

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.

рядка, так при приближении к критической точке возрастают флуктуации плотности вещества. Эта аналогия в физической природе приводит также и к определенной аналогии в возможном математическом описании обоих явлений, о чем будет идти речь в следующем параграфе.

Предварительно, однако, в качестве необходимой предпосылки рассмотрим описание критических явлений, основанное на пренебрежении флуктуациями. В такой теории (аналогичной приближению Ландау в теории фазовых переходов второго рода) термодинамические величины вещества (как функции переменных V и T) предполагаются не имеющими особенности, т. е. могут быть разложены в степенные ряды по малым изменениям этих переменных. Все дальнейшие излагаемые в этом параграфе результаты являются поэтому следствием лишь обращения в нуль производной $(\partial P/\partial V)_T$ ¹⁾.

Прежде всего выясним условия устойчивости вещества при

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (152,1)$$

При выводе термодинамических неравенств в § 21 мы исходили из условия (21,1), из которого было получено неравенство (21,2), выполняющееся при условиях (21, 3—4). Интересующему нас теперь случаю (152,1) соответствует особый случай условий экстремума, когда в (21,4) стоит знак равенства:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)^2 = 0. \quad (152,2)$$

Квадратичная форма (21,2) может быть теперь, в зависимости от значений δS и δV , как положительной, так и равной нулю; поэтому вопрос о том, имеет ли величина $E - T_0 S + P_0 V$ минимум, требует дальнейшего исследования.

Мы должны, очевидно, исследовать именно тот случай, когда в (21,2) стоит знак равенства:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\delta V)^2 = 0. \quad (152,3)$$

Принимая во внимание (152,1), это равенство можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \right)^2 = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} \left[\delta \frac{\partial E}{\partial S} \right]^2 = \frac{C_p}{T} (\delta T)^2 = 0.$$

¹⁾ Как функции переменных P , T термодинамические величины имеют при этом особенность в связи с обращением в нуль якобиана преобразования переменных $\partial(P, T)/\partial(V, T)$.

Таким образом, равенство (152,3) означает, что мы должны рассматривать отклонения от равновесия при постоянной температуре ($\delta T = 0$).

При постоянной температуре исходное неравенство (21,1) принимает вид: $\delta F + P \delta V > 0$. Разлагая δF в ряд по степеням δV и учитывая, что предполагается $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, находим

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 + \dots < 0.$$

Для того чтобы это неравенство было справедливо при любом δV , должно быть ¹⁾

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \quad (152,4)$$

Обратимся теперь к исследованию уравнения состояния вещества вблизи критической точки. При этом вместо переменных T и V будет удобнее пользоваться переменными T и n , где n — плотность числа частиц (число частиц в единице объема). Введем также обозначения

$$t = T - T_{кр}, \quad p = P - P_{кр}, \quad \eta = n - n_{кр}. \quad (152,5)$$

В этих переменных условия (152,1) и (152,4) записываются как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \eta^3}\right)_t > 0 \quad \text{при } t = 0. \quad (152,6)$$

Ограничиваясь первыми членами разложения по малым t и η , напишем зависимость давления от температуры и плотности в виде

$$p = bt + 2at\eta + 4B\eta^3 \quad (152,7)$$

с постоянными a , b , B . Членов $\sim \eta$ и $\sim \eta^2$ в этом разложении нет в силу первых двух из условий (152,6), а в силу третьего $B > 0$. При $t > 0$ все состояния однородного тела устойчивы (разделения на фазы нигде не происходит), т. е. должно быть $(\partial p / \partial \eta)_t > 0$ при всех η ; отсюда следует, что $a > 0$. Членов разложения $\sim t\eta^2$ и $\sim t^2\eta$ можно не выписывать, как заведомо малых по сравнению с членом $\sim t\eta$; сам же член tv должен быть оставлен, поскольку он входит в необходимую ниже

¹⁾ Отметим, что случай, когда знак равенства стоит в (21,3), оказывается в данном рассмотрении невозможным, так как при этом нарушилось бы условие (21,4). Одновременное же обращение в нуль обоих выражений (21,3) и (21,4) тоже невозможно: если к условиям обращения в нуль $(\partial P / \partial V)_T$ и $(\partial^2 P / \partial V^2)_T$ присоединить еще одно условие, то получится три уравнения с двумя неизвестными, не имеющие, вообще говоря, общих решений.

производную

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 2at + 12B\eta^2. \quad (152,8)$$

Выражение (152,7) определяет изотермы однородного вещества вблизи критической точки (рис. 73). Эти изотермы имеют вид, аналогичный ван-дер-ваальсовым (рис. 19). При $t < 0$ они проходят через минимум и максимум, а равновесному переходу жидкости в газ отвечает горизонтальный отрезок (AD на нижней изотерме), проведенный согласно условию (84,2). Понимая в этом условии под V молекулярный объем

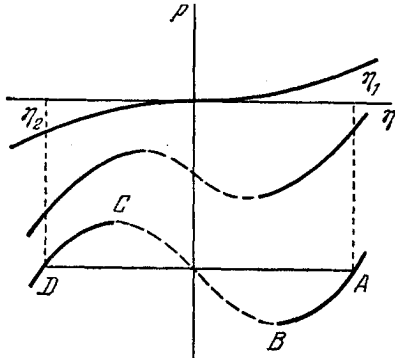


Рис. 73.

$$v = \frac{1}{n} \sim \frac{1}{n_{кр}} - \frac{\eta}{n_{кр}^2}, \quad (152,9)$$

запишем его в виде

$$\int_A^D \eta dp = \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t d\eta = 0. \quad (152,10)$$

После подстановки (152,8) это условие приводит к следующим значениям плотности двух находящихся в равновесии друг с другом фаз:

$$\eta_1 = -\eta_2 = \sqrt{\frac{-at}{2B}}. \quad (152,11)$$

Плотности же η'_1 и η'_2 , соответствующие границам метастабильных областей (точки B и C на рис. 73) определяются условием $(\partial p / \partial \eta)_t = 0$, откуда находим¹⁾

$$\eta'_1 = -\eta'_2 = \sqrt{\frac{-at}{6B}}. \quad (152,12)$$

Подстановка (152,11) обращает сумму двух последних членов в (152,7) в нуль. Поэтому

$$p = bt \quad (t < 0) \quad (152,13)$$

есть уравнение кривой равновесия жидкости и пара в плоскости p, t (и поэтому $b > 0$)²⁾. Согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса (82,2) вблизи критической точки теплота испарения

$$q \approx bT_{кр} \frac{\eta_1 - \eta_2}{n_{кр}}. \quad (152,14)$$

¹⁾ В теории, учитывающей особенности термодинамических величин на границе метастабильных состояний, никакой кривой BC вообще нет.

²⁾ При $t > 0$ уравнение (152,13) определяет критическую изохору — кривую постоянной плотности ($\eta = 0$), проходящую через критическую точку.

Из (152,11) следует поэтому, что при $t \rightarrow 0$ эта теплота стремится к нулю по закону

$$q \propto \sqrt{-t}. \quad (152,15)$$

Из формулы (16,10) следует, что в критической точке, вместе с обращением в нуль $(\partial p / \partial \eta)_t$, обращается в бесконечность теплоемкость C_p . С учетом (152,8) найдем, что

$$C_p \propto \frac{1}{at + 6B\eta^2}. \quad (152,16)$$

В частности, для состояний на кривой равновесия имеем $\eta \propto \sqrt{-t}$, и потому $C_p \propto (-t)^{-1}$.

Наконец, рассмотрим в рамках излагаемой теории флуктуации плотности вблизи критической точки. Необходимые для этого общие формулы были уже получены в § 116, а для их применения надо лишь установить конкретный вид величины ΔF_n — изменения полной свободной энергии тела при его отклонении от равновесия.

Представим ΔF_n в виде

$$\Delta F_n = \int (F - \bar{F}) dV,$$

где F — свободная энергия, отнесенная к единице объема, а \bar{F} — ее среднее значение, постоянное вдоль тела. Разложим $F - \bar{F}$ по степеням флуктуации плотности $\Delta n = n - \bar{n}$ (или, что то же, $\Delta \eta = \eta - \bar{\eta}$) при постоянной температуре. Первый член разложения пропорционален Δn и при интегрировании по объему обращается в нуль в силу неизменности полного числа частиц в теле. Член второго порядка¹⁾:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \right)_T (\Delta n)^2 = \frac{1}{2n_{кр}} \left(\frac{\partial P}{\partial \eta} \right)_t (\Delta n)^2.$$

Наряду с этим членом, обращаемым в самой критической точке в нуль, должен быть учтен еще и другой член второго порядка по Δn , связанный с неоднородностью тела с флуктуирующей плотностью. Не повторяя в этой связи изложенных уже в § 146 рассуждений, сразу укажем, что это — член, квадратичный по первым производным от Δn по координатам; в изо-

¹⁾ Поскольку свободная энергия F относится к заданному (единичному) объему вещества, но не заданному числу частиц в нем, то $(\partial F / \partial n)_T = \mu$. Вторая же производная:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T$$

(поскольку при $T = \text{const}$: $d\mu = v dP$, где $v = 1/n$ — молекулярный объем).

тропной среде такой член может быть лишь квадратом градиента. Таким образом, мы приходим к выражению вида ¹⁾)

$$\Delta F_{\Pi} = \int \left\{ \frac{1}{2n_{\text{кр}}} \left(\frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_t (\Delta n)^2 + g \left(\frac{\partial \Delta n}{\partial r} \right)^2 \right\} dV. \quad (152,17)$$

Представив теперь Δn в виде ряда Фурье (116,9), приведем это выражение к виду (116,10) с функцией

$$\varphi(k) = \frac{1}{n_{\text{кр}}} \left(\frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_t + 2gk^2 = \frac{2}{n_{\text{кр}}} (at + 6B\bar{\eta}^2) + 2gk^2$$

и затем, согласно (116,14), находим фурье-образ искомой корреляционной функции:

$$\nu(k) = \frac{T}{2} [at + 6B\bar{\eta}^2 + gn_{\text{кр}}k^2]^{-1} \quad (152,18)$$

(ввиду малости знаменателя этого выражения, слагаемым 1 в $\nu(k)$ можно пренебречь). Эта формула полностью аналогична с (146,8). Поэтому корреляционная функция $\nu(r)$ в координатном представлении имеет тот же вид (146,11) с корреляционным радиусом

$$r_c = \left(\frac{gn_{\text{кр}}}{at + B\bar{\eta}^2} \right)^{1/2}. \quad (152,19)$$

В частности, на критической изохоре ($\bar{\eta} = 0$): $r_c \propto t^{-1/2}$.

§ 153. Флуктуационная теория критической точки

Полученные в предыдущем параграфе формулы позволяют установить определенную аналогию между термодинамическим описанием свойств вещества вблизи критической точки и вблизи точек фазового перехода второго рода.

Для этого будем, в духе теории Ландау, сначала рассматривать η не как определенную функцию P и T , а как независимую переменную, равновесное значение которой устанавливается минимизацией некоторого термодинамического потенциала $\Phi(P, T, \eta)$. Последний следует подобрать таким образом, чтобы эта минимизация действительно приводила к правильному урав-

¹⁾ Тот факт, что ΔF_{Π} оказалось выраженным в виде интеграла от функции точки в теле (а не от функции двух точек, как в общем выражении (116,8)), связан с предположением о медленности изменения Δn — рассматриваются длинноволновые компоненты флуктуаций плотности.