

SECOND ORDER PHASE TRANSITIONS

Yu. M. GUFAN

The second order phase transitions, according to the Erenfest classification, their peculiarities and nature are discussed. The “nonequilibrium Landau potential” and “order parameter” are illustrated on the simplest Ising model and in the framework of phenomenological Landau theory.

Обсуждаются фазовые переходы второго рода по классификации Эренфеста, их особенности и механизм возникновения. Понятия “неравновесный потенциал Ландау” и “параметр порядка” иллюстрируются на простейшей из моделей Изинга и в рамках феноменологической теории Ландау.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Ю. М. ГУФАН

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Переход вещества из одного состояния в другое — очень частое явление в природе. Кипение воды в чайнике, замерзание рек зимой, плавление металла, сжижение газов, размагничивание ферритов при нагревании и т.д. относятся именно к таким явлениям, называемым фазовыми переходами¹. Обнаруживают фазовые переходы по резкому изменению свойств и особенностям (аномалиям) характеристик вещества в момент фазового перехода: по выделению или поглощению скрытой теплоты; скачку объема или скачку теплоемкости и коэффициента теплового расширения; изменению электросопротивления; возникновению магнитных, сегнетоэлектрических, пьезомагнитных свойств, изменению картины рентгеновской дифракции и т.д. Какая из фаз вещества устойчива при тех или иных условиях, определяется одним из термодинамических потенциалов. При заданных в термостате температуре и объеме это свободная энергия Гельмгольца $F(V, T)$, при заданных температуре и давлении — потенциал Гиббса $\Phi(T, p)$.

Потенциал Гельмгольца F — это разность между внутренней энергией вещества E и его энтропией S , умноженной на абсолютную температуру T :

$$F = E - TS. \tag{1}$$

И энергия, и энтропия в (1) являются функциями внешних условий (давления p и температуры T), а фаза, которая реализуется при определенных внешних условиях, обладает наименьшим из всех возможных фаз потенциалом Гиббса. В рамках термодинамики это принцип. При изменении внешних условий может оказаться, что свободная энергия другой фазы стала меньше. Изменение внешних условий всегда происходит непрерывно, и поэтому его можно описать некоторой зависимостью объема системы от температуры $V = f(T)$. Учитывая это согласование в значениях T и V , можно сказать, что смена стабильности фаз и переход вещества из одной фазы в другую происходят при определенной температуре T_0 на термодинамическом пути $V = f(T)$, а значения $F(T, V(T))$ для обеих фаз являются функциями температуры вблизи этой точки $F_i = F_i(T_0, T)$. Рассмотрим более подробно, как происходит изменение

¹ Статьи [1–5] посвящены описанию конкретных фазовых переходов. Там же можно найти, чем интересны эти явления для нас.

знака $F_1 - F_2$. Вблизи T_0 зависимость $F_1(T, V(T))$ для одной и $F_2(T, V(T))$ для другой фазы можно аппроксимировать некоторыми полиномами, которые зависят от $T - T_0$:

$$\begin{aligned} F_1(T_0, T) &= F_0(T_0) + \alpha_1(T - T_0) + \beta_1(T - T_0)^2 + \\ &\quad + \gamma_1(T - T_0)^3 + \dots, \\ F_2(T_0, T) &= F_0(T_0) + \alpha_2(T - T_0) + \beta_2(T - T_0)^2 + \\ &\quad + \gamma_2(T - T_0)^3 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Разность между свободными энергиями двух фаз принимает вид

$$F_1(T) - F_2(T) = (\alpha_1 - \alpha_2)(T - T_0) + (\beta_1 - \beta_2)(T - T_0)^2 + (\gamma_1 - \gamma_2)(T - T_0)^3 + \dots$$

Пока разность $T - T_0$ достаточно мала, можно ограничиться только первым слагаемым и утверждать, что если $\alpha_1 > \alpha_2$, то при низких температурах ($T < T_0$) стабильна фаза I, при высоких температурах — фаза II. В самой точке перехода ($T = T_0$) первая производная свободной энергии по температуре естественно испытывает скачок: при $T < T_0$ $dF/dT = \alpha_1$, а при $T > T_0$ $dF/dT = \alpha_2$. По определению, dF/dT — это энтропия вещества. Следовательно, при фазовом переходе энтропия испытывает скачок, определяя скрытую теплоту перехода Q , так как $Q = (S_1 - S_2)/T$. Описанные переходы называются переходами первого рода, и они хорошо известны. Все мы знаем о скрытой теплоте парообразования или плавления. Это и есть Q .

Описывая переход в рамках приведенных термодинамических соображений, мы не рассмотрели только одну, с первого взгляда маловероятную, возможность: может случиться, что при $T = T_0$ равны не только свободные энергии, но и их производные по температуре, то есть $\alpha_1 = \alpha_2$. Из (2) следует, что такая температура, по крайней мере с точки зрения равновесных свойств вещества, не должна быть выделенной. Действительно, при $F_1(T_0) = F_2(T_0)$ и $\alpha_1 = \alpha_2$ в первом приближении по отношению к $T - T_0$ имеем

$$F_1(T) - F_2(T) = (\beta_1 - \beta_2)(T - T_0)^2,$$

и, по крайней мере в этой точке, никакого фазового перехода произойти не должно: тот потенциал Гиббса, который был меньше при $T < T_0$, будет меньше и при $T > T_0$.

В природе, конечно же, не все так однозначно. Иногда есть глубокие причины для того, чтобы при $T = T_0$ одновременно выполнялись два равенства $F_1(T_0) = F_2(T_0)$ и $\alpha_1 = \alpha_2$. Более того, фаза I становится абсолютно неустойчивой относительно сколь угодно малых флуктуаций внутренних степеней свободы при $T > T_0$, а фаза II — при $T < T_0$. В этом случае и происходят те переходы, которые по известной классификации Эренфеста получили название переходов второго рода. Название это связано с тем, что при переходах второго рода происходит скачок только второй производной потенциала

Гиббса по температуре. Как известно, вторая производная свободной энергии по температуре определяет теплоемкость вещества

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}.$$

Таким образом, при переходах второго рода должен наблюдаться скачок теплоемкости вещества, но не должно быть скрытой теплоты. Поскольку при $T < T_0$ фаза II абсолютно неустойчива относительно малых флуктуаций и то же относится к фазе I при $T > T_0$, то при переходах второго рода не должны наблюдаться ни перегрев, ни переохлаждение, то есть отсутствует температурный гистерезис точки фазового перехода. Есть еще и другие замечательные признаки, характеризующие эти переходы.

В чем же глубинные причины термодинамически необходимых условий перехода второго рода? Дело в том, что и при $T > T_0$ и при $T < T_0$ существует одно и то же вещество. Взаимодействия между элементами, его составляющими, не изменяются скачком, это и есть физическая природа того, что термодинамические потенциалы для обеих фаз не могут быть совсем независимыми. Как возникает связь между α_1 и α_2 , β_1 и β_2 и т.д., можно проследить на простых моделях фазовых переходов, вычисляя термодинамические потенциалы при разных внешних условиях методами статистической механики. Наиболее просто вычислять свободную энергию $F(V, T)$.

МОДЕЛЬ ИЗИНГА

Главный принцип, на котором покоится физика больших ансамблей частиц, а таковым является любой объект, для которого можно ввести понятие “фаза”, а соответственно и “фазовый переход”, — это принцип максимальной вероятности: в природе реализуется только наиболее вероятное состояние ансамбля. Состояние ансамбля для простоты будем характеризовать только энергией E каждой возможной конфигурации частиц ансамбля и числом конфигурации с этой энергией $W(E)$. Вероятность реализации состояния ансамбля $P(E)$, согласно известной формуле Гиббса

$$P(E) \sim W(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (3)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Свободная энергия Гиббса F пропорциональна $\ln P(E)$. На этом соотношении покоится вся статистическая термодинамика.

Чтобы определить, какое же состояние реализуется, нужно найти максимум $P(E)$, где E зависит от набора внутренних обобщенных координат ансамбля: положений атомов, ориентации их моментов; структуры, энергии коллективных возбуждений в ансамбле и т.д. Этот же результат можно получить

находя минимум физически более интересной, четко определенной в термодинамике величины свободной энергии Гельмгольца:

$$F = E - kT \ln[W(E)] = E - TS. \quad (4)$$

В (4) $S = k \ln[W(E)]$ – вероятностная функция Больцмана или энтропия системы.

Заметим, что при модельном, то есть микроскопическом, подходе к описанию фазовых переходов начинают с того, что определяют подсистему всей “большой” системы, сильно изменяющуюся при фазовом переходе. В простейшем случае это какая-нибудь степень свободы, характеризующая структурную единицу вещества, например механические (или магнитные) моменты атомов в диэлектрике. Остальные “обобщенные координаты” кристалла считаются при фазовом переходе почти не изменяющимися, точнее, считается, что их изменением в процессе фазового перехода можно в первом приближении пренебречь. Так, при описании магнитных фазовых переходов, определяемых наличием в веществе ионов Fe^{3+} или Mn^{2+} , часто можно в первом приближении считать атомы зафиксированными на своих местах в кристаллической решетке (то есть пренебречь магнитоstriction).

Рассмотрим, пожалуй, самую простую и популярную модель фазовых переходов – модель Изинга. Это модель кристалла с атомами, зафиксированными в неподвижных узлах кристаллической решетки. Каждому атому приписываются несколько возможных дискретных состояний (степеней свободы). В оригинальной модели Изинга–Ленца возможных состояний атома два. При физической интерпретации этой модели можно представить себе, что эти два состояния соответствуют заполнению узла решетки атомом А или В в упорядочивающемся бинарном сплаве состава $A_x B_{1-x}$. Первоначальная интерпретация предполагала, что эти два состояния атома соответствуют магнитному моменту, который может иметь только два направления вверх и вниз на плоской квадратной решетке. Нас будет интересовать не физическая интерпретация модели, а то, что модель Изинга позволяет прояснить, как вообще возникает фазовый переход второго рода. Ниже, только для облегчения восприятия, будем описывать модель в терминах упорядочивающихся магнитных моментов атомов ферромагнетика.

Согласно приведенному выше принципу статистической термодинамики, функция F для модели должна быть минимальна в термодинамически стабильном равновесном состоянии. Подсчитаем свободную энергию для модели Изинга–Ленца как функцию температуры. В модели Изинга–Ленца учитываются только двухчастичные изотропные взаимодействия ближайших соседей. В этом пред-

положении средняя энергия подсистемы моментов во внешнем поле H_{ex}^1 может быть записана в виде

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} V \langle S_i S_j \rangle - \sum_j H_{ex} \langle S_j \rangle, \quad (5)$$

где V – энергия взаимодействия соседних атомов, $\alpha_{ij} = 1$, если i и j – ближайшие соседи и $\alpha_{ij} = 0$ во всех остальных случаях; угловыми скобками обозначают среднее значение величины по подсистеме. Часто принимаемое приближение при расчетах моделей (приближение хаотических фаз) заключается в том, что полагают $\langle S_i S_j \rangle = \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$. Для наших целей этого приближения тоже достаточно, хотя при этом исключаются многие интересные эффекты влияния ближнего порядка на переходы. Предположим кроме этого, что упорядочение моментов будет “ферромагнитным”, то есть после упорядочения все они будут направлены в одну сторону. Обозначим $\langle S_i \rangle = \eta$, назовем эту величину *параметром порядка* и определим эффективное поле, действующее на каждый атом со стороны окружающих:

$$H_{eff} = -\frac{dE}{d\eta} = V\eta + H_{ex}. \quad (6)$$

В этих приближениях состояния всех атомов независимы и можно подсчитать число способов реализации конфигурации с заданной энергией и величиной η (способ расчета по Бреггу–Вильямсу). Однако более наглядно принять, что конфигурация определяется энергией и эффективным полем, действующим на каждый атом (приближение самосогласованного поля Вейса). Тогда вероятность реализации состояния “момент равен +1” на одном атоме, согласно соотношению Гиббса, равна $\exp[(H_{eff} + H_{ex})/kT]$, а состояния “момент равен –1”: $\exp[-(H_{eff} + H_{ex})/kT]$. Величина $(H_{eff} + H_{ex}) = H_{sc}$ называется *самосогласованным полем Вейса*.

Вероятность реализации конфигурации “момент вверх” или “момент вниз” на одном атоме в принятом приближении среднего поля никак не влияет на его реализацию на другом атоме. По известным свойствам вероятностей независимых событий вероятность определенной конфигурации ансамбля таких моментов равна произведению вероятностей того или иного состояния атома, а по свойствам логарифмов – логарифм произведения равен сумме логарифмов, окончательно получаем

$$F = N \{ \epsilon - kT \ln[\text{ch}(H_{eff} + H_{ex})/kT] \}, \quad (7)$$

где $\epsilon = (H_{eff} + H_{ex})^2 V^{-1} / 2$ и $\text{ch}(r) = [\exp(r) + \exp(-r)] / 2$. Уравнение (7) дает выражение для избыточной

¹ В модели упорядочивающегося сплава H_{ex} обозначает разность химических потенциалов атомов, а S – разность вероятностей заполнения узла решетки атомами А и В.

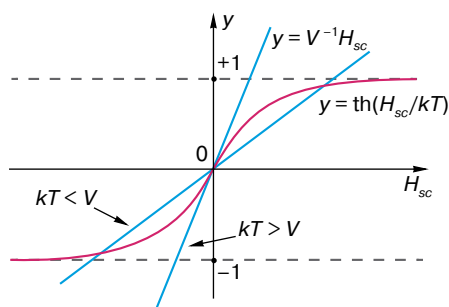


Рис. 1. Качественное исследование условий существования разных типов решений уравнения (8)

(неравновесной) свободной энергии¹ в приближении самосогласованного поля Вейса. Самосогласованным поле $H_{sc} = H_{eff} + H_{ex}$ называется потому, что мы ввели его в рассмотрение, определив через изменение энергии при изменении значения обобщенной координаты модели $\eta = \langle s_i \rangle$, но не вычислили, чему оно равно при той или иной температуре. Равновесные значения H_{sc}^0 и $F(H_{sc}^0)$ определяются из так называемого уравнения состояния, которое представляет собой условие экстремума функции $F(H_{sc})$:

$$\frac{dF(H_{sc})}{dH_{sc}} = 0 \quad \text{или} \quad V^{-1}H_{sc} - \text{th}\left(\frac{H_{sc}}{kT}\right) = 0. \quad (8)$$

Качественное исследование решений этого уравнения легко провести по рис. 1. При высоких температурах $kT > V$ есть единственная точка пересечения функции $y = \text{th}(H_{sc}/kT)$ и прямой $y = V^{-1}H_{sc}$. Она соответствует $H_{sc} = 0$, то есть $\eta = V^{-1}H_{sc} = 0$, и магнитные моменты атомов неупорядочены. При $V > kT$ появляются еще две точки пересечения, то есть еще два решения уравнения, которые соответствуют разным знакам равных по величине значений H_{sc}^0 . Эти два решения соответствуют одной и той же упорядоченной фазе, в которой большая часть магнитных моментов атомов направлена либо вниз ($H_{sc}^0 < 0$), либо вверх ($H_{sc}^0 > 0$). Это как бы два домена одной упорядоченной фазы. Области внешних условий на термостате (под ними следует понимать T и V), при которых одно из описанных решений, соответствующее минимуму $F(H_{sc})$, определяется знаком второй производной d^2F/dH_{sc}^2 . Минимум соответствует $d^2F/dH_{sc}^2 > 0$ ². Простые вычисления показывают, что, как только при изменении внешних условий

¹ Неравновесная свободная энергия системы, то есть свободная энергия как функция еще не установленного среднего значения микроскопической координаты, называется еще *потенциалом Ландау*.

² Заметим, что это не принцип минимума свободной энергии. Перечисленные правила вычисления равновесных значений H_{sc}^0 и $F(H_{sc}^0, T)$ следуют из математического метода подсчета суммы вероятности состояния большого ансамбля [7].

появляются отличные от нуля решения уравнений состояния, они соответствуют минимуму $F(H_{sc})$, а решение $H_{sc} = 0$ соответствует максимуму $F(H_{sc})$. Математики говорят: при температуре $T = T_c = V/k$ произошла бифуркация решений уравнения состояния (рис. 2).

Теперь уместно сделать одно замечание. В модели Изинга–Ленца учитывается только парное изотропное взаимодействие. Это приводит к тому, что самосогласованное поле фактически пропорционально среднему значению магнитного момента или параметру порядка для ферромагнитного состояния. Поэтому формально можно было бы записывать уравнения состояния относительно величины средней намагниченности $\eta = V^{-1}H_{sc}$. Однако принятые математические приближения в подсчете вероятности состояний приводят именно к неравновесной свободной энергии как функции эффективного поля, действующего на момент атома. Очевидно, что различия в записи F проявятся при учете в теории многочастичных взаимодействий. Они проявляются и при сравнении результатов, полученных в приближении Вейса и в приближении Горского–Брегга–Вильямса, к описанию которого мы переходим.

Приближенный расчет F по Горскому–Бреггу–Вильямсу при вычислении внутренней энергии $E = -NV\eta^2 - N\eta H_{ex}$ начинается с того же приближения, что и приближение Вейса. Однако при подсчете вероятности состояния с данной энергией считается, что W , как и E , определяется средним значением момента η , W – это просто число способов, которыми можно реализовать значение $\eta = (N_1 - N_2)/N$; здесь N – число узлов решетки ($N \rightarrow \infty$), а N_1 и N_2 – число моментов, направленных по и против внешнего поля: $N = N_1 + N_2$. Ясно, что число способов размещения N_1 спинов по N узлам:

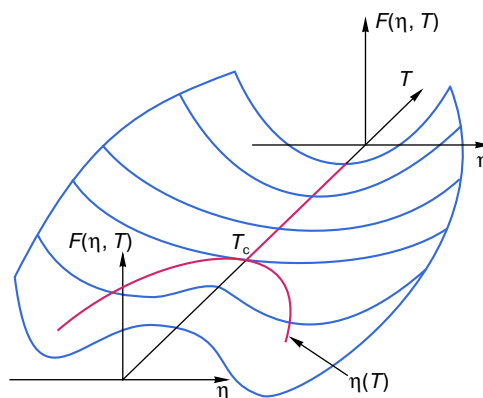


Рис. 2. Вид неравновесного потенциала вблизи температуры перехода второго рода и бифуркация решения уравнений состояния (8)

$$W(\eta) = C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N(1+\eta)}{2}\right)!\right]\left[\frac{N(1-\eta)}{2}\right]!}.$$

По формуле Стирлинга при $m \rightarrow \infty$

$$\ln m! = m(\ln m - 1).$$

Таким образом,

$$S = kN \left(\frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} + \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \right).$$

Как видим, уравнение состояния для определения η , минимизирующее $F(\eta)$, по виду несколько отличается от уравнения для определения самосогласованного поля в приближении Вейса:

$$V\eta + H_{ex} = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta}. \quad (9)$$

Однако, помня, что $y = \ln x$ — это функция, обратная $x = \exp y$, легко показать, что в приближении парных взаимодействий ответы для этих двух приближений совпадают.

Решения уравнения (6) или (8), будучи подставлены в (5) или (7), дадут одни и те же равновесные значения $F(T)$ для обеих фаз. Вопрос аналитического сравнения $F_1(T)$ и $F_2(T)$ для этих моделей выходит за рамки статьи. Но, обладая компьютером, заинтересованный читатель всегда может проверить численно: для обоих методов вычисления F модели Изинга—Ленца из равенства $F_1(T) = F_2(T)$ следует $\alpha_1 = \alpha_2$, но $\beta_1 \neq \beta_2$.

ТЕОРИЯ ЛАНДАУ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

Из приведенных вычислений видно, что при разного типа приближенных подсчетах потенциала Гиббса для модели Изинга на промежуточных этапах возникала некоторая функция — неравновесный потенциал, минимумы которого соответствуют потенциалам Гиббса разных фаз. Характерной чертой этой функции является “сильная нелинейность” условий ее экстремума — уравнений состояния. Именно нелинейность позволила получать разные типы решений для разных внешних условий. Наличие такой функции, единой для всех фаз, которые могут быть реализованы в модели, обеспечивает связь между численными значениями равновесных термодинамических потенциалов разных фаз при температуре перехода и их производными по температуре α_i и β_i , $i = 1, 2$, в разложении (1). Интуитивно ясно, что такая функция, называемая неравновесным потенциалом или потенциалом Ландау, должна существовать всегда, когда структуры фаз близки между собой. Строго можно показать, что потенциал Ландау можно ввести в рассмотрение, если в перестройке структуры при переходе из одной фазы в другую участвует ограниченное число

степеней свободы кристалла — коллективных координат или параметров порядка [7, 8]. Коллективными эти координаты называются потому, что в их формировании участвуют степени свободы всех атомов. В приведенном примере (модели Изинга—Ленца) параметром порядка является плотность ферромагнитного момента кристалла

$$M = \left(\sum_{i=1, \dots, N} S_i \right) / N = \eta.$$

Можно легко представить и другие коллективные координаты. Например, если энергия взаимодействия между моментами в модели Изинга—Ленца $V < 0$, то интуитивно ясно, что при низких температурах стабильной должна быть фаза, в которой моменты соседних узлов направлены в противоположные стороны (антиферромагнитный порядок). Антиферромагнитной фазе отвечает наименьшая внутренняя энергия, а энтропия при температурах, близких к нулю, играет малую роль. При чередующемся (вверх-вниз) упорядочении моментов решетку можно мыслить как разделившуюся на две подрешетки, каждая из которых намагничена ферромагнитно. Параметр порядка при антиферромагнитном упорядочении есть разность плотностей моментов подрешеток. Можно придумать и более сложные упорядочения и установить взаимодействия, приводящие к ним.

Рассмотрим, какие же общие свойства переходов без скрытой теплоты (переходов второго рода) следуют только из того, что существует неравновесный потенциал Ландау. Для этого не будем конкретизировать зависимость потенциала Ландау от параметра порядка и физический смысл параметра порядка. Кроме того, рассмотрим простейший случай, когда коллективная координата, ответственная за перестройку структуры, при фазовом переходе одна, как в разобранных примерах ферромагнитных или антиферромагнитных упорядочениях моментов. Из рис. 2 ясно, что неравновесный потенциал в этом простом случае не должен зависеть от знака параметра порядка, то есть может зависеть только от η^2 ¹. Такие функции лучше всего аппроксимируются полиномами четных степеней относительно η . Существует целая наука о том, как следует аппроксимировать произвольные функции некоторых аргументов, чтобы отразить те или иные свойства, которые обязательно характеризуют функцию, если у нее такой аргумент. Фактически именно выявлением всех обязательных особенностей занимается теория катастроф в симметричных системах [7, 9]. В частности, оказывается, что неравновесный потенциал Изинга—Ленца в приближении Горского—Брегга—Вильямса с точностью, качественно верно

¹ Это простейшие соображения симметрии о виде зависимости $F_\alpha(\eta)$. Более полное изложение этих вопросов можно найти в [7, 8].

отражающей аномалии физических характеристик при переходе, эквивалентен полиному четвертой степени¹

$$F_L(\eta) = \alpha(T - T_0)\eta^2 + b\eta^4, \quad (10)$$

где $\alpha > 0$ и $b > 0$. Уравнение состояния для аппроксимирующего полинома (10) очень простое:

$$2\eta[\alpha(T - T_0) + 2b\eta^2] = 0.$$

Оно, как и должно быть, согласно (8), (9), имеет два типа решений:

$$\eta_1 = 0 \quad \text{и} \quad \eta_2 = \pm [\alpha(T - T_0)/2b]^{1/2}.$$

Равновесная свободная энергия, соответствующая $\eta = 0$, $F_1 = 0$. Свободная энергия, соответствующая $\eta_2 \neq 0$, $F_2 = -\alpha^2(T - T_0)^2/4b$ и формально всегда меньше F_1 . Однако само решение η_2 есть действительное число только при $T < T_0$ (тогда выражение под корнем положительное). В этой простой феноменологической модели легко подсчитать, что энтропия S в точке перехода изменяется непрерывно, но проявляет излом в ее температурной зависимости: $S = S_0 + \alpha^2(T - T_0)/2b$, где S_0 – энтропия неупорядоченной фазы. Соответственно в точке перехода теплоемкость C испытывает скачок $C - C_0 = \alpha^2 T_c/2b$, причем теплоемкость возрастает при переходе в упорядоченную фазу. Согласно соотношению Эренфеста, аналогичному соотношению Клайперона–Клаузиуса для переходов первого рода, скачок теплоемкости обратно пропорционален скачку сжимаемости, причем коэффициент пропорциональности есть произведение температуры на квадрат коэффициента теплового расширения. Таким образом, при переходах второго рода испытывает скачок и коэффициент теплового расширения.

Еще одно интересное свойство переходов второго рода: при переходах второго рода не работает “правило фаз” Гиббса. Это правило гласит: в одной точке на фазовой p – T диаграмме не может сосуществовать более трех фаз одного вещества. При выводе правила фаз существенно используется предположение о независимости их потенциалов Гиббса. При переходах второго рода потенциалы граничащих фаз не независимы. Поэтому сосуществование более трех фаз невозможно, а ограничить в одной точке перехода второго рода могут и более трех фаз.

После краткого знакомства с представлениями о переходах второго рода, их свойствах и моделях, которые применяют для их описания, уместно задать вопрос: а при переходах первого рода можно ли говорить о едином неравновесном потенциале, описывающем обе фазы? Оказывается, и при переходах первого рода обычно такой единый неравновесный потенциал тоже существует. В простейшем случае модели типа Изинга потенциал Ландау, описываю-

щий переход первого рода, представляет собой полином от η^2 шестой степени по η

$$F_L = a\eta^2 + b\eta^4 + c\eta^6. \quad (11)$$

Потенциал (11) описывает переход первого рода, если $b < 0$, $c > 0$. Это легко увидеть записав решение уравнения состояния для (11) в упорядоченной фазе:

$$\eta_1^2 = \frac{-2b + \sqrt{b^2 - 3ac}}{3c} \quad (12)$$

(второе решение биквадратного уравнения состояния (знак минус перед корнем) всегда соответствует максимуму $F_L(\eta_2^2)$). Видно, что при $b < 0$ значение η^2 положительно при $b^2 \geq 3ac > 0$, а решение $\eta_0^2 = 0$ устойчиво при любых $a > 0$. Следовательно, при произвольных зависимостях a , b и c от температуры есть область сосуществования фаз, то есть возможен температурный гистерезис: перегрев и переохлаждение фаз. Можно подсчитать скачок энтропии и скрытую теплоту при условии равенства равновесных свободных энергий фаз: $F_L(\eta_0) = F_L(\eta_1)$, для чего нужно задать зависимость a , b и c от температуры. Таким образом, налицо все признаки перехода первого рода, а потенциалы двух фаз не независимы. Формально это связано с тем, что число существенных в смысле теории катастроф феноменологических параметров (то есть a , b и c) в теории Ландау переходов первого рода больше, чем в теории переходов второго рода. Это и позволяет сделать потенциалы Гиббса двух близких по структуре фаз “почти” независимыми.

В кратком экскурсе осталось только сказать о том, как же можно уточнить модель Изинга–Ленца, то есть какие взаимодействия в ней нужно учесть, чтобы получить в качестве эквивалентного потенциала Ландау полином (11) с $b < 0$. Оказывается, этого можно добиться почти любым усложнением модели. Например, можно учесть отрицательное взаимодействие с соседями по решетке, следующими за ближайшими, позволить смещаться узлам решетки, учесть многочастичные взаимодействия и т.д. Таким образом, в природе, в конденсированных телах не должны наблюдаться переходы точно второго рода. Однако многие признаки переходов второго рода, несмотря на отмеченный факт, проявляются в эксперименте довольно часто. В этих случаях говорят о фазовых переходах первого рода, близких к переходам второго рода. В частности, на многих фазовых диаграммах видна тенденция к нарушению правила фаз Гиббса. При некоторых переходах очень трудно обнаружить аномальную скрытую теплоту, температурный гистерезис точки перехода и другие признаки переходов первого рода.

Представление о переходах второго рода во многих важных случаях оказалось очень продуктивным при предсказании свойств одних фаз вещества по характеристикам других его фаз. Кроме утилитар-

¹ Гений Л.Д. Ландау позволил ему записать этот ответ еще в 1937 году, задолго до строгих исследований.

ного интереса к изучению переходов второго рода существует и (пока!) чисто академический интерес к построению точной статистической теории этих переходов в области температур, непосредственно примыкающей к температуре перехода. Дело в том, что вблизи T_c неравновесный потенциал становится почти плоской функцией параметра порядка вблизи значений $\eta = 0$. Как следствие этого факта никакие взаимодействия параметра порядка с другими степенями свободы вещества не могут считаться слабыми. Следовательно, в этой области внешних условий теория переходов второго рода должна строиться как статистическая теория многих тел. Такой теории нет. Однако многие приближенные методы расчета свойств вещества, развитые и апробированные при построении этой теории (так называемое ϵ -разложение, ренорм-групповой анализ, метод функционального интегрирования, различные виды диаграммной техники и т.д.), определяют лицо современной теоретической физики. Обсуждение этих методов требует от читателя определенной математической подготовки и выходит за рамки статьи. Сами же конкретные переходы второго рода в конденсированных средах служат экспериментальной базой для проверки применимости новых теоретических концепций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов К.П. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения — новые магнитные материалы для техники // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 94–99.
2. Брандт Н.Б. Сверхпроводимость // Там же. С. 100–107.
3. Куни Ф.М. Физические основы теории фазовых превращений вещества // Там же. С. 108–112.
4. Струков Б.А. Сегнетоэлектричество в кристаллах и жидких кристаллах: Природа явления, фазовые переходы, нетрадиционные состояния вещества // Там же. № 4. С. 81–89.
5. Гриднев С.А. Электрические кристаллы // Там же. № 7. С. 99–104.
6. Штейнберг А.С. Репортаж из мира сплавов. М.: Наука, 1989. 255 с. (Б-чка “Квант”; Вып. 71).
7. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.
8. Толедано Ж.К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
9. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф. М.: Мир, 1980. 607 с.

* * *

Юрий Михайлович Гуфан, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института физики Ростовского государственного университета. Автор трех монографий и более 150 научных статей по теоретической физике.