

кой; при этом симметрии фаз II и III одинаковы, и эти фазы отличаются лишь знаком η . В точке непрерывного перехода (O на рис. 69) все три фазы становятся тождественными.

В более сложных случаях в точке непрерывного перехода касаются две (как на рис. 69, б) или более кривых фазовых переходов первого рода. Фаза I—наиболее симметричная, остальные—менее симметричны, причем симметрии фаз II и III (и фаз IV и V) одинаковы, и эти фазы отличаются лишь знаком η .

§ 151. Фазовый переход второго рода в двумерной решетке

Невозможность теоретического определения критических индексов в общем виде придает особый интерес рассмотрению простой модели, допускающей точное аналитическое решение задачи о фазовом переходе второго рода. Это—определенная модель двумерной решетки, для которой задача о фазовом переходе была впервые решена Онсагером (*L. Onsager*, 1944)¹⁾.

Рассматриваемая модель представляет собой плоскую квадратную решетку, состоящую из N узлов, в каждом из которых находится «диполь» с осью, перпендикулярной к плоскости решетки. Диполь может иметь две противоположные ориентации, так что общее число возможных конфигураций диполей в решетке равно 2^N ²⁾). Для описания различных конфигураций поступим следующим образом. С каждым узлом решетки (с целочисленными координатами k, l) свяжем переменную σ_{kl} , принимающую два значения ± 1 , соответствующие двум возможным ориентациям диполя. Если ограничиться только учетом взаимодействия между соседними диполями, то энергия конфигурации может быть записана в виде

$$E(\sigma) = -J \sum_{k, l=1}^L (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \quad (151,1)$$

(L —число узлов в ребре решетки, которую представляем себе в виде большого квадрата; $N=L^2$ ³⁾). Параметр J определяет энергию взаимодействия пары соседних диполей, равную $-J$ и $+J$ соответственно для одинаковых и противоположных

¹⁾ Первоначальный метод, примененный Онсагером, был чрезвычайно сложен. В дальнейшем рядом авторов решение задачи было упрощено. Излагаемый ниже метод (частично использующий некоторые идеи метода Каца и Уорда, *J. C. Ward, M. Kac*, 1952) принадлежит *Н. В. Вдовиченко* (1964).

²⁾ Эта модель известна в литературе как модель Изинга; фактически она была впервые введена Ленцем (*W. Lenz*, 1920), а для одномерного случая (в котором фазовый переход отсутствует) исследована Изингом (*E. Ising*, 1925).

³⁾ Число L предполагается, разумеется, макроскопически большим, и везде в дальнейшем краевыми эффектами (связанными с особыми свойствами узлов вблизи краев решетки) пренебрегается.

ориентаций диполей. Будем полагать; что $J > 0$. Тогда наименьшей энергией обладает «полностью поляризованная» (упорядоченная) конфигурация, в которой все диполи ориентированы в одну сторону. Эта конфигурация осуществляется при абсолютном нуле, а с увеличением температуры степень упорядоченности убывает, обращаясь в нуль в точке перехода, когда обе ориентации каждого диполя становятся равновероятными.

Определение термодинамических величин требует вычисления статистической суммы

$$Z = \sum_{(\sigma)} e^{-E(\sigma)/T} = \sum_{(\sigma)} \exp \left\{ \theta \sum_{k,l} (\sigma_{kl} \sigma_{kl+1} + \sigma_{kl} \sigma_{k+1l}) \right\}, \quad (151,2)$$

взятой по всем 2^N возможным конфигурациям (мы обозначили $\theta = J/T$). Заметим, что

$$\exp(\theta \sigma_{kl} \sigma_{k'l'}) = \text{ch } \theta + \sigma_{kl} \sigma_{k'l'} \text{ sh } \theta = \text{ch } \theta (1 + \sigma_{kl} \sigma_{k'l'} \text{ th } \theta),$$

в чем легко убедиться, разложив обе стороны равенства по степеням θ и учитывая, что все $\sigma_{kl}^2 = 1$. Поэтому выражение (151,2) можно переписать в виде

$$Z = (1 - x^2)^{-N} S, \quad (151,3)$$

где

$$S = \sum_{(\sigma)} \prod_{k,l=1}^L (1 + x \sigma_{kl} \sigma_{kl+1}) (1 + x \sigma_{kl} \sigma_{k+1l}) \quad (151,4)$$

и введено обозначение $x = \text{th } \theta$.

Под знаком суммы в (151,4) стоит полином по переменным x и σ_{kl} . Поскольку каждый узел (k, l) связан с четырьмя соседями, то каждое σ_{kl} может встретиться в полиноме в степенях от нулевой до четвертой. После суммирования по всем $\sigma_{kl} = \pm 1$ члены, содержащие нечетные степени σ_{kl} , обратятся в нуль, так что ненулевой вклад дадут только члены, содержащие σ_{kl} в степенях 0, 2 и 4. Поскольку $\sigma_{kl}^0 = \sigma_{kl}^2 = \sigma_{kl}^4 = 1$, то каждый член полинома, содержащий все переменные σ_{kl} в четных степенях, даст вклад в сумму, пропорциональный полному числу конфигураций 2^N .

Каждому члену полинома можно однозначно поставить в соответствие совокупность линий («связей»), соединяющих некоторые пары соседних узлов решетки. Так, изображенным на рис. 70 графикам соответствуют члены полинома:

- а) $x^2 \sigma_{kl}^2 \sigma_{k+1,l}^2, \sigma_{k+1,l-1}$,
- б) $x^8 \sigma_{kl}^2 \sigma_{k+1,l}^2, \sigma_{k+1,l-1}^2 \sigma_{k,l-1}^2 \sigma_{k,l-2}^2 \sigma_{k-1,l-1}^2 \sigma_{k-1,l-2}$,
- в) $x^{10} \sigma_{kl}^2 \sigma_{k+1,l}^2, \sigma_{k+1,l-1}^2 \sigma_{k,l-1}^2 \sigma_{k-2,l-1}^2 \sigma_{k-1,l-1}^2 \sigma_{k-1,l-2}^2 \sigma_{k-1,l-3}^2 \sigma_{k-2,l-2}^2 \sigma_{k-2,l-3}$.

Каждой линии графика сопоставляется множитель x , а каждому ее концу — множитель σ_{kl} .

Тот факт, что отличный от нуля вклад в статистическую сумму дают лишь члены полинома, содержащие все σ_{kl} в четных степенях, геометрически означает, что в каждом узле графика должны оканчиваться либо две, либо четыре связи. Другими словами, суммирование ведется только по замкнутым графикам, причем допускается самопересечение в узлах (как в узле $(k, l-1)$ на рис. 70, б).

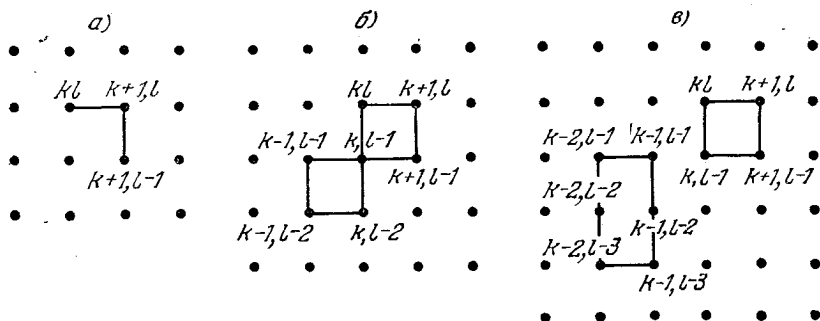


Рис. 70.

Таким образом, сумма S может быть представлена в следующем виде:

$$S = 2^N \sum_r x^r g_r, \tag{151,5}$$

где g_r — число замкнутых графиков, составленных из (четного) числа r связей; при этом всякий многосвязный график (например, график рис. 70, в) считается за один.

Дальнейший расчет состоит из двух этапов: 1) сумма по графикам указанного вида преобразуется в сумму по всем возможным замкнутым петлям, 2) получающаяся сумма вычисляется путем сведения к задаче о «случайных блужданиях» точки по решетке.

Будем рассматривать каждый график как совокупность одной или нескольких замкнутых петель. Для графиков без самопересечений такое представление самоочевидно; так, график рис. 70, в есть совокупность двух петель. Для графиков же с самопересечениями такое разбиение неоднозначно; одна и та же фигура может состоять из различного числа петель в зависимости от способа ее построения. Это иллюстрируется рис. 71, показывающим три способа представления графика рис. 70, б в виде одной или двух петель без самопересечений или в виде одной петли с самопересечением. Аналогичным образом может быть пройдено тремя способами каждое пересечение и на более сложных графиках.

Легко видеть, что сумму (151,5) можно распространить по всем возможным совокупностям петель, если при подсчете чисел графиков g_r каждый из них брать со знаком $(-1)^n$, где n — полное число самопересечений в петлях данной совокупности. Действительно, при таком подсчете все лишние члены суммы автоматически выпадают. Так, три графика рис. 71 войдут соответственно со знаком $+$, $+$, $-$, так что два из них взаимно сократятся и останется, как и следовало, всего однократный вклад в сумму. В новой сумме будут фигурировать также графики с «повторяющимися связями», простейший пример которых

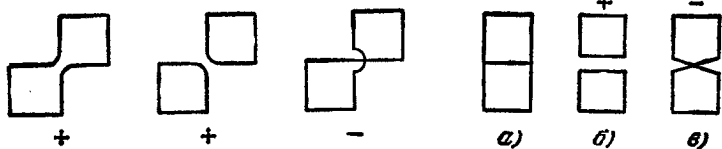


Рис. 71.

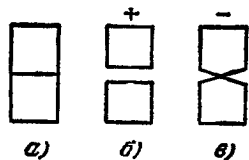


Рис. 72.

изображен на рис. 72, а. Эти графики относятся к числу недопустимых (в некоторых узлах сходится нечетное число связей — три), но, как и следовало, из суммы они фактически выпадают: при построении соответствующих такому графику петель каждая общая связь может быть пройдена двумя способами — без пересечения (как на рис. 72, б) или с самопересечением (рис. 72, в), причем получающиеся совокупности петель войдут в сумму с противоположными знаками и взаимно сократятся. Далее можно избавиться от необходимости учитывать в явном виде число пересечений, если воспользоваться известным геометрическим фактом: полный угол поворота касательной при обходе плоской замкнутой петли равен $2\pi(l+1)$, где l — целое (положительное или отрицательное) число, четность которого совпадает с четностью числа v самопересечений петли. Поэтому, если каждому узлу в петле (с углом поворота в нем $\varphi=0, \pm\pi/2$) сопоставить множитель $e^{i\varphi/2}$, то после обхода всей петли произведение этих множителей даст $(-1)^{v+1}$. Для совокупности же нескольких (s) петель мы получим в результате множитель $(-1)^{n+s}$, где $n = \sum v$.

Таким образом, можно не учитывать число пересечений, если брать каждый узел в петле с весом $e^{i\varphi/2}$ и для всего графика (совокупность петель) ввести еще множитель $(-1)^s$ (для погашения такого же множителя в $(-1)^{n+s}$).

Обозначим посредством f_r сумму по всем одиночным петлям длины r (т. е. состоящим из r связей), причем каждая петля входит с множителем $e^{i\varphi/2}$ на каждый узел в ней. Тогда сумма

по всем парам петель с общим числом связей r будет равна

$$\frac{1}{2!} \sum_{r_1+r_2=r} f_{r_1} f_{r_2}$$

(множитель $1/2!$ учитывает, что при перестановке индексов r_1, r_2 получается одна и та же пара петель), и аналогично для троек и т. д. петель. Таким образом, сумма S принимает вид

$$S = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{1}{s!} \sum_{r_1, r_2, \dots = 1}^{\infty} x^{r_1 + \dots + r_s} f_{r_1} \dots f_{r_s}.$$

Поскольку в S входят совокупности петель с любой общей длиной $r_1 + r_2 + \dots$, то во внутренней сумме числа r_1, r_2, \dots пробегают независимо все значения от 1 до ∞ ¹⁾. Поэтому

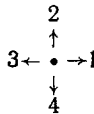
$$\sum_{r_1, \dots, r_s} x^{r_1 + \dots + r_s} f_{r_1} \dots f_{r_s} = \left(\sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right)^s$$

и S приводится к виду

$$S = \exp \left(- \sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right). \quad (151,6)$$

На этом заканчивается первый этап вычисления.

Для дальнейшего удобно связать с каждым узлом решетки четыре возможных направления выхода из нее, перенумеровав их специальным индексом $\nu = 1, 2, 3, 4$, скажем по правилу



Введем вспомогательную величину $W_r(k, l, \nu)$ — сумму по всем возможным переходам с длиной r из некоторого заданного исходного узла k_0, l_0, ν_0 в узел k, l, ν (каждая связь входит, как везде, с множителем $e^{i\varphi/2}$, где φ — изменение направления при переходе к следующей связи); при этом последний шаг, приводящий в узел k, l, ν , не должен происходить со стороны, в которую направлена стрелка ν ²⁾. При таком определении $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$ есть сумма по всем петлям, выходящим из точки k_0, l_0 в направлении ν_0 и возвращающимся в эту же точку.

¹⁾ Петли с числом узлов больше N все равно не дают вклада в сумму, так как непременно содержат повторяющиеся связи.

²⁾ Фактически $W_r(k, l, \nu)$ зависит, конечно, лишь от разностей $k - k_0, l - l_0$.

Очевидно, что

$$f_r = \frac{1}{2r} \sum_{k_0 l_0 v_0} W_r(k_0, l_0, v_0). \quad (151,7)$$

Действительно, справа и слева стоит сумма по всем одиночным петлям, но в $\sum W_r$ каждая петля входит $2r$ раз, поскольку она может проходиться в двух противоположных направлениях и относиться к каждому из своих r узлов в качестве исходного.

Из определения $W_r(k, l, v)$ вытекают следующие рекуррентные соотношения:

$$\begin{aligned} W_{r+1}(k, l, 1) &= W_r(k-1, l, 1) + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l-1, 2) + 0 + \\ &\quad + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l+1, 4), \\ W_{r+1}(k, l, 2) &= e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1, l, 1) + W_r(k, l-1, 2) + \\ &\quad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1, l, 3) + 0, \quad (151,8) \\ W_{r+1}(k, l, 3) &= 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l-1, 2) + W_r(k+1, l, 3) + \\ &\quad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k, l+1, 4), \\ W_{r+1}(k, l, 4) &= e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1, l, 1) + 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1, l, 3) + \\ &\quad + W_r(k, l+1, 4). \end{aligned}$$

Способ составления этих соотношений очевиден; так, в точку $k, l, 1$ можно попасть, сделав последний ($r+1$ -й) шаг слева, снизу или сверху, но не справа; коэффициенты при W_r возникают от множителей $e^{i\varphi/2}$.

Обозначим посредством Λ матрицу коэффициентов системы уравнений (151,8) (со всеми k, l), написанных в виде

$$W_{r+1}(k, l, v) = \sum_{k'l'v'} \Lambda(klv | k'l'v') W_r(k', l', v').$$

Способ составления этих уравнений позволяет сопоставить этой матрице наглядный образ точки, «блуждающей» шаг за шагом по решетке с «вероятностью перехода» за один шаг из одного узла в другой, равной соответствующему элементу матрицы Λ ; фактически ее элементы отличны от нуля лишь для изменения k или l на 0 или ± 1 , т. е. за каждый шаг точка проходит лишь одну связь. Очевидно, что «вероятность перехода» длины r будет определяться матрицей Λ^r . В частности, диагональные компоненты этой матрицы дают «вероятность» возвращения точки в исходный узел после прохождения петли длины r ,

т. е. совпадают с $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$. Поэтому

$$\text{Sp } \Lambda^r = \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0).$$

Сравнивая с (151,7), находим

$$f_r = \frac{1}{2r} \text{Sp } \Lambda^r = \frac{1}{2r} \sum_i \lambda_i^r,$$

где λ_i — собственные значения матрицы Λ . Подставив это выражение в (151,6) и меняя порядок суммирования по i и по r , получим

$$S = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r} x^r \lambda_i^r \right\} = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_i \ln(1 - x\lambda_i) \right\} = \prod_i \sqrt{1 - x\lambda_i}. \quad (151,9)$$

Матрица Λ легко диагонализуется относительно индексов k, l путем перехода к другому представлению с помощью преобразования Фурье:

$$W_r(p, q, \nu) = \sum_{k, l=0}^L e^{-\frac{2\pi i}{L}(pk+ql)} W_r(k, l, \nu). \quad (151,10)$$

После перехода в обеих сторонах уравнений (151,8) к компонентам Фурье каждое из них будет содержать $W_r(p, q, \nu)$ лишь с одинаковыми индексами p, q , т. е. матрица Λ диагональна по p, q . Для заданных p, q ее элементы равны

$$\Lambda(pq\nu | pq\nu') = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{-q} & 0 & \alpha\varepsilon^q \\ \alpha\varepsilon^{-p} & \varepsilon^{-q} & \alpha^{-1}\varepsilon^p & 0 \\ 0 & \alpha\varepsilon^{-q} & \varepsilon^p & \alpha^{-1}\varepsilon^q \\ \alpha^{-1}\varepsilon^{-p} & 0 & \alpha\varepsilon^p & \varepsilon^q \end{pmatrix},$$

где $\alpha = e^{i\pi/4}$, $\varepsilon = e^{2\pi i/L}$.

Для заданных p, q простое вычисление дает

$$\prod_{i=1}^4 (1 - x\lambda_i) = \text{Det}(\delta_{\nu\nu'} - x\Lambda_{\nu\nu'}) = (1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right).$$

Отсюда, согласно (151,3) и (151,9), находим окончательно статистическую сумму:

$$Z = 2^N (1-x^2)^{-N} \prod_{p, q=0}^L \left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right]^{1/2}. \quad (151,11)$$

Термодинамический потенциал ¹⁾:

$$\Phi = -T \ln Z = -NT \ln 2 + NT \ln(1-x^2) - \\ - \frac{1}{2} T \sum_{p, q=0}^L \ln \left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right]$$

или, переходя от суммирования к интегрированию

$$\Phi = -NT \ln 2 + NT \ln(1-x^2) - \\ - \frac{NT}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln \left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) (\cos \omega_1 + \cos \omega_2) \right] d\omega_1 d\omega_2 \quad (151, 12)$$

(напомним, что $x = \text{th}(J/T)$).

Обратимся к исследованию этого выражения. Функция $\Phi(T)$ имеет особую точку при том значении x , при котором аргумент логарифма под знаком интеграла может обратиться в нуль. Как функция от ω_1, ω_2 этот аргумент минимален при $\cos \omega_1 = \cos \omega_2 = 1$, когда он равен

$$(1+x^2)^2 - 4x(1-x^2) = (x^2 + 2x - 1)^2.$$

Это выражение имеет минимум, в котором оно обращается в нуль лишь при одном (положительном) значении $x = x_c = \sqrt{2} - 1$; соответствующая температура T_c ($\text{th} \frac{J}{T_c} = x_c$) и является точкой фазового перехода.

Разложение $\Phi(t)$ по степеням $t = T - T_c$ вблизи точки перехода содержит наряду с регулярной частью также и особый член. Нас интересует здесь лишь последний (регулярную же часть заменим просто ее значением при $t=0$). Для выяснения его вида разлагаем аргумент логарифма в (151, 12) вблизи его минимума по степеням ω_1, ω_2 и t , после чего интеграл принимает вид

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [c_1 t^2 + c_2 (\omega_1^2 + \omega_2^2)] d\omega_1 d\omega_2,$$

где c_1, c_2 — постоянные. Произведя интегрирование, найдем окончательно, что вблизи точки перехода термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi \approx a - \frac{1}{2} b (T - T_c)^2 \ln |T - T_c|, \quad (151, 13)$$

¹⁾ В рассматриваемой модели температура влияет только на упорядоченность ориентации диполей, но не на расстояния между ними («коэффициент теплового расширения» решетки равен нулю). В таком случае безразлично, говорить ли о свободной энергии или о термодинамическом потенциале.

где a, b — снова постоянные (причем $b > 0$). Сам потенциал непрерывен в точке перехода, а теплоемкость обращается в бесконечность по закону

$$C \approx b \ln |T - T_c|, \quad (151,14)$$

симметричному по обе стороны точки перехода.

Роль параметра порядка η в рассмотренной модели играет средний дипольный момент в узле (спонтанная поляризация решетки), отличный от нуля ниже точки перехода и равный нулю выше ее. Температурная зависимость этой величины тоже может быть определена; вблизи точки перехода параметр порядка стремится к нулю по закону

$$\eta = \text{const} (T_c - T)^{1/8} \quad (151,15)$$

(L. Onsager, 1947)¹).

Корреляционная функция определяется как среднее значение произведения флуктуаций дипольного момента в двух узлах решетки. Корреляционный радиус оказывается стремящимся к бесконечности при $T \rightarrow T_c$ по закону $1/|T - T_c|$, а в самой точке $T = T_c$ корреляционная функция убывает с расстоянием по закону

$$\langle \Delta\sigma_{kl} \Delta\sigma_{mn} \rangle \sim [(k-m)^2 + (l-n)^2]^{-1/8}.$$

Эти результаты, а также результаты решения задачи о свойствах той же модели во внешнем поле показывают, что ее поведение вблизи точки фазового перехода удовлетворяет требованиям гипотезы о масштабной инвариантности. При этом критические индексы имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \alpha = 0, \quad \beta = 1/8, \quad \gamma = 7/4, \quad \delta = 15, \quad \varepsilon = 0, \\ \mu = 8/15, \quad \nu = 1, \quad \zeta = 1/4 \end{aligned} \quad (151,16)$$

(индекс ζ определен согласно (148,7) с $d = 2$)²).

§ 152. Ван-дер-ваальсова теория критической точки

В § 83 уже было отмечено, что критическая точка фазовых переходов между жидкостью и газом является особой точкой для термодинамических функций вещества. Физическая природа этой особенности подобна природе особенности в точках фазового перехода второго рода: подобно тому, как в последнем случае она связана с возрастанием флуктуаций параметра по-

¹) Сравнительно простой способ решения этой задачи дан в статье: Н. В. Вдовиченко, ЖЭТФ 48, 526 (1965).

²) Напомним (см. стр. 527), что в терминах критических индексов логарифмическому возрастанию отвечает нулевой показатель.