

этого выражения по t дает поправку к теплоемкости

$$C_p - C_{p0} = \frac{T_c^2 V \alpha^2}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(\alpha t + gk^2)^2} = \frac{T_c^2 V \alpha^{3/2}}{16\pi g^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (1)$$

Потребовав малости этой поправки по сравнению со скачком теплоемкости (143,8), мы снова приходим к условию применимости теории Ландау (146,15) в виде

$$\alpha |t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{32\pi^2 g^3}. \quad (2)$$

Обратим внимание на большой численный коэффициент в знаменателе выражения в правой стороне неравенства.

§ 148. Критические индексы

Существующая теория фазовых переходов второго рода основана на некоторых хотя и не доказанных строго, но вполне правдоподобных предположениях. Она опирается, конечно, и на подтверждение этих предположений эмпирическими данными, а также результатами численных расчетов на определенных простых моделях.

Эти данные дают основание считать, что при $T \rightarrow T_c$ всегда обращается в бесконечность производная $\partial C_p / \partial T$, а во многих случаях — и сама теплоемкость C_p . Уже отсюда можно сделать ряд заключений о поведении некоторых других термодинамических величин. Сделаем это в предположении обращения в бесконечность самой теплоемкости (A. B. Pippard, 1956).

Обращение $C_p = T(\partial S / \partial T)_P$ в бесконечность означает, что энтропия тела может быть представлена в виде

$$S = S(T, P - P_c(T)),$$

(где $P = P_c(T)$ — уравнение кривой точек фазового перехода в плоскости P, T), причем производная этой функции по ее второму аргументу стремится при $P - P_c \rightarrow 0$ к бесконечности. Обозначив дифференцирование по этому аргументу штрихом и оставляя только расходящиеся члены, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -S' \frac{dP_c}{dT}, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = S',$$

откуда

$$C_p = T_c \frac{dP_c}{dT} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{при } T \rightarrow T_c, \quad (148,1)$$

т. е. коэффициент теплового расширения обращается в бесконечность по тому же закону, что и C_p .

Как легко заметить, произведенный вывод состоит в приравнивании нулю расходящейся части производной от S вдоль кривой точек перехода. Естественно поэтому, что формула (148,1) совпадает по форме с равенством (143,10) (полученным путем дифференцирования вдоль той же кривой равенства $\Delta S = 0$), отличаясь от него лишь отсутствием знака Δ . Поэтому еще одно соотношение можно сразу написать по аналогии с (143,9):

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dT_c}{dP} = \frac{C_p}{T_c} \left(\frac{dT_c}{dP}\right)^2, \quad (148,2)$$

т. е. изотермическая сжимаемость тоже обращается в бесконечность (адиабатическая же сжимаемость в силу (16,14) остается конечной). Что касается теплоемкости C_v , то она остается конечной, причем из (143,14) видно, что в точке перехода она не имеет также и скачка: поскольку правая сторона равенства (143,14) равна нулю в виду бесконечности $(\partial V/\partial P)_T$, то и $\Delta C_v = 0$ ¹⁾. То же самое относится и к производной $(\partial P/\partial T)_V$, причем подстановка (148,2) в (16,10) показывает, что на линии перехода

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP_c}{dT}. \quad (148,3)$$

Подчеркнем, что изложенные результаты существенно связаны с тем, что точки фазового перехода второго рода заполняют целую линию на плоскости P, T (причем наклон этой линии конечен).

Представим температурную зависимость теплоемкости во флуктуационной области в виде

$$C_p \sim |t|^{-\alpha} \quad (148,4)$$

(где снова $t = T - T_c$). Мы увидим ниже в этом параграфе, что существуют основания считать значения показателя α одинаковыми по обе стороны точки перехода (и то же самое относится к другим введенным ниже показателям). Коэффициенты же пропорциональности в законе (148,4) с двух сторон, конечно, различны²⁾.

¹⁾ Невозможность обращения C_v в бесконечность на линии перехода очевидна из того, что это привело бы к равенству $C_v = T (dV_c/dT)^2 (\partial P/\partial V)_T$ (ср. (143,14)), заведомо невозможному ввиду положительности C_v и отрицательности $(\partial P/\partial V)_T$. Теплоемкость C_v имеет, однако, бесконечную производную на линии перехода (см. задачу).

²⁾ Поскольку количество тепла $\int C_p dT$ во всяком случае должно быть конечным, то заведомо $\alpha < 1$. Если стремиться к бесконечности не сама теплоемкость, а лишь $\partial C_p/\partial T$, то $-1 < \alpha < 0$; выражение (148,4) определяет тогда лишь сингулярную часть теплоемкости: $C_p = C_{p0} + C_{p1} |t|^{-\alpha}$.

Закон стремления к нулю равновесного значения параметра порядка в несимметричной фазе запишем как

$$\eta \sim (-t)^\beta, \quad \beta > 0. \quad (148,5)$$

По самому своему определению показатель β относится только к несимметричной фазе¹⁾.

Для описания же свойств самих флуктуаций параметра η вводятся показатель ν , определяющий температурную зависимость корреляционного радиуса:

$$r_c \sim |t|^{-\nu}, \quad \nu > 0 \quad (148,6)$$

и показатель ζ , определяющий закон убывания корреляционной функции с расстоянием при $t=0$:

$$G(r) \sim r^{-(d-2+\zeta)}, \quad (148,7)$$

где d —размерность пространства ($d=3$ для обычных тел). Запись (148,7) в таком виде имеет целью дать определение, удобное также и для фазовых переходов второго рода в двумерных системах ($d=2$). Закон (148,7) относится и к отличиям от нуля значениям $|t| \ll T_c$, но лишь для расстояний $r \ll r_c$.

Показатели степеней в законах (148,4—7) называют *критическими индексами*. Следует подчеркнуть, что степень точности, с которой связан дальнейший вывод соотношений между критическими индексами, не позволил бы различать логарифмические множители на фоне степенных. В этом смысле, например, нулевой показатель может отвечать как стремлению величины к постоянному пределу, так и ее логарифмическому возрастанию.

Еще ряд индексов вводится для описания свойств тела во флуктуационной области при наличии внешнего поля h . При этом следует различать области полей, являющихся «слабыми» или «сильными» в смысле, указанном в конце § 144: $h \ll h_t$ или $h \gg h_t$, где h_t —значение поля, при котором индуцированный полем параметр $\eta_{\text{инд}} \sim \chi h$ становится того же порядка, что и характерная величина параметра спонтанного порядка $\eta_{\text{сп}}(t)$. К области слабых полей относится индекс γ , определяющий закон изменения восприимчивости:

$$\chi \sim |t|^{-\gamma}, \quad \gamma > 0. \quad (148,8)$$

К этой же области можно отнести и введенные выше индексы: законы (148,4—6), определенные для нулевого поля, относятся, конечно, и к предельному случаю слабых полей.

Для обратного же случая сильных полей введем критические индексы, определяющие зависимость термодинамических

¹⁾ Для определенности будем считать здесь и везде ниже, что несимметричной фазе отвечают температуры $t < 0$.

величин и корреляционного радиуса от поля:

$$C_p \sim h^{-\varepsilon}, \quad (148,9)$$

$$\eta \sim h^{1/\delta} \quad (\delta > 0), \quad (148,10)$$

$$r_c \sim h^{-\mu} \quad (\mu > 0) \quad (148,11)$$

(для определенности полагаем, что $h > 0$)¹⁾.

Универсальность предельных законов поведения вещества во флуктуационной области вблизи точки фазового перехода второго рода в том смысле, о котором шла речь в предыдущем параграфе, означает такую же универсальность критических индексов. Так, следует ожидать, что их значения одинаковы для всех переходов с изменением симметрии, описываемым всего одним параметром порядка.

Критические индексы связаны друг с другом рядом точных соотношений. Часть из них является почти прямым следствием определений различных индексов; с вывода этих соотношений мы и начнем.

В § 144 было указано, что включение внешнего поля h размывает фазовый переход по некоторому температурному интервалу. Величину этого интервала t можно оценить по упомянутому выше условию $\eta_{\text{инд}}(h) \sim \eta_{\text{сп}}(t)$, понимая его теперь как условие для t при заданном h . Согласно определениям (148,5) и (148,8) имеем

$$\eta_{\text{сп}} \sim |t|^\beta, \quad \eta_{\text{инд}} = \chi h \sim h |t|^{-\gamma};$$

и приравнивание обеих величин дает

$$|t|^{\beta+\gamma} \sim h. \quad (148,12)$$

С другой стороны, тот же интервал размытия можно оценить из требования, чтобы полевая часть термодинамического потенциала ($-V\eta h$) совпала по порядку величины с тепловым членом; последний: $\sim t^2 C_p$, поскольку $C_p = -T \partial^2 \Phi / \partial T^2$. Отсюда находим: $|t|^{2-\alpha-\beta} \sim h$, и, выразив h через t из (148,12), приходим к равенству

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (148,13)$$

(*J. W. Essam, M. E. Fisher, 1963*).

Далее воспользуемся очевидным обстоятельством, что на краю области размытости перехода (т. е. при условии (148,12)) можно с равным правом выражать каждую термодинамическую величину через температуру t или через поле h . Поэтому,

¹⁾ Теории Ландау отвечают следующие значения критических индексов:

$\alpha = 0, \beta = 1/2, \gamma = 1, \delta = 3, \varepsilon = 0, \mu = 1/3, \nu = 1/2, \zeta = 0.$

например, имеем здесь

$$\eta \sim |t|^\beta \sim h^{1/\delta},$$

а выразив h через t с помощью (148,12), находим равенство

$$\beta\delta = \beta + \gamma \quad (148,14)$$

(B. Widom, 1964). Таким же способом, исходя из двух представлений теплоемкости C_p , найдем

$$\varepsilon(\beta + \gamma) = \alpha. \quad (148,15)$$

Равенства (148,14—15) связывают друг с другом индексы, определяющие температурную зависимость термодинамических величин в слабых полях и их зависимость от h в сильных полях.

Аналогичное равенство получается тем же способом для индексов, определяющих поведение корреляционного радиуса¹⁾:

$$\mu(\beta + \gamma) = \nu. \quad (148,16)$$

Наконец, еще одно соотношение можно получить путем оценки выражений, стоящих в обеих сторонах формулы (146,13). Согласно (146,2) и определению (148,8) средний квадрат флуктуации в заданном объеме V :

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V = \frac{T_c \chi}{V} \sim |t|^{-\gamma}.$$

Интеграл же от корреляционной функции определяется областью пространства $\sim r_c^d$, в которой эта функция существенно отлична от нуля и, согласно определению (148,7), ее порядок величины $\sim r_c^{-(d-2+\zeta)}$. Поэтому величина интеграла (в d -мерном пространстве)

$$\sim r_c^d \cdot r_c^{-(d-2+\zeta)} = r_c^{2-\zeta} \sim |t|^{-\nu(2-\zeta)}.$$

Сравнение обоих выражений приводит к равенству

$$\nu(2-\zeta) = \gamma. \quad (148,17)$$

Таким образом, мы получили пять соотношений, связывающих между собой восемь индексов. Эти соотношения позволяют, следовательно, выразить все индексы всего через три независимых.

Отсюда можно, в частности, сделать указывавшееся уже заключение об одинаковости значений «температурных» индексов α , γ , ν по обе стороны точки перехода. Действительно, если бы, например, γ было различным для $t > 0$ и $t < 0$, то из (148,14) следовало бы, что и индекс δ зависит от знака t . Между тем этот индекс относится к сильным полям h , удовлетворяющим лишь условию $h \gg h_t$, не зависящему от знака t , а

¹⁾ Отметим, что из (148,14—16) очевидным образом следуют равенства

$$\beta\delta\varepsilon = \alpha, \quad \beta\delta\mu = \nu, \quad \varepsilon\nu = \alpha\mu.$$

потому и сам не может зависеть от этого знака (то же самое относится и к двум другим «полевым» индексам ϵ и μ). Из соотношений (148,13) и (148,16) следует затем независимость от знака t также и индексов α и ν .

Полученные результаты позволяют сделать некоторые заключения о термодинамических функциях системы при произвольном соотношении между t и h . Продемонстрируем это на примере функции $\eta(t, h)$.

Представим эту функцию в виде

$$\eta = h^{1/\delta} f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}, t\right)$$

(при заданном P). Выбор первого аргумента функции f диктуется условием (148,12), разделяющим случаи слабых и сильных полей (причем, согласно (148,14), заменено $\beta + \gamma = \beta\delta$); этот аргумент пробегает все значения от малых до больших. Аргумент же t вблизи точки перехода всегда мал, и для получения главного члена в функции $\eta(t, h)$ надо положить его равным нулю. Таким образом, приходим к выражению

$$\eta(t, h) = h^{1/\delta} f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}\right), \quad h > 0, \quad (148,18)$$

где f — функция уже только одного аргумента $x = t/h^{1/\beta\delta}$. Выражение (148,18) написано для $h > 0$; ввиду симметрии системы по отношению к одновременному изменению знака h и η , формула для $h < 0$ получается из (148,18) просто заменой $h \rightarrow -h$, $\eta \rightarrow -\eta$.

В сильных полях ($x \ll 1$) должен получаться предельный закон (148,10); это значит, что

$$f(x) = \text{const} \quad \text{при} \quad x \rightarrow 0. \quad (148,19)$$

Более того, при $h \neq 0$ параметр порядка отличен от нуля как при $t > 0$, так и при $t < 0$, и точка $t = 0$ физически ничем не замечательна; это значит, что функция $f(x)$ разлагается по целым степеням x .

В слабых полях при $t < 0$ параметр порядка следует закону (148,5), а при $t > 0$ должно быть $\eta = \chi h$ с χ из (148,8); из этих требований находим, что

$$f(x) \sim (-x)^\beta \quad \text{при} \quad x \rightarrow -\infty; \quad f(x) \sim x^{-\nu} \quad \text{при} \quad x \rightarrow \infty. \quad (148,20)$$

Понятие слабого поля предполагает $t \neq 0$. При заданном отличном от нуля значении t нулевое значение поля не является особой точкой термодинамических функций. Поэтому функция $\eta(t, h)$ при $t \neq 0$ разложима по целым степеням переменной h (причем это разложение различно для $t > 0$ и $t < 0$). Естест-

венная формулировка этого свойства, однако, требовала бы записи $\eta(t, h)$ не в виде (148,18), а в терминах функции переменной h/t^{b^0} .

Аналогичные соображения можно применить и к корреляционной функции флуктуаций параметра порядка. Так, в отсутствие поля она зависит, помимо расстояния r , еще от параметра t . Вблизи точки перехода, однако, корреляционная функция $G(r; t)$ может быть представлена в виде

$$G(r; t) = \frac{1}{r^{d-2+\xi}} g(rt^{\nu}), \quad (148,21)$$

т. е. с помощью функции всего одной переменной $x = rt^{\nu}$. При $x \rightarrow 0$ эта функция стремится к постоянному пределу (в соответствии с определением (148,7)), а при $x \rightarrow \infty$ экспоненциально затухает, причем корреляционный радиус в зависимости от температуры следует закону (148,6).

Задача

Найти закон изменения с температурой при $t \rightarrow 0$ для производной $\partial C_v / \partial T$, если C_p стремится к бесконечности согласно (148,4) с $\alpha > 0$.

Решение. С большей точностью, чем в (148,1—2), напомним при $t \rightarrow 0$

$$C_p = T_c \frac{dP_c}{dT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + a,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{dP_c}{dT} + \frac{b}{T_c} \frac{dT_c}{dP},$$

где a, b — постоянные. Подставив эти выражения в (16,9), найдем

$$C_v \approx a - b - \frac{b^2}{C_p}.$$

Если C_p возрастает как $|t|^{-\alpha}$, то $\partial C_v / \partial T \sim |t|^{-(1-\alpha)}$. При $t=0$ функция $C_v(t)$ имеет максимум в угловой точке с вертикальной касательной.

§ 149. Масштабная инвариантность

Соотношения (148,13—17) не связаны с какими-либо предположениями о характере флуктуационной картины вблизи точки перехода¹⁾. Дальнейшие заключения о критических индексах требуют уже определенных предположений на этот счет.

Заметим, что в теорию входят, вообще говоря, два характерных размера, определяющих пространственное распределение флуктуаций, — корреляционный радиус r_c и размер r_0 участка тела, в котором средняя квадратичная флуктуация пара-

¹⁾ Естественно поэтому, что все эти соотношения удовлетворяются и в теории Ландау.