

играют существенной роли. При более высоких температурах этого предполагать уже нельзя и количественные расчеты делаются невозможными. Легко, однако, убедиться, что в этом случае поглощение пропорционально первой степени температуры.

*Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР*

## 28 К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. I

ЖЭТФ, 7, 19, 1937;

Phys. Zs. Sowjet., 11, 26, 1937

Исследуется с общей термодинамической точки зрения вопрос о непрерывных (без скрытой теплоты) фазовых переходах. При этом выясняется, что такие переходы могут иметь место при изменении симметрии решетки, а именно, переходы двух типов: 1) точки Кюри со скачком теплоемкости, лежащие на кривой на диаграмме  $p, T$ , 2) изолированные точки на  $p, T$ -диаграмме, которые определенным образом лежат на пересечении кривых обычных фазовых переходов.

Из всех переходов: фазовых, точек Кюри и т. п. — до настоящего времени в полной мере исследован только переход между жидкостью и газом; известно, что кривая равновесия жидкость — газ в переменных  $p, T$  имеет конец, обходя который можно осуществить непрерывный переход между жидкостью и газом. Что касается переходов между жидкостью и кристаллом или между различными кристаллическими модификациями, то вопрос о них еще не приведен к полной ясности. В ряде случаев говорят о переходах, связанных с вращением молекул; между тем совершенно неясно, каким образом вращение может привести к фазовому переходу и, в частности, к скачку теплоемкости.

Приходится встречаться даже со странным утверждением о том, что между жидкостями и кристаллами вообще нет принципиальной разницы и что между ними возможны непрерывные переходы. Между тем жидкости принципиально отличаются от кристаллов тем, что они изотропны в отличие от анизотропных кристаллов. Всякий переход кристалла в жидкость или в кристаллы другой симметрии связан с исчезновением или появлением некоторых элементов симметрии. Но элементы симметрии всегда либо присутствуют, либо отсутствуют; никакого промежуточного случая не может быть. Поэтому и абсолютно невозможны непрерывные (в том смысле, как непрерывны переходы между жидкостью и газом) переходы, связанные с изменением симметрии тела.

До последнего времени отсутствовала точная формулировка для самого понятия кристаллической решетки. Лишь совсем недавно Бете и Пайерлс подчеркнули роль корреляции на бесконечности в кристаллической решетке.

Заметим, что основной интерес для исследования представляют, конечно, не обычные фазовые переходы между жидкостью и кристаллами или между различными модификациями, т. е. переходы, при которых скачком меняется состояние, в частности энергия тела, а такие перехо-

ды, при которых, хотя симметрия и изменяется скачком, но состояние (в частности, энергия) тела изменяется непрерывно (подробнее см. ниже). Эти переходы мы будем называть непрерывными; подчеркиваем еще раз, что они не непрерывны в том смысле, как переход между жидкостью и газом. В каждый момент мы можем сказать, имеем ли мы тело той или иной симметрии.

Обычно подход к этому вопросу затрудняется использованием идеализированным представлением о решетке, в которой все атомы расположены на своих местах, и не учитывается тепловое движение.

Этих трудностей можно избежать, если пользоваться распределением вероятностей  $\rho(x, y, z)$ , причем  $\rho(x, y, z)dx dy dz$  определяет вероятность того, чтобы в данном объеме тела находился атом. Если тело состоит из атомов различных родов, то можно было бы ввести несколько функций  $\rho_1, \rho_2, \dots$ , которые определяли бы вероятности для каждого из родов атомов. Вместо этого можно и в этом случае пользоваться только одной функцией распределения, определяя ее, например, как функцию, определяющую среднюю плотность заряда в каждой точке тела. В дальнейшем мы будем говорить просто о «плотности»  $\rho(x, y, z)$ , подразумевая под ней некоторым образом выбранную функцию, определяющую распределение атомов в рассматриваемом теле. Заметим, что такой метод, основанный на функции  $\rho$ , хорош еще тем, что он возможен и в квантовой механике.

Важным свойством функции  $\rho$  является ее симметрия, т. е. та группа преобразований координат, по отношению к которым  $\rho$  инвариантно. Эта же группа и определяет симметрию тела. Как известно, возможно всего 230 различных групп преобразований, т. е. типов симметрии. У изотропных тел (жидкостей), очевидно,  $\rho = \text{const}$ .

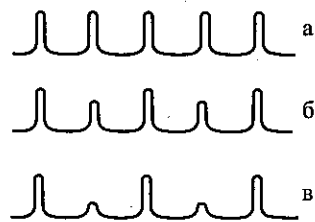


Рис. 1

Как уже упоминалось, мы будем рассматривать здесь те переходы, при которых, несмотря на скачок симметрии, состояние тела меняется непрерывно. Другими словами, непрерывно меняется плотность  $\rho$ . Легко сообразить, что такие переходы возможны, так как уже весьма малого изменения распределения атомов в решетке достаточно для того, чтобы изменить ее симметрию. Если, например,  $\rho$  изображается кривой вроде рис. 1, а (схематически в одном измерении) и некоторые из максимумов понижаются (рис. 1, б, в), то симметрия меняется как только начинается понижение (трансляционный период решетки увеличивается).

Пусть имеется кристалл с некоторой плотностью  $\rho_0$ , обладающей определенной симметрией (о совокупности преобразований симметрии  $\rho_0$  мы будем говорить как о группе  $\rho_0$ ). В точке перехода плотность начинает меняться и переходит в  $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ , где  $\delta\rho$  мало по сравнению с  $\rho_0$ .  $\delta\rho$  обладает также некоторой симметрией (группа  $\delta\rho$ ), но

более низкой, чем  $\rho_0$  (т. е. не все элементы симметрии  $\delta\rho$  являются элементами симметрии  $\rho_0$ ; группа  $\delta\rho$  есть подгруппа группы  $\rho_0$ ). Ту же симметрию имеет тогда  $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ , так как сумма двух функций имеет симметрию менее симметричного слагаемого. Поэтому если бы  $\delta\rho$  имело более высокую симметрию, чем  $\rho_0$ , то  $\rho_0 + \delta\rho$  имело бы ту же симметрию, что и  $\rho_0$ , так что никакого изменения симметрии тела не произошло бы.

Элементы симметрии из группы  $\rho_0$ , которые не входят в группу  $\delta\rho$ , преобразуют  $\delta\rho$  в некоторую другую функцию. Как известно из теории групп, функцию  $\delta\rho$  можно разбить на сумму функций в числе, равном числу элементов группы  $\rho_0$ , таким образом, что при всяком преобразовании этой группы все эти функции преобразуются друг через друга, т. е. переходят в линейные комбинации других функций.

Матрицы этих линейных преобразований осуществляют, как говорят, «представление» группы  $\rho_0$ . Далее все эти функции, на которые разбивается  $\delta\rho$ , можно разделить на группы, или «расы»; функции, входящие в эти группы, преобразуются опять-таки друг через друга. Таким образом, можно написать

$$\delta\rho = \sum_n \sum_i c_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (1)$$

где  $n$  — номер расы, а  $i$  — номер функции в расе.

Каждая из рас функций может служить основанием для представления группы, которое осуществляется матрицами преобразований функций этой расы. Как известно, существует такое разбиение  $\delta\rho$  на  $\varphi_i^{(n)}$ , при котором каждая раса содержит наименьшее возможное число функций (осуществляя, таким образом, «неприводимое представление»).

В (1) будет подразумеваться именно такое разбиение. Мы могли бы, конечно, просто написать  $\delta\rho = \sum_n \sum_i \varphi_i^{(n)}$ , поскольку функции  $\varphi_i^{(n)}$  заранее не определены, но для дальнейшего удобно представлять себе эти функции каким-нибудь образом нормированными.

Среди всех  $\varphi_i^{(n)}$  всегда имеется одна функция (составляющая сама по себе «расу»), которая инвариантна по отношению ко всем преобразованиям группы  $\rho_0$ . Эту функцию мы будем считать включенной в сумму  $\rho_0 + \delta\rho$  в функцию  $\rho_0$ , так что  $\delta\rho$  такой функции не содержит.

Термодинамический потенциал  $\Phi$  тела определяется плотностью  $\rho$ , т. е. зависит от вида функции  $\rho$ . Другими словами,  $\Phi$  есть функционал от  $\rho$ :

$$\Phi = \Phi \{ \rho_0 + \delta\rho \}.$$

Кроме того,  $\Phi$  зависит, как от параметров, от температуры  $T$  и давления  $p$  тела. При данных  $T$  и  $p$  вид функции  $\rho$  определяется из условия, что  $\Phi$  должно иметь минимум.

Разложим термодинамический потенциал  $\Phi\{\rho_0 + \delta\rho\}$  в состоянии с плотностью  $\rho_0 + \delta\rho$  в ряд по степеням  $\delta\rho$  (разложение это, конечно, не обычный степенной ряд; отдельные члены разложения являются интегральными операторами от  $\delta\rho$ ). Иначе говоря, у нас получится разложение по степеням  $\varphi_i^{(n)}$  и  $c_i^{(n)}$ .

Можно убедиться в том, что члены первого порядка в этом разложении равны нулю. Потенциал  $\Phi$ , как величина, характеризующая физические свойства тела, не должен меняться, очевидно, ни при каких движениях тела, т.е. должен быть инвариантен по отношению ко всем вообще возможным преобразованиям координат. Если какое-либо преобразование переводит  $\rho_0$  в  $\rho'_0$  и  $\delta\rho$  в  $\delta\rho'$ , то

$$\Phi\{\rho_0 + \delta\rho\} = \Phi\{\rho'_0 + \delta\rho'\}.$$

Отсюда видно, что если рассматривать  $\Phi$  как функционал только от  $\delta\rho$ , то  $\Phi$  инвариантно только по отношению к тем преобразованиям, которые не меняют  $\rho_0$ , т.е. к преобразованиям группы  $\rho_0$ . Поскольку функции  $\varphi_i^{(n)}$  при преобразованиях этой группы преобразуются друг через друга, можно считать, что под влиянием этих преобразований преобразуются только коэффициенты  $c_i^{(n)}$ , так что выражение для  $\Phi$  должно быть инвариантом по отношению к преобразованию этих коэффициентов. В частности, такими инвариантами соответствующих степеней являются коэффициенты разложения  $\Phi$  по степеням  $c_i^{(n)}$ .

Как известно, из величин, преобразующихся согласно неприводимым представлениям, нельзя составить линейных инвариантов. Поэтому разложение начинается с членов второго порядка. Единственным инвариантом второго порядка, который можно составить из указанных величин, является положительно определенная квадратичная форма. При надлежащей нормировке она всегда может быть сведена к сумме квадратов.

Таким образом, начало разложения  $\Phi$  можно записать в следующем виде:

$$\Phi\{\rho_0 + \delta\rho\} = \Phi\{\rho_0\} + \sum_n A^{(n)} \sum_i c_i^{(n)2}, \quad (2)$$

где коэффициенты  $A^{(n)}$  зависят от функций  $\varphi_i^{(n)}$ , а также от параметров  $T$  и  $p$ .

Исследуем поведение этого выражения в плоскости  $p, T$  вблизи точки перехода. Эта точка характеризуется следующим образом. С одной стороны точки перехода (мы будем говорить о ней как о «верхней» стороне) тело описывается плотностью  $\rho_0$ , т.е. устойчивому состоянию равновесия отвечает  $\delta\rho = 0$ . С другой же («нижней») стороны от точки перехода в состоянии равновесия появляется малая добавка  $\delta\rho$ . Это положение вещей можно, очевидно, описать так: выше точки перехода все величины  $A^{(n)}$  в (2) принимают только положительные значения, и поэтому минимум второго члена в (2) достигается при всех  $c^{(n)} = 0$ ,

т.е. при  $\delta\rho = 0$ . Минимум при отличном от нуля  $\delta\rho$  может возникнуть, лишь если по крайней мере одно из  $A^{(n)}$  становится отрицательным. Обе области разделены точками, в которых данное  $A^{(n)}$  положительно при всех  $\varphi$ , и лишь для одного определенного вида функций  $\varphi$  обращается в нуль. Физически возникает тогда именно та добавка

$$\delta\rho = \sum_i c_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}$$

к  $\rho_0$ , которая обращает  $A^{(n)}$  в нуль и которая, в частности, преобразуется по представлению данного номера  $n$ . В дальнейшем мы рассматриваем именно это  $\delta\rho$  с определенными функциями  $\varphi_i^{(n)}$ . В (2) все члены суммы, за исключением  $n$ -го, тождественно равны нулю, и мы напишем, опуская индекс  $n$ ,

$$\Phi = \Phi_0 + A \sum c_i^2 + \dots$$

Необходимое условие для существования точки непрерывного перехода имеет теперь вид

$$A(p, T) = 0. \quad (3)$$

Но для того чтобы действительно иметь здесь физически возможное устойчивое состояние,  $\Phi$  как функция от  $c_i$  должна иметь в этой точке минимум при  $c_i = 0$ , т.е. члены третьего порядка должны тоже исчезать.

Возможны два случая.

I. Члены третьего порядка тождественно равны нулю (нет вообще инвариантов третьего порядка). Тогда для существования точки перехода необходимо и достаточно выполнение условия (3) и положительность членов четвертого порядка. Таким образом, в этом случае точки перехода лежат на кривой в плоскости  $p, T$ , определяющейся уравнением (3). Это есть случай точек Кюри.

Что такой случай действительно может иметь место, т.е. что инварианты третьего порядка могут тождественно отсутствовать, видно уже из следующего примера. Если исследуемая фаза содержит всего одну функцию, то коэффициент  $c$  при определенных преобразованиях может менять свой знак. В этом случае, очевидно, отсутствуют все инварианты нечетных порядков.

Введем обозначение

$$\sum c_i^2 = \eta^2 \quad (4)$$

и

$$\frac{c_i}{\eta} = \gamma_i.$$

Тогда разложение  $\Phi$  напишется в виде

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B(\gamma_i)\eta^4 + \dots,$$

где все коэффициенты — еще функции от  $p$  и  $T$ .

Поскольку член второго порядка не зависит от  $\gamma_i$ , значения  $\gamma_i$  могут быть получены путем нахождения минимума  $B(\gamma_i)$ . Находя эти значения и подставляя их в  $B(\gamma_i)$ , получим

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4, \quad (5)$$

где  $B = B(p, T)$  есть минимальное значение  $B(\gamma_i)$ . Согласно сказанному выше,

$$B(p, T) > 0. \quad (6)$$

Выше точки Кюри  $A > 0$ ; минимуму  $\Phi$  соответствует  $\eta = 0$ , т. е. тело имеет симметрию  $\rho_0$ . В точке Кюри  $A = 0$ , а ниже нее  $A < 0$ . Из минимальности  $\Phi$ , т. е. из  $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ , находим

$$A + 2B\eta^2 = 0,$$

или

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B}. \quad (7)$$

При этом

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{A^2}{4B}.$$

Теплоемкость тела

$$c = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = c_0 + \frac{T}{2B} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)^2. \quad (8)$$

Опущены члены, обращающиеся в точке Кюри в нуль.  $c_0$  — теплоемкость тела с симметрией  $\rho_0$ , т. е. выше точки Кюри. В силу (8) мы видим, что в точке Кюри  $c > c_0$ . Таким образом, в точке Кюри теплоемкость имеет скачок, причем теплоемкость увеличивается при переходе от более к менее симметричному телу (напомним, что тело менее симметрично, чем другое, если его группа преобразований симметрии есть подгруппа группы симметрии другого тела).

Как указывалось уже в начале рассмотрения этого случая, коэффициенты  $\gamma_i$  определяются из  $B(\gamma_i)$ , т. е. зависят от вида членов четвертого порядка. Но эти члены зависят еще и от  $p, T$ ; поэтому и  $\gamma_i$  зависят от  $p$  и  $T$ . Но величины  $\gamma_i$  определяют симметрию  $\delta\rho$ , т. е. и симметрию кристалла. Поэтому может оказаться, что в разных участках линии точек Кюри происходит переход от более симметричного кристалла (где  $\delta\rho = 0$ ) в менее симметричные кристаллы различных симметрий (т. е. у которых  $\delta\rho$  имеют различную симметрию).

В этом случае на диаграмме состояний имеется пересечение линии точек Кюри (кривая  $AC$ ) с линией фазовых переходов (кривая  $BD$ , рис. 2); I есть наиболее симметричная фаза ( $\delta\rho = 0$ ); вдоль кривых  $AB$  и  $BC$  она в точках Кюри переходит в менее симметричные фазы II и III, в которых  $\delta\rho_{II} \neq 0$ ,  $\delta\rho_{III} \neq 0$ . Группы симметрии  $\delta\rho_{II}$  и  $\delta\rho_{III}$  являются подгруппами групп симметрии фазы I. Они, однако, не являются, вообще говоря, подгруппами друг друга. Поэтому разность  $\delta\rho_{II} - \delta\rho_{III}$  не может обратиться в нуль; следовательно, между фазами II и III

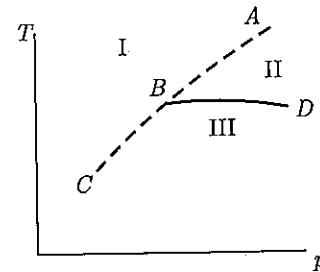


Рис. 2

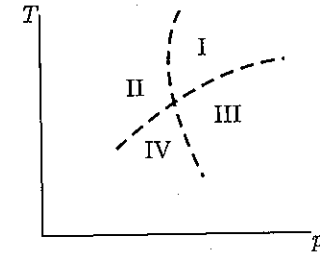


Рис. 3

должна быть не линия Кюри, а линия фазовых переходов. В точке B все три фазы тождественны, вдоль линии  $AB$  тождественны фазы I и II ( $\delta\rho_{II} = 0$ ), вдоль  $BC$   $\delta\rho_{III} = 0$ .

Можно далее показать, что пересечение линий Кюри друг с другом может осуществиться только в точке типа, изображенного на рис. 3. Если I есть наиболее симметричная фаза, то фазы II и III обладают более низкими симметриями; их группы симметрии являются подгруппами группы симметрии фазы I. Фаза IV имеет симметрию еще более низкую, чем II и III. Ее группа симметрии является подгруппой одновременно групп симметрии фаз II и III.

Рассмотрим, наконец, те случаи, в которых члены четвертого порядка в разложении  $\Phi$  тоже обращаются в нуль в точке перехода. Для этого необходимо, чтобы члены четвертого порядка содержали только один коэффициент, зависящий от  $p$  и  $T$ . В противном случае равенство нулю членов четвертого порядка вместе с условием  $A(p, T) = 0$  дало бы больше чем два уравнения с двумя неизвестными ( $p$  и  $T$ ), которые, вообще говоря, не имели бы решения. Необходимо, следовательно, чтобы был только один инвариант четвертого порядка (составленный из  $c_i$ ), т. е. чтобы члены четвертого порядка были тождественно равны  $B(p, T)\eta^4$  при любых  $c_i$ .

Если члены четвертого порядка равны нулю, то для устойчивости состояния (т. е. для того, чтобы  $\Phi$  было минимально) необходимо, чтобы член пятого порядка был тождественно равен нулю, а член шестого порядка был положителен. Два условия  $A = B = 0$  определяют тогда изолированную точку. Эта точка является  $\lambda$ -точкой, свойства которой были уже исследованы автором [1]. Там же указывалось, что в  $\lambda$ -точке ( $B = 0$ ) линия точек Кюри ( $B > 0$ ) переходит в линию фазовых переходов ( $B < 0$ ).

Здесь мы рассмотрим дополнительно только пересечение линии точек Кюри с линией фазовых переходов в телах, являющихся смесью двух веществ. В этом случае оказывается, что теплоемкость не обращается в бесконечность, как у чистых веществ, а испытывает лишь конечный скачок.

Тот факт, что тело является смесью, не вносит ничего принципиально нового в наши рассуждения. Симметрия кристалла по-прежнему определяется плотностью  $\rho$ , и разложение  $\Phi$  вблизи точки непрерывного перехода есть

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + \dots,$$

однако  $\Phi_0$ ,  $A$ ,  $B$  зависят не только от  $p$  и  $T$ , но и от концентрации  $x$  смеси.

Докажем, что в точке перехода линии Кюри в линию фазовых переходов (мы будем называть такую точку и в этом случае  $\lambda$ -точкой) у смесей коэффициент  $B$  в разложении  $\Phi$  не должен обращаться в нуль. Отсюда и будет следовать, что теплоемкость не обращается в этой точке в бесконечность (см. (8)).

Исследуем окрестность  $\lambda$ -точки. Выпишем сперва условия равновесия двух фаз на кривой переходов (безразлично, фазовых или непрерывных). Как известно, термодинамический потенциал  $\Phi$  является величиной аддитивной и потому для смеси должен быть однородной функцией первого порядка от чисел частиц каждого рода. В частности, для смеси двух веществ  $\Phi = Nf(n/N)$ , где  $n$  и  $N$  — числа частиц обоого рода. Химические потенциалы каждого рода частиц

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N} = f - x \frac{\partial f}{\partial x}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n} = \frac{\partial f}{\partial x}$$

(где  $x = n/N$ ). Условиями равновесия является равенство химических потенциалов обеих фаз. В нашем случае с одной стороны точки перехода (там, где  $\eta = 0$ , т. е. в более симметричной фазе)  $\Phi = \Phi_0$ ; с другой же стороны  $\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4$ . Если  $x_0$  и  $x$  — концентрации обеих фаз, то условия равновесия

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial x_0} = \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

и

$$\Phi_0(x_0) - x_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_0} = \Phi - x \frac{\partial \Phi}{\partial x}.$$

Подставляя  $\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4$ , находим из первого условия

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial x_0} = \frac{\partial \Phi_0}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial x} \eta^2$$

( $\partial A/\partial x$ , вообще говоря, не равно нулю в точке перехода, и потому можно ограничиться членом с  $\eta^2$  или

$$-\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x_0^2} (x - x_0) = \frac{\partial A}{\partial x} \eta^2, \quad (9)$$

где мы разложили  $\partial \Phi_0/\partial x$  в ряд:

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial x} = \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_0} + (x - x_0) \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x_0^2} + \dots$$

Во втором условии с той же точностью полагаем

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial x} \approx \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_0^2}$$

и получаем

$$\Phi = \Phi_0(x_0) + \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_0} (x - x_0).$$

Подставляя сюда выражение для  $\Phi$ , находим

$$A\eta^2 + B\eta^4 = \Phi_0(x_0) - \Phi_0(x) + (x - x_0) \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_0}$$

и, разлагая  $\Phi_0(x_0) - \Phi_0(x)$  в ряд,

$$A\eta^2 + B\eta^4 = -\frac{(x - x_0)^2}{2} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x_0^2}.$$

Если еще подставить  $(x - x_0)$  из (9), то

$$A\eta^2 + B\eta^4 = \frac{(x - x_0)}{2} \frac{\partial A}{\partial x} \eta^2$$

или

$$A + B\eta^2 = \frac{(x - x_0)}{2} \frac{\partial A}{\partial x}. \quad (10)$$

Взяв значение  $\eta^2$  из (7), находим

$$A - (x - x_0) \frac{\partial A}{\partial x} = 0.$$

Подставляя же отсюда  $(x - x_0) = A/(\partial A/\partial x)$  и  $\eta^2 = -A/2B$  в (9), находим

$$\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x_0^2} = \frac{\partial A}{\partial x} \frac{1}{2B}$$

или

$$B = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)^2}{2 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x_0^2}}. \quad (11)$$

Отсюда видно, что в  $\lambda$ -точке  $B$  вовсе не обращается в нуль, а всегда  $B > 0$ . Последнее следует из (11) в силу того, что  $\partial^2 \Phi_0/\partial x_0^2 > 0$  согласно известным термодинамическим неравенствам для растворов. Далее, уравнение

$$A(x) + (x_0 - x) \frac{\partial A}{\partial x} = 0$$

можно в принятом нами приближении написать в виде  $A(x_0) = 0$ , т. е. точки фазовых переходов более симметричной фазы удовлетворяют тому же уравнению, что линия точек Кюри.

Таким образом, окрестность точки перехода линии Кюри в линию фазовых переходов у растворов имеет вид, изображенный на рис. 4

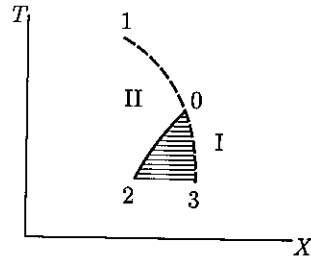


Рис. 4

(на осях координат концентрация и температура). Штриховая линия есть линия непрерывных переходов, т. е. линия Кюри. I есть более, а II — менее симметричная фаза. Линия 10 непрерывно переходит в линию 03; линия 02 от нее ответвляется. Линия 302 есть линия фазовых переходов; заштрихованная область 302 есть область расслоения на две фазы — I и II, концентрации которых определяются линиями 03 и 02.

II. Пусть теперь член третьего порядка в разложении  $\Phi$  не равен тождественно нулю. Непрерывный переход возможен в этом случае только там, где члены второго и третьего порядков равны нулю. Первое из этих условий дает опять  $A(p, T) = 0$ . Для того чтобы и второе могло быть выполнено, необходимо, чтобы был только один инвариант третьего порядка, т. е. чтобы члены третьего порядка содержали лишь один коэффициент, зависящий от  $p$  и  $T$ . В противном случае было бы слишком много уравнений, которые не могли бы быть одновременно выполнены.

Введем снова величины  $\gamma_i = c_i/\eta$ . Член третьего порядка должен тогда иметь вид

$$B(p, T)b(\gamma_i)\eta^3$$

(предполагается, что есть только один инвариант третьего порядка) и разложение

$$\Phi = \Phi_0 + A(p, T)\eta^2 + B(p, T)b(\gamma_i)\eta^3 + C(p, T, \gamma_i)\eta^4 + \dots \quad (12)$$

В точке непрерывного перехода

$$A = B = 0.$$

Точки непрерывного перехода, следовательно, в этом случае изолированные, т. е. нет линии точек Кюри. Поэтому подобные точки должны каким-то образом лежать на линиях фазовых переходов. Соответственно этому необходимо исследовать характер этих линий вблизи таких точек.

Вблизи точки непрерывного перехода исследуемого рода  $A$  и  $B$  близки к нулю (а  $C > 0$ ). На кривых равновесия более симметричной и менее симметричной фаз их термодинамические потенциалы одинаковы, т. е.  $\Phi = \Phi_0$  или

$$A\eta^2 + Bb\eta^3 + C\eta^4 = 0. \quad (13)$$

Кроме того, как и для всех возможных состояний, должно быть  $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ , т. е.

$$\eta(2A + 3Bb\eta + 4C\eta^2) = 0. \quad (14)$$

Эти два уравнения должны иметь отличное от нуля общее решение (отличное от нуля, так как решение  $\eta = 0$  означало бы, что в точках перехода  $\delta\rho = 0$ , т. е. была бы линия точек Кюри, что, как уже указывалось, невозможно). Легко видеть, что для этого необходимо, чтобы

$$B^2b^2 = 4AC, \quad (15)$$

$$\eta = -\frac{Bb}{2C}. \quad (16)$$

Можно было бы думать, что исследуемые точки непрерывного перехода просто лежат на кривой фазовых переходов вроде точки  $O$  на рис. 5. Это, однако, не так; мы сейчас покажем, что точка  $O$  должна лежать на пересечении нескольких кривых фазовых переходов.

Исследуем точки в окрестности точки  $O$ , но не лежащие на кривых фазовых переходов. В них (как во всяком устойчивом состоянии)  $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ . Это уравнение (14) имеет решение  $\eta = 0$  и, кроме того, решения остающегося квадратного уравнения.

Решение  $\eta = 0$  соответствует точкам, изображающим состояние более симметричной фазы ( $\delta\rho = 0$ ). В другой фазе  $\eta$  определяется из квадратного уравнения. Но квадратные уравнения имеют, вообще говоря, два решения. В точке  $O$   $A(p, T) = B(p, T) = 0$ ; в окрестности же точки  $O$   $B(p, T) = 0$  определяет некоторую линию. На этой линии (14) имеет два решения противоположных знаков:

$$\eta = \pm\sqrt{-\frac{A}{2C}}. \quad (17)$$

Значит, и в окрестности точки  $O$  вблизи линии  $B = 0$  (14) имеет решения разных знаков, почти равные друг другу по абсолютной величине (так как вблизи линии  $B = 0$   $B$  мало). Но с одной стороны линии  $B$  положительно; там устойчивому состоянию соответствует отрицательное решение уравнения (14), иначе изменением знака  $\eta$  можно было бы уменьшить  $\Phi$ , т. е.  $\Phi$  не имело бы минимума. По тем же соображениям с другой стороны линии  $B = 0$  (где  $B < 0$ ) осуществляется другое решение уравнения (14). Следовательно, линия  $B(p, T) = 0$  является тоже линией фазовых переходов, где  $\eta$  скачкообразно меняет знак.

Таким образом, окрестность точки  $O$  имеет вид, изображенный на рис. 6, т. е. в точке  $O$  оканчивается вторая линия фазовых переходов. Фаза I есть более симметричная фаза (в ней  $\eta = 0$ ,  $A > 0$ ). На линии фазовых переходов  $AB$   $A = 0$ . Менее симметричные фазы II и III (где  $A < 0$ ) имеют одинаковую симметрию (у них  $\eta$  отличаются только по знаку, что не влияет на симметрию  $\rho$ ). На фазовой линии  $CO$   $B(p, T) = 0$ . В точке  $O$  все три фазы делаются тождественными.

Определим теплоту перехода на кривых  $CO$  и  $AB$ . Для энтропии имеем

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{p,\eta} - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{p,T} \frac{d\eta}{dT}.$$

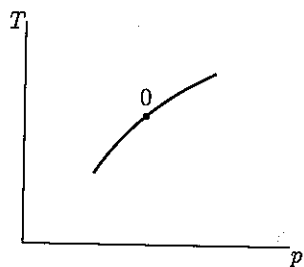


Рис. 5

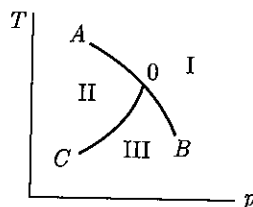


Рис. 6

Но во всех устойчивых состояниях  $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ . Поэтому

$$S = - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{p, \eta}$$

Подставляя (12), находим в окрестности точки  $O$  (т. е. для малых  $\eta$ )

$$S = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} \eta^2. \quad (18)$$

$S_0 = -\partial\Phi_0/\partial T$  есть энтропия фазы I. Членами высших порядков можно пренебречь, поскольку  $\partial A/\partial T$  в отличие от  $A$  не обращается в нуль.

Найдем теплоту перехода на кривой  $AB$ . На ней  $\eta = -Bb/2C$  (см. (16)), и теплота перехода из менее в более симметричную фазу есть

$$Q = T(S_0 - S) = \frac{\partial A}{\partial T} T \eta^2 = \frac{\partial A}{\partial T} \frac{Tb^2}{4C^2} B^2. \quad (19)$$

Вблизи точки  $O$  величина  $B$  есть линейная функция от расстояния от точки  $O$  по кривой (так как в самой точке  $O$   $B = 0$ ). Таким образом, на кривой  $AB$  вблизи точки  $O$  теплота перехода пропорциональна квадрату расстояния до точки  $O$ .

Для того чтобы найти  $Q$  на кривой  $OC$  вблизи  $O$ , учтем также и следующий член в энтропии  $S$ :

$$S = - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{p, \eta} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} \eta^2 - \frac{\partial B}{\partial T} b \eta^3. \quad (20)$$

Поскольку на кривой  $CO$  величина  $\eta$  одинакова по абсолютной величине в обеих фазах, то разность энтропии фаз II и III есть  $2b\eta^3 \partial B/\partial T$ , где  $\eta$  определяется из (17). Теплота перехода

$$Q = 2T \frac{\partial B}{\partial T} b \eta^3. \quad (21)$$

Из (21) и (17) видно, что  $Q$  пропорционально  $(-A)^{3/2}$ , т. е. пропорционально длине расстояния от точки  $O$  в степени  $3/2$ .

Наконец, можно показать, что при сложной структуре членов четвертого порядка могут появиться новые кривые фазовых переходов. Окрестность точки  $O$  выглядит тогда не как на рис. 6, а как на рис. 7.

Фаза I имеет наиболее высокую симметрию. Фазы II и III имеют одинаковую симметрию; то же относится и к фазам IV и V. В точке  $O$  все фазы делаются тождественными — это и есть точка непрерывного перехода. В точке  $O$  две кривые фазовых переходов имеют общую касательную, а третья оканчивается. Здесь предположено, что в точке  $O$  касаются лишь две кривые фазовых переходов. В общем случае их может быть несколько.

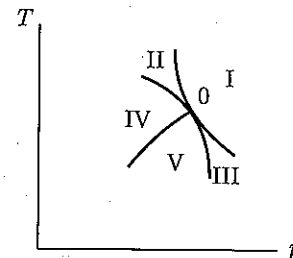


Рис. 7

В следующей работе будет показано, что в случае переходов между жидкостями (т. е. изотропными телами) и кристаллами члены третьего порядка не равны тождественно нулю. Поэтому непрерывные переходы между жидкостями и кристаллами возможны только в изолированных точках типа рис. 6 и 7. В частности, невозможны линии точек Кюри.

Во всем предыдущем мы предполагали, что свойства симметрии кристаллов определяются симметрией функций средней плотности  $\rho$ . Но движущиеся в теле заряды (электроны) могут создать в кристалле также и среднюю плотность тока  $j$ . Тогда свойства кристалла будут зависеть уже не только от симметрии плотности  $\rho$ , но и от симметрии  $j$ . Заметим, что  $\int j dV$  по всему объему кристалла должен быть равен нулю. В противном случае этот ток создавал бы магнитное поле и кристалл обладал бы некоторой магнитной энергией. Эта энергия росла бы при увеличении размеров кристалла весьма быстро, что было бы энергетически невыгодно.

В большинстве тел  $j = 0$ ;  $j \neq 0$ , в частности, у ферромагнитных тел. У последних к тому же в каждом участке есть не равный нулю магнитный момент, т. е. интеграл  $\int [rj] dV$  по элементарной ячейке отличен от нуля. Однако не всякое тело с  $j \neq 0$  ферромагнитно, так как при  $j \neq 0$  интеграл  $\int [rj] dV$  все же может быть равен нулю.

Если  $j = 0$ , то свойства симметрии кристалла определяются плотностью  $\rho$ . Как известно, есть ограниченное число (230) возможных типов симметрии, т. е. пространственных групп. Если к тому же  $j \neq 0$ , то классификация типов симметрии происходит по свойствам  $\rho$  и  $j$ ; пространственных групп тогда возможно гораздо больше, чем 230.

Наличие  $j \neq 0$  (такие кристаллы можно назвать магнитными) не вносит ничего принципиально нового в предыдущие рассуждения о точках перехода. В точках перехода изменение симметрии определяется тогда  $\delta\rho$  и  $\delta j$ . По-прежнему возможны только разобранные выше типы точек перехода.

Остановимся несколько на переходах, связанных с возникновением (или исчезновением)  $j$ , т. е. на переходах между магнитными и немагнитными кристаллами. Поскольку с одной стороны этих точек  $j = 0$ , то  $\delta j = j$ . Как и ранее, мы рассмотрим только точки непрерывных переходов этого типа, т. е. точки, в которых  $\delta j = j = 0$ , а вблизи которых

(с одной из сторон)  $j$  мало. Вместо разложения термодинамического потенциала  $\Phi$  по степеням  $\delta\rho$  мы будем теперь иметь аналогичное разложение по степеням  $j$ . Ввиду симметрии всех свойств тела по отношению к замене будущего прошедшим, потенциал  $\Phi$ , в частности, не может измениться при замене знака времени на обратный. Но при такой замене плотность  $\rho$  не изменяется, а ток  $j$  меняет знак. Отсюда следует, что в разложении  $\Phi$  по степеням  $j$  все члены с нечетными степенями  $j$  должны быть тождественно равны нулю. Это значит, что переходы, связанные с возникновением  $j$ , всегда относятся к случаю I, т. е. возможны точки Кюри, образующие линию, а при соответствующих условиях возможны и  $\lambda$ -точки. Таковы точки Кюри у ферромагнитных тел. По-видимому, такой природы скачки теплоемкости у хлоридов Fe, Cr, Ni при низких температурах, а также  $\lambda$ -точка у MnO. Все эти вещества снизу от точки перехода обладают  $j \neq 0$ , а в точке перехода  $j$  обращается в нуль (и выше этой точки остается равным нулю).

Мы говорили до сих пор о переходах с изменением симметрии кристалла, но не говорили о том, какова может быть физическая природа тех изменений, которые при этом происходят. Атомы в кристалле обычно совершают малые колебания около положений равновесия, т. е. узлов решетки. Ввиду своей малости эти колебания не могут повлечь за собой изменения симметрии решетки. Это не относится, конечно, к скачкообразным переходам, когда атомы начинают колебаться вокруг новых положений равновесия.

Непрерывные переходы с изменением симметрии всегда связаны с изменением упорядоченности кристаллов, которое может происходить тогда, когда в решетке число мест, на которых могут находиться атомы данного рода, больше, чем число этих атомов. Существует одно определенное расположение атомов в решетке, которое является наиболее выгодным в энергетическом смысле. Оно и осуществляется при достаточно низких температурах. При более высоких температурах расположение атомов отличается от этого определенного расположения.

В качестве примера рассмотрим кристалл из двух родов атомов (бинарная смесь). Идеальным расположением является распределение атомов различного рода в узлах решетки в определенном порядке друг относительно друга (схематически это изображено на рис. 8). О таком кристалле говорят, что он вполне упорядочен. Но каждый атом может принципиально находиться в любом узле решетки, т. е. имеется больше возможных мест нахождения атомов данного рода, чем всего атомов этого рода. Поэтому кристалл может быть и не вполне упорядоченным, если некоторые атомы находятся на «чужих» местах, т. е. на местах, где во вполне упорядоченном кристалле должны были бы находиться атомы другого рода. Вероятность (функция плотности  $\rho$ ) нахождения атомов одного из родов в узлах решетки во вполне упорядоченном кристалле можно изобразить схематически (в одном измерении) кривой на рис. 9, а, где вероятность имеет резкие максимумы в каждом втором узле решетки. В не вполне упорядоченном кристалле появляется

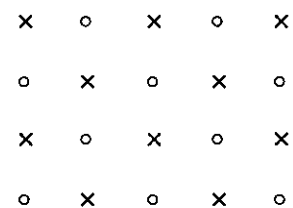


Рис. 8

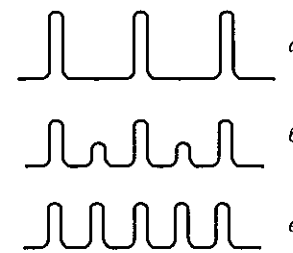


Рис. 9

некоторая вероятность нахождения атомов данного рода и в остальных узлах («чужих») решетки (рис. 9, б).

Наконец, число атомов данного рода в решетке, находящихся на «чужих» местах, может сделаться равным числу атомов, находящихся на «своих» местах. Это значит, что вероятность нахождения атомов данного рода делается одинаковой во всех узлах (рис. 9, в). Кристалл называется тогда неупорядоченным. Легко видеть, что в момент наступления неупорядоченности меняется симметрия кристалла (а именно, симметрия повышается). Это видно, например, на рис. 9, в — кривая в имеет по сравнению с кривыми а и б лишний трансляционный период, равный расстоянию между двумя соседними узлами решетки (кривые а и б имеют только период, равный удвоенному расстоянию между узлами).

Другим примером является кристалл  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Этот кристалл имеет решетку типа CsCl, причем в узлах находятся Cl и  $\text{NH}_4$ . Группы  $\text{NH}_4$  имеют форму тетраэдра и в кристалле  $\text{NH}_4\text{Cl}$  могут быть ориентированы в двух направлениях. Если все группы  $\text{NH}_4$  направлены в одну сторону, кристалл вполне упорядочен; если некоторые из групп  $\text{NH}_4$  направлены в другую сторону, кристалл не вполне упорядочен. Наконец, если числа групп  $\text{NH}_4$ , направленных в обе стороны, одинаковы, то кристалл не упорядочен. При этом меняется его симметрия: упорядоченный кристалл имеет симметрию тетраэдра, а неупорядоченный — симметрию куба.

Можно ввести величину, «степень упорядоченности», которая характеризовала бы отклонение кристалла от упорядоченности; она имеет значение, равное 1 во вполне упорядоченном кристалле, уменьшается по мере отклонения кристалла от упорядоченности и делается равной нулю в неупорядоченном кристалле. В наших предыдущих рассуждениях мы характеризовали отклонение от симметрического, т. е. от неупорядоченного, состояния функций  $\delta\rho$ . Но мы видели, что  $\delta\rho$  определяется величинами  $c_i$ , в свою очередь пропорциональными  $\eta$ . Очевидно,  $\eta$  можно выбрать в качестве степени упорядоченности. В упомянутой выше работе [1] мы пользовались в качестве степени упорядоченности всегда положительной величиной  $\xi = \eta^2$ .



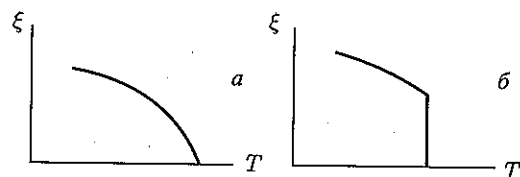


Рис. 10

При непрерывном переходе  $\xi$  как функция от  $T$  имеет вид типа рис. 10, а. При фазовом переходе она обращается в нуль скачком (рис. 10, б).

В разобранный выше примере бинарной смеси степень упорядоченности можно выбрать следующим образом. Пусть  $N_1$  есть число атомов данного рода, находящихся на своих местах, а  $N_2$  — на чужих. В неупорядоченном кристалле  $N_1 = N_2$ . Вероятность нахождения атома на своем месте пропорциональна  $N_1/(N_1 + N_2)$ , а на чужом  $N_2/(N_1 + N_2)$ . В неупорядоченном кристалле каждая из этих дробей равна  $1/2$ . Потому отклонение вероятностей от их значений в неупорядоченном кристалле пропорционально

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} - \frac{1}{2} = \frac{N_1 - N_2}{2(N_1 + N_2)}, \quad \frac{N_2}{N_1 + N_2} - \frac{1}{2} = \frac{N_2 - N_1}{2(N_1 + N_2)}.$$

Таким образом,  $\delta\rho$  пропорционально отношению

$$(N_1 - N_2)/(N_1 + N_2),$$

которое и может быть выбрано в качестве  $\eta$ .

В случае переходов между магнитными и немагнитными кристаллами роль атомов различных родов играют атомы с различно направленным магнитным моментом. Неупорядоченному кристаллу соответствует случай, когда вероятности атому иметь различно направленные моменты одинаковы для каждого атома. В случае ферромагнитного состояния эти вероятности перестают быть равными, так что у кристалла в целом возникает магнитный момент. Наконец, в случае магнитных, но не ферромагнитных тел вероятности различных направлений момента у одного и того же атома тоже не равны, но у различных атомов решетки более вероятными являются противоположные направления момента.

Таким образом, в этом случае средние магнитные моменты у различных атомов имеют противоположные направления, и кристалл в целом не имеет магнитного момента.

### Выводы

1. Переходы между телами различной симметрии (в частности, между жидкостью и кристаллом) не могут происходить непрерывно в том смысле, как переход между жидкостью и газом над

критической точкой; в каждый момент тело имеет или ту, или иную симметрию.

2. Кроме фазовых переходов возможны еще только переходы, непрерывные в том смысле, что в точке перехода не происходит скачка состояния тела (в частности, нет теплоты перехода), но симметрия меняется сразу. Такие переходы обязательно сопровождаются скачком теплоемкости. Эти переходы связаны с переходом кристалла в неупорядоченное состояние.
3. Возможны следующие типы непрерывных переходов с изменением симметрии: а) точки Кюри, лежащие на кривой на диаграмме  $p, T$ . Эти линии могут пересекаться друг с другом или с линией фазовых переходов в точках типов, изображенных на рис. 2 и 3. Линия точек Кюри может перейти непрерывно в линию фазовых переходов. Точка, где этот переход совершается, является  $\lambda$ -точкой. В  $\lambda$ -точке чистого вещества теплоемкость обращается в бесконечность; если же тело является смесью, то теплоемкость испытывает лишь конечный скачок; б) изолированные точки непрерывных переходов. Эти точки лежат на пересечении нескольких линий фазовых переходов (рис. 6 и 7).
4. Возможны непрерывные переходы, связанные с возникновением или исчезновением средних магнитных моментов у каждого из атомов кристалла (в частности, таковыми являются точки Кюри ферромагнитных тел). Для таких переходов имеет место случай «а».

Институт физических проблем  
Академии наук СССР

### Литература

1. L. Landau. Phys. Zs. Sowjet., 8, 113, 1935 (Собр. трудов, № 16).