 0$ менять поле, то при прохождении им значения $h = 0$ возникает

фазовый переход первого рода: в этой точке находятся в равновесии друг с другом фазы с противоположными по знаку значениями $\eta = \pm (a|t|/2B)^{1/2}$.

Определим восприимчивость тела как производную

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_{T; h \rightarrow 0} \tag{144,7}$$

Дифференцируя равенство (144,4), находим

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{V}{2at + 12B\eta^2},$$

и подставив сюда (при $h \rightarrow 0$) $\eta^2 = 0$ для $t > 0$ или $\eta^2 = -at/2B$ для $t < 0$, получим

$$\chi = \frac{V}{2at} \text{ при } t > 0, \quad \chi = \frac{V}{-4at} \text{ при } t < 0. \tag{144,8}$$

Обращение χ в бесконечность при $t \rightarrow 0$ является естественным следствием упомянутой уже (в конце предыдущего параграфа)

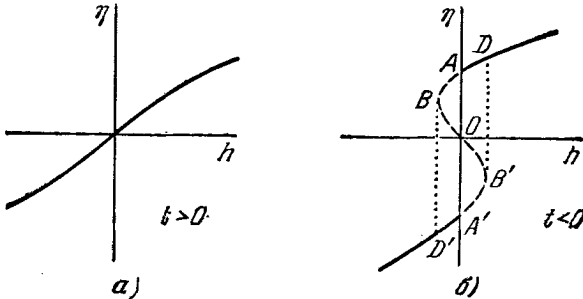


Рис. 64.

все большей пологости минимума функции $\Phi(\eta)$ при приближении к точке перехода; ввиду этой пологости уже небольшое возмущение сильно меняет равновесное значение η .

Величина

$$h_t \sim \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}$$

дает значение поля, при котором индуцированный полем параметр $\eta_{\text{инд}} \sim \chi h$ становится того же порядка, что и характерная величина спонтанного (без поля) $\eta_{\text{сп}} \sim (a|t|/B)^{1/2}$. Поля $h \ll h_t$ являются «слабыми» в том смысле, что в первом приближении не влияют на термодинамические величины тела. Поля же $h \gg h_t$ составляют область «сильных» полей, в которых значения термодинамических величин в первом приближении определяются полем; при $t = 0$, очевидно, всякое поле является в этом смысле сильным.

В области сильных полей параметр порядка

$$\eta = \left(\frac{\hbar V}{4B} \right)^{1/3}. \quad (144,9)$$

Легко проверить также, что в этом пределе теплоемкость C_p оказывается не зависящей от величины поля.

§ 145. Изменение симметрии при фазовом переходе второго рода

В изложенной в предыдущих параграфах теории мы рассматривали фазовый переход второго рода с некоторым определенным изменением симметрии тела, заранее предполагая такой переход возможным. Такая теория, однако, не позволяет дать ответа на вопрос о том, может ли в действительности произойти данное изменение симметрии путем перехода второго рода. Этой цели служит развиваемая в этом параграфе теория, исходящая из другой постановки задачи: задана определенная симметрия тела в самой точке перехода, и требуется выяснить, какова может быть симметрия по обе стороны этой точки.

Будем говорить, для определенности, о фазовых переходах, связанных с изменением структуры кристаллической решетки, т. е. изменением симметрии расположения атомов в ней. Пусть $\rho(x, y, z)$ есть (введенная в § 128) функция плотности, определяющая распределение вероятностей различных положений атомов в кристалле. Симметрия кристаллической решетки есть совокупность (группа) таких преобразований координат, по отношению к которым функция $\rho(x, y, z)$ инвариантна. Мы подразумеваем здесь, разумеется, полную симметрию решетки, включающую в себя как повороты и отражения, так и бесконечный (дискретный) набор всех возможных параллельных переносов (трансляций); другими словами, речь идет об одной из 230 пространственных групп.

Пусть G_0 — группа симметрии, которой обладает кристалл в самой точке перехода. Как известно из теории групп, произвольную функцию $\rho(x, y, z)$ можно представить в виде линейной комбинации некоторых функций $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, обладающих тем свойством, что при всех преобразованиях данной группы они преобразуются друг через друга. В общем случае число этих функций равно числу элементов группы, но при определенной симметрии самой разлагаемой функции ρ число функций φ_i может быть и меньшим.

Имея в виду это обстоятельство, представим функцию плотности кристалла $\rho(x, y, z)$ в виде суммы

$$\rho = \sum_i \eta_i \varphi_i,$$