

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ.*

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

Московский Государственный Университет им. Ломоносова. Физический факультет.
Кафедра Физики кристаллов

Экспериментальные исследования последних лет показали, что фазовые переходы не укладываются в традиционную схему переходов между двумя равновесными фазами. Были введены представления о фазовых переходах высших порядков [1, 2], к которым и стали относить все переходы, не являющиеся переходами I рода. Но систематики фазовых переходов, основанной на каких-то общих принципах, из которой можно было бы вывести возможные типы фазовых переходов, до сих пор нет, что мешает как накоплению, так и истолкованию экспериментальных данных. Здесь мы изложим систематику фазовых переходов, вытекающую из общей теории термодинамической устойчивости [3] — теории, начала которой были развиты еще Гиббсом [4]. Эти представления уже применялись нами к истолкованию фазовых переходов различных типов [5, 6, 7].

Поскольку термодинамическое равновесие определяется минимумом термодинамического потенциала (при условии выполнения обоих условий равновесия), положительность его второй вариации является необходимым и достаточным условием устойчивости равновесия. Выберем за потенциал внутреннюю энергию U . Тогда первые ее производные будут обобщенными силами $(\partial U/\partial x_i) = X_i$:

$$\delta U = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_j} \delta x_i = \sum_i X_i \delta x_i, \quad (1)$$

$$\delta^2 U = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right) \delta x_i \delta x_j = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) \delta x_i \delta x_j,$$

$$x_i = S, V, \bar{D}, \bar{B}, \varepsilon_{ij}; \quad X_i = T, p, \bar{E}, \bar{H}, \sigma_{ij}. \quad (2)$$

* Текст доклада, читанного на кафедре Физической химии Будапештского Политехнического Университета в октябре 1965 г.

Если $\delta^2 U > 0$, то равновесие устойчиво, но $\delta^2 U$ является по (2) квадратичной формой, которая положительна, если детерминант, составленный из ее коэффициентов, и его главные миноры положительны:

$$D_n = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_1} & \dots & \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_n}\right)_{x_1} \\ \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_1} & \dots & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_n}\right)_{x_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_1}\right)_{x_1} & \dots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right)_{x_1} \end{vmatrix} = \frac{D(X_1 \dots X_n)}{D(x_1 \dots x_n)} > 0, \quad (3)$$

$$D_{n-1} = \frac{D(X_1 \dots X_{n-1})}{D(x_1 \dots x_{n-1})} > 0; \dots D_{n-(n-1)} = \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right) > 0. \quad (4)$$

Можно показать, что следствием (3) и (4) является положительность всех $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_j} > 0. \quad (5)$$

Из теории квадратичных форм следует также, что $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$ не могут достигать нижнего предельного значения $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j} = 0$, хотя пределами D_n , как любой положительной величины, являются $0 \leq D_n \leq +\infty$. Назовем D_n адиабатическим детерминантом устойчивости D_y , а $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$ — адиабатическими коэффициентами устойчивости (АКУ). Если мы имеем набор определенных экспериментально $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$ при постоянных силах X_j (изодинамические коэффициенты устойчивости ИКУ), можно преобразовать АКУ в ИКУ, разрешая систему уравнений:

$$dX_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_i}\right)_{x_j} dx_i; \dots dX_n = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_i}\right)_{x_j} dx_i. \quad (6)$$

Для трех переменных, например, получим:

$$D_3 = \frac{D(X_1, X_2, X_3)}{D(x_1, x_2, x_3)}; \quad dX_i = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} dx_1 + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} dx_2 + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} dx_3$$

$$dx_i = \frac{D_i}{D_3}; \quad D_1 = \begin{vmatrix} dX_1, \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} & \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} \\ dX_2, \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} \\ dX_3, \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} & \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_3}\right)_{x_2, x_1} \end{vmatrix}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} = \frac{D_3}{D(X_2, X_3)}; \quad \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} = \frac{D_3}{D(X_1, X_3)};$$

$$\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} = \frac{D_3}{X(x_2, x_3)}.$$

Переход от значений ИКУ к значениям АКУ тоже совершенно аналогичен (7). Решая систему линейных уравнений для dx_i , найдем

$$dx_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_i}\right)_{x_j} dX_i, \dots dx_n = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_n}{\partial X_i}\right)_{x_j} dX_i; \quad i, j = 1, 2 \dots n \quad (8)$$

Заметим, что для системы (8) детерминант преобразования D (назовем его детерминантом неустойчивости) D_{ny} по общей теории якобианов равен обратному значению D_y :

$$D_{ny} = \frac{D(x_1 \dots x_n)}{D(X_1 \dots X_n)} = 1 / \frac{D(X_1 \dots X_n)}{D(x_1 \dots x_n)} = \frac{1}{D_y}. \quad (9)$$

Рассмотрим еще вопрос о статистическом смысле ИКУ и АКУ [8]. Найдём общее выражение для обратных значений ИКУ из статистического аналога [9] Z :

$$Z = -kT \ln \int \dots \int e^{-\frac{H' + \sum X_i a_i \sum q_i}{kT}} d\omega_p d\omega_q. \quad (10)$$

X_i — обозначают здесь макроскопические силы, например: \vec{E} , \vec{H} , a_i — молекулярные характеристики (дипольные моменты, заряды), q_{ij} — связанные с ними координаты. Дифференцируя Z дважды по x_i , находим:

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_i^2}\right)_{x_j} = -\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{x_j} = \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\int \dots \int (x_i \sum q_{ij})^2 e^{-\frac{H' + \sum z_i X_i \sum q_i}{kT}} d\omega_p d\omega_q}{\int \dots \int e^{-\frac{H' + \sum X_i a_i \sum q_i}{kT}} d\omega_p d\omega_q} - \left(\frac{\int \dots \int (z \sum q_{ij}) e^{-\frac{H' + \sum z_i X_i \sum q_i}{kT}} d\omega_p d\omega_q}{\int e^{-\frac{H' + \sum z_i X_i \sum q_i}{kT}} d\omega_p d\omega_q} \right)^2 \right\} =$$

$$= \frac{(\overline{x_i \sum_j q_{ij}})^2 - (\overline{x_i \sum_j q_{ij}})^2}{kT} = \frac{\alpha^2}{kT} (\sum_i q_{ij} - \overline{\sum q_{ij}})^2 \quad (11)$$

Формула (11) показывает, что обратные значения ИКУ пропорциональны флуктуациям координат, реагирующих на данную силу. Например, для магнитной или диэлектрической проницаемости имеем [10]:

$$\left(\frac{\partial \bar{D}}{\partial E}\right)_{T, X_i} = \varepsilon_{T, X_i} = \frac{\mu^2}{kT} \{(\overline{\sum \cos \varphi})^2 - \overline{(\sum \cos \varphi)^2}\} \quad (12)$$

где μ — момент диполя, φ — угол его оси с направлением поля; вещество рассматривается как набор жестких диполей. Для смешанных производных имеем:

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X_i \partial X_j}\right)_{T, X_k} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j}\right)_{T, X_k} = \frac{\alpha_i \alpha_j}{kT} \{ \overline{\sum q_{ij} \sum q_{ij}} - \overline{\sum q_{ij}} \overline{\sum q_{ij}} \}. \quad (13)$$

Соотношение (13) дает выражение для корреляционных флуктуаций. Если (12) всегда положительно, как квадрат разности, то (13) является произведением двух разностей, поэтому может иметь любой знак:

$$\overline{(\sum_i q_{ij} - \sum_i q_{ij}) (\sum_j q_{ij} - \sum_j q_{ij})} = \overline{\sum_i q_{ij} \sum_j q_{ij}} - \overline{\sum_i q_{ij}} \overline{\sum_j q_{ij}}. \quad (13')$$

Поэтому статистический аналог ИКУ (12) всегда положителен, а статистический аналог смешанных производных (13) может иметь любой знак. Установим связь между КУ и кинетическими коэффициентами, входящими в уравнения типа Фурье (11). Назовем потоком j_x термодинамической координаты x_i произведения плотности этой координаты на вектор скорости, с которой она движется. Положим, что поток пропорционален градиенту сопряженной x_i силы X_i :

$$j_x = (\bar{v} \bar{x}_i) = L_{ii} \text{grad } X_i \quad (14)$$

$$x_i = S, V, c_j; \quad X_i = T, p, \mu_j; \quad \bar{x}_i = \frac{x_i}{V}. \quad (15)$$

Если плотность \bar{x}_i подчиняется уравнению непрерывности

$$\frac{d\bar{x}_i}{dt} + \text{div } j_x = \frac{d\bar{x}_i}{dt} + \text{div} (\bar{v} \bar{x}_i) = 0 \quad (16)$$

мы получаем для изменения плотности во времени уравнение:

$$\frac{d\bar{x}_i}{dt} = -L_{ii} \Delta X_i. \quad (17)$$

Преобразуем уравнение (17) к одной переменной, или к переменной \bar{x}_i или X_i :

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i} \right)_{e, x_j} \frac{\partial X_i}{\partial t} = -L_{ii} \Delta X_i; \quad \frac{\partial x_i}{\partial t} = -L_{ii} \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{v, x} \Delta \bar{x}_i \quad (18)$$

Полагая $x_i = S$, $X_i = T$, мы получим из (18) уравнение температуропроводности и (при умножении обеих частей на T) теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -L_{ii} V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Delta T; \quad T \frac{\partial S}{\partial t} = -L_{ii} VT \Delta T; \quad \frac{H_T}{H_Q} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right) = \frac{1}{C_v}. \quad (19)$$

Деля коэффициенты при ΔT друг на друга, мы находим обычное их отношение, что подтверждает правильность нашего метода в границах приближения Фурье. Следовательно, кинетические коэффициенты пропорциональны КУ, обратно пропорциональны флуктуациям. Чем больше флуктуации, тем меньше кинетические коэффициенты. Этот результат понятен с чисто физической точки зрения: по уравнению (14) поток пропорционален градиенту, но флуктуации приводят к возникновению различно направленных внутренних градиентов, ослабляющих действие искусственно созданных градиентов, что ведет к хаотизации всего процесса. Мы видим, что знание КУ позволяет сделать качественное предсказание о кинетике процесса.

Значения объема, энтропии и других x_i не дают никаких указаний на реакцию данной фазы на действие внешних полей и ее устойчивость в отношении них. При развитии флуктуаций достаточно уже небольшого внешнего воздействия, чтобы данная фаза перестала существовать как таковая и возникла новая, более устойчивая. Самая связь между флуктуациями и КУ показывает, что КУ являются мерою устойчивости системы и прочности ее молекулярного состояния, откуда ясно, что фазовые переходы тесно связаны с поведением D_y , ИКУ и АКУ. Здесь мы рассмотрим типы фазовых переходов, возможные с точки зрения поведения D_y и КУ. Анализ фазовых переходов некоторых типов был проведен таким способом ранее [3, 11, 21]. D_y , как следует из определения положительной величины, заключено в пределах $0 \leq D_y \leq +\infty$. Если D_y достигает нижнего предела, то уравнение $D_y = 0$ представляет дифференциальное уравнение некоторой поверхности, отделяющей область устойчивых состояний от области неустойчивых. На диаграммах $X_i - x_i$ (например, $P - V$ или $T - S$) уравнения $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j} = 0$ определяют линии, ограничивающие область неустойчивых состояний (спинодали), являющиеся геометрическим местом экстремумов кривых $X_i = f(x_i)$ при постоянных X_j (изотерм на диаграммах $P - V$ или изобар на диаграммах $T - S$). Именно наличие этих экстремумов является условием, при котором любая изодинама может быть пересечена другой

изодинамой дважды, что было отмечено еще Томсоном [12]. Поэтому существование спинодали и границы устойчивости $D_y = 0$ является необходимым и достаточным условием сосуществования фаз, фазового равновесия. Заметим, что по теории якобианов, если $D_y = 0$, то x_i не являются независимыми, система обладает на спинодали, как и на бинадали, на единицу меньшим числом степеней свободы. Но изодинамы пересекаются дважды не по спинодали, а по бинадали, определяемой уравнением ($\mu'_i = \mu''_i$) (рис. 1), поэтому

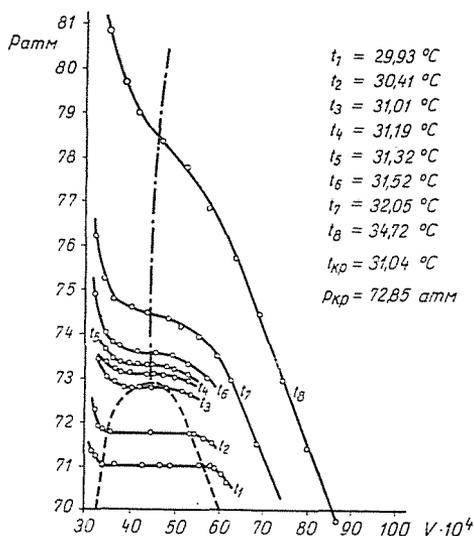


Рис. 1. Диаграмма $p-V$ для системы жидкость-пар. $t_1 = 29,93^\circ \text{C}$; $t_2 = 30,41^\circ \text{C}$; $t_3 = 31,01^\circ \text{C}$; $t_4 = 31,19^\circ \text{C}$; $t_5 = 31,32^\circ \text{C}$; $t_6 = 31,52^\circ \text{C}$; $t_7 = 32,05^\circ \text{C}$; $t_8 = 34,72^\circ \text{C}$; $t_{кр} = 31,04^\circ \text{C}$; $P_{кр} = 72,85 \text{ атм}$.

между спинодалью и бинадалью имеется поле метастабильных состояний, где $0 \leq D_{\text{м.с.}} \leq D_y$

$$0 \leq (\partial X_i / \partial x_i)_{X_j \text{ м.с.}} \leq (\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$$

и где фаза может существовать только в отсутствие другой фазы. Наличие границы устойчивости $D_y = 0$ определяет и характер превращения сосуществующих фаз. Координаты x_y сосуществующих фаз всегда неравны, поэтому работы перехода $X_i \Delta x_i \neq 0$ и КУ $(\partial X_i / \partial x_i)' \neq (\partial X_i / \partial x_i)''$, вследствие чего неравны и $\Delta (\partial X_i / \partial x_i) \neq 0$. Мы даем изменение D_y при переходе вода — пар на рис. 2. Эти переходы называются переходами 1 рода; конечные изменения x_i , КУ, D_y и конечные работы перехода являются основными свойствами фазовых переходов первого рода (ФПР). Заметим еще, что число фаз и степеней свободы определяется правилом фаз, поэтому тройная точка превращается в линию при включении третьей силы, например, электрического поля.

При повышении значений X_i ширина метастабильной области уменьшается и перед разрывом x_i наблюдается падение устойчивости, затем разрыв x_i и повышение устойчивости, что указывает на возрастающую роль флуктуаций. Хотя эти явления, вероятно, имеют общий характер, однако они наблюдались пока только при приближении к критической точке, что

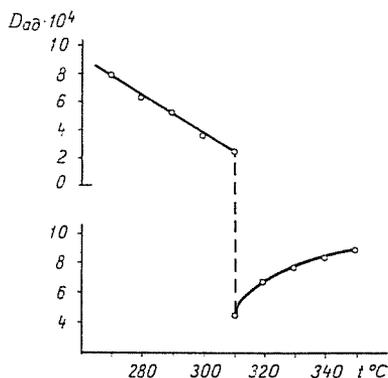


Рис. 2. Скачок детерминанта устойчивости для перехода I рода вода — пар

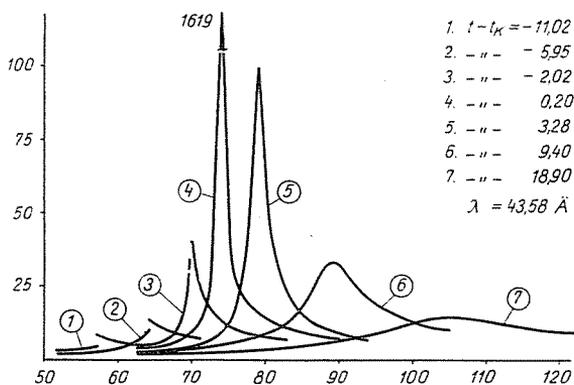


Рис. 3. Изменение интенсивности рассеянного света в углекислоте вблизи критической точки. На предкритических кривых 1—3 виден не только рост рассеяния, но и разрывы, соответствующие переходу I рода. 1. $t - t_k = -11,02^{\circ}$, 2. $t - t_k = -5,93^{\circ}$, 3. $t - t_k = -2,02^{\circ}\text{C}$; 4. $t - t_k = 0,20^{\circ}$, 5. $t - t_k = 3,28^{\circ}$, 6. $t - t_k = 9,40^{\circ}\text{C}$; 7. $t - t_k = 18,90^{\circ}$ (по [14] $\lambda = 43,58 \text{ \AA}$)

дает право назвать их предкритическими явлениями [13]. Ход подкритических явлений виден на рис. 3 очень ясно [14]. В критической точке бинадаль, спинадаль и критическая изодинама имеют общую касательную. Гиббс определил критическое состояние двумя уравнениями:

при
$$\Delta x_i = x_i'' - x_i' = 0; \quad D_y = 0; \quad dD_y = 0$$

или
$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{X_j} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2} \right)_{X_j} = 0. \quad (20)$$

Смысл второго из уравнений (20) состоит в том, что устойчивость не изменяется при малых воздействиях, т. е. равновесие подобно безразличному равновесию в механике. ИКУ в критическом состоянии стремятся к нулю, что является термодинамическим условием его достижения.

Возможность критического перехода кристалл — жидкость, как и возможность непрерывного перехода одной кристаллической модификации в другую [5], обсуждалась много раз [15, 16]. Заметим, что большинство теорий плавления считают, что в точке плавления кристалл теряет свою устойчивость ($D_y = 0$) и достигает спинодали или критической точки, хотя на самом деле кристалл может, оставаясь устойчивым, сосуществовать с расплавом неограниченно долгое время. Наиболее убедительный аргумент противников сосуществования переходов критического типа между двумя кристаллическими модификациями состоит в указании на невозможность непрерывного преобразования одной группы симметрии в другую, что совершенно неопровержимо для кристалла при $T = 0$. При повышении температуры флуктуации равновесных положений молекул, не совпадающих при наличии ангармоничности с их положениями при $T = 0$, могут стать настолько большими, что геометрическая и энергетическая разницы между двумя структурами будут стремиться к нулю, вследствие чего возрастут и флуктуации энергии и кристалл превратится, не теряя своей макроскопической однородности, в смесь флуктуационных зародышей обеих структур (но не смесь микрокристаллов, имеющих поверхностное натяжение). Если показатели преломления обеих структур различаются по величине и температурным коэффициентам, то будет наблюдаться опалесценция. Ближе всего к переходу критического типа стоит $\alpha - \beta$ — переход в кварце [5, 6], что ясно следует из температурной зависимости его D_y (рис. 4).

Рассмотрим случай, когда $D_y > 0$, но $dD_y = 0$, т. е. система устойчива, но проходит через состояние наименьшей при данных условиях устойчивости ($D_y = D_{y \min}$). Характер экстремума D_y определяется значением $d^2D \leq 0$. Но d^2D является квадратичной формой:

$$d^2D = \sum_i \sum_j (\partial^2 D / \partial x_i \partial x_j) \cdot \delta x_i \delta x_j.$$

Следовательно, мы имеем условия, аналогичные (4), где вместо потенциала U стоит D_y . Для двух переменных

$$D_{2D} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x_1^2} \right)_{x_1} & \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x_1 \partial x_2} \right) \\ \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x_1 \partial x_2} \right) & \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x_2^2} \right)_{x_1} \end{vmatrix} \leq 0; \quad \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x_1^2} \right) \leq 0; \quad \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x_2^2} \right) \leq 0. \quad (21)$$

> 0 — минимум, < 0 — максимум.

Можно показать, что из (21) следуют такие условия для ИКУ:

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{X_j} \leq 0; \quad \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_j} \leq 0; \quad \left(\frac{\partial^2 X_1}{\partial x_1^2}\right)_{X_j} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 X_2}{\partial x_2^2}\right)_{X_j} = 0. \quad (22)$$

Выясним физический смысл (21) и (22) на простом примере. Обычно считают, что при $T > T_{крит}$ существует только высокотемпературная фаза, т. е. газ, если мы имеем систему жидкость — пар. Однако еще Эндрьюс [17] отметил,

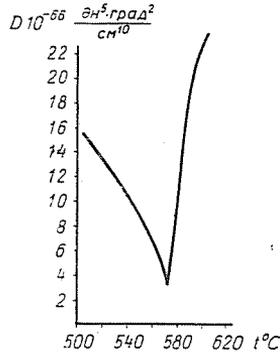


Рис. 4. Ход детерминанта устойчивости D_y вблизи $\alpha - \beta$ перехода кварца

что «подобно тому, как для газа ниже критической температуры мы имеем: 1) газообразное состояние, 2) падение в жидкость, 3) жидкое состояние, так и для газа выше критической температуры мы имеем: 1) газообразное состояние, 2) промежуточное состояние, соответствующее падению, 3) условия, соответствующие объему жидкости». Действительно, нагревая при $V < V_k$ любую жидкость, мы при пересечении критической изотермы или изобары не наблюдаем никакого скачка координат или КУ. Кроме того, в части области $T > T_k$, $p > p_k$ вещество сохраняет некоторые характерные для жидкого состояния свойства — отрицательные коэффициенты вязкости, скорости звука и т. д. Строя D_y как функции T или p , всегда можно заметить прохождение его через минимум, если система действительно находится в закритической области. Этот минимум и соответствует тому промежуточному состоянию между закритическими фазами, о котором говорил еще Эндрьюс. Эти фазы отличаются от докритических тем, что (хотя они несомненно существуют) они не могут сосуществовать, т. е. находиться в равновесии друг с другом, хотя могут сосуществовать с фазами других веществ. Механизм превращения закритических фаз отличен от ФПР: закритический переход состоит в развитии флуктуаций и увеличении числа флуктуационных зародышей второй фазы, которое становится далее большим, чем число зародышей первой фазы. Эти зародыши не имеют геометрических границ и по-

верхностного натяжения, поэтому эти флуктуации не тождественны с гетерофазными флуктуациями Френкеля [18]. При фазовом равновесии 1 рода в точке T , p сосуществуют макроскопически однородные фазы, здесь и происходит фазовый переход. При закритическом переходе имеется интервал ΔT , Δp , в котором существует флуктуационное равновесие между зародышами обеих фаз; система микрогетерогенна, хотя сосуществование двух типов зародышей может быть обнаружено рентгеноскопически [19, 20]. Рис. 4 и 5 дают D_y для закритических переходов. Физические свойства пере-

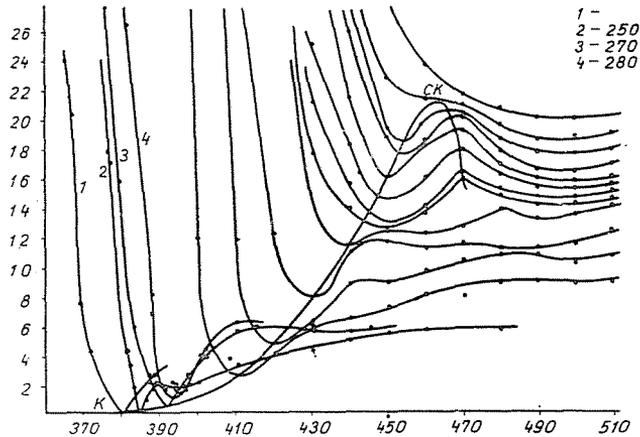


Рис. 5. Диаграмма $D_y - T$ для закритической области воды и водяного пара (изобары K — критическая точка, $СК$ — сверхкритическая точка)

ходной фазы являются промежуточными между свойствами граничащих с ними закритических фаз, что дает основание применить к ним применявшийся первыми исследователями жидких кристаллов термин мезофаза.

Рассмотрим сначала «классический» закритический переход жидкость — пар. Условно мы можем считать за линию переходов на диаграммах $X_i - x_i$ или $\frac{\partial X_i}{\partial x_i} - x_i$ линии $\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}$ — геометрическое место точек наименьшей устойчивости — квазиспинодали. Уравнение состояния, например, уравнение Ван-дер-Ваальса, дает для квазиспинодали в приведенных координатах:

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega^2} = 18 \left[\frac{8\tau}{(3\omega - 1)^3} - \frac{1}{\omega^4} \right] = 0 \quad (23)$$

откуда

$$\tau = \frac{(3\omega - 1)^3}{8\omega^4} \quad (24)$$

$$\text{или } \pi = \frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2} \quad (25)$$

и подставляя в (25) по (24)

$$\pi = \frac{1}{\omega^2} \left[\left(\frac{3\omega - 1}{\omega} \right)^2 - 3 \right].$$

Квазиспинодаль имеет две ветви. Её максимальная точка определяется двумя уравнениями:

$$\left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega^2} \right)_{\tau} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3} \right)_{\tau} = 0$$

Из этих уравнений и (25) находим координаты этой «сверхкритической» точки:

$$\omega = \frac{4}{3}; \quad \tau = \frac{3^7}{2^{11}}; \quad \pi = \frac{297}{256}$$

По экспериментальным данным для азота:

$$\omega = 1,506; \quad \tau = 1,049; \quad \pi = 1,144 \quad [21].$$

Для воды:

$$\tau = 1,238; \quad \pi = 2,118 \quad [22].$$

Отметим, что левая ветвь спинодали соответствует состояниям с пониженной устойчивостью, т. е. с малыми значениями $\frac{C_p}{T}$, $-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ и коэффициентов температуропроводности и текучести. Правая — состояниям с повышенной устойчивостью и большими значениями тех же величин. Это обстоятельство вероятно может иметь значение для теплотехники. Закритические явления могут осложняться диссоциацией молекул при повышении температуры. Закритические явления в жидких растворах, даже двухкомпонентных, протекают сложнее, поскольку там мы имеем лишние степени свободы и критическая точка превращается в критическую линию или поверхность. На существование здесь закритических явлений указывает уменьшение глубины минимумов и расширение области пониженной устойчивости при удалении от критической концентрации (см. рис. 6) [23, 24]. К сожалению, экспериментальный материал недостаточен для полной проверки теории.

Типичными закритическими переходами являются также переходы между различными фазами жидких кристаллов. К сожалению, здесь не имеется экспериментальных данных, позволяющих вычислить D_y , но ход термической устойчивости $\frac{T}{C_p}$ (рис. 7) показывает, что переходы из нематической фазы в смектическую и из смектической в изотропную являются закритическими переходами, при которых ни первые, ни вторые производные термодинамического потенциала не испытывают разрывов.

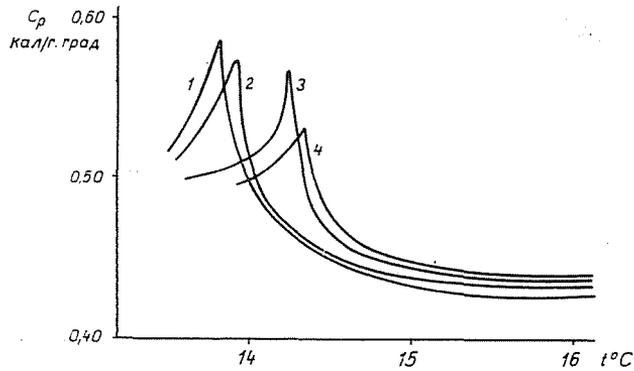


Рис. 6. Кривые теплоемкости системы нитробензол-гексан при различных концентрациях нитробензола: 1—50,9%, 2—51,6%, 3—53,2%, 4—48,9%

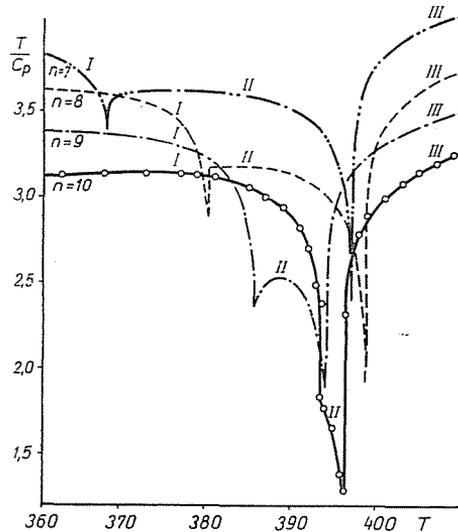


Рис. 7. Зависимость термического КУ $\frac{T}{C_p}$ от T для жидких кристаллов гомологического ряда диалкоксиазоксибензола с числом атомов углерода в алкильной группе n от 7 до 10. I — смектическая, II — нематическая, III — изотропно-жидкая фазы

Скорость звука, изменяющаяся почти тождественно с адиабатическими $KU \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$, всегда проходит через минимум вблизи левой ветви квазиспинодали. Это наблюдается как в жидких кристаллах [25, 26], так и при кригических переходах [27] жидкость — пар. Заметим, что скорость звука можно связать с D_{ny} следующим соотношением: [28]

$$C^2 = D_y \frac{C_p}{T} V_0^2 \quad (26)$$

где

$$D_y = \frac{1}{D_{\text{ну}}} = 1 / \frac{D(S, V)}{D(T, -P)};$$

V_0 — удельный объем.

Еще яснее закритический характер фазовых переходов выражен у кристаллических полимеров [29]. Здесь переход растянут на десятки градусов, однако минимум (или максимум, если мы имеем детерминант неустойчивости) выражен достаточно ясно и является константой, характеризующей

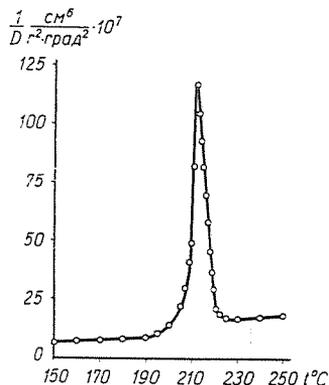


Рис. 8. Обратное значение детерминанта устойчивости D_y полихлортрифторэтилена в зависимости от температуры

данную систему, поэтому именно температуру и давление, соответствующие этому минимуму устойчивости, естественнее всего назвать температурой и давлением размягчения или плавления. Ряд свойств полимеров—высокое значение сжимаемости, побудившее некоторых исследователей трактовать их как идеальный газ, малые значения температуропроводности и текучести, являются характерными для состояний пониженной устойчивости и наблюдаются вблизи критической точки для систем жидкость-газ. Все это относится к кристаллическим полимерам, в аморфных полимерах все протекает сложнее, поскольку в них термодинамическое равновесие практически почти недостижимо.

Природа давно известного $\alpha - \beta$ перехода в кварце до сих пор является предметом споров, большинство считает его за фазовый переход II рода Эренфестовского типа [30], мы еще в 1957 указывали на его ясно выраженный критический характер [5, 6], хотя как всегда решить вопрос о том, является ли критическим или околокритическим, чрезвычайно трудно. Все экспериментальные данные, необходимые для вычисления D_y , имеются, заметим однако, что они были получены в различное время различными авторами методами различной точности на кристаллах неодинаковой чис-

тоты. Проведенное В. Б. Баскаковой вычисление D_y (см. рис. 4.) показывает, что $\alpha - \beta$ переход в кварце несомненно является переходом критического типа, вероятнее всего закритическим, но весьма близким к критическому, что подтверждается и наличием чрезвычайно интенсивной критической опалесценции [30], мезофазная область с наличием флуктуационных зародышей обеих фаз простирается на сотни градусов, что подтверждается не только поведением D_y , но и рентгеновскими данными [19, 20].

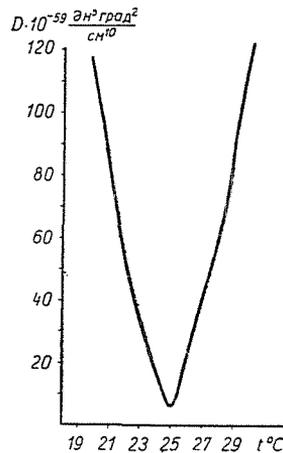


Рис. 9. Температурный ход D_y сегнетовой соли в области верхней точки Кюри

Характер изменения устойчивости при фазовых переходах во многих сегнетоэлектриках очень напоминает изменение устойчивости при $\alpha - \beta$ переходах в кварце (см. рис. 9). ФП в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках обычно рассматриваются как Эренфестовские ФП2Р, сопровождающиеся скачком всех вторых производных Z -потенциала. Однако вычисления D [32] показывают, что устойчивость вблизи точки Кюри (за которую естественно считать минимум устойчивости) изменяется непрерывно. То же самое наблюдается и у сегнетоэлектриков. Наиболее убедительным доказательством закритического характера превращений в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках является изменение высоты и положения экстремумов $\varepsilon = \frac{\partial D}{\partial E} = \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial D}\right)_{T,P}}$ при изменении напряженности поля \vec{E} , аналогичное изменению положения точек минимальной устойчивости по квазиспинадали в закритической области жидкость—пар, т. е. минимумов $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ при различных P (см. рис. 10 и 11).

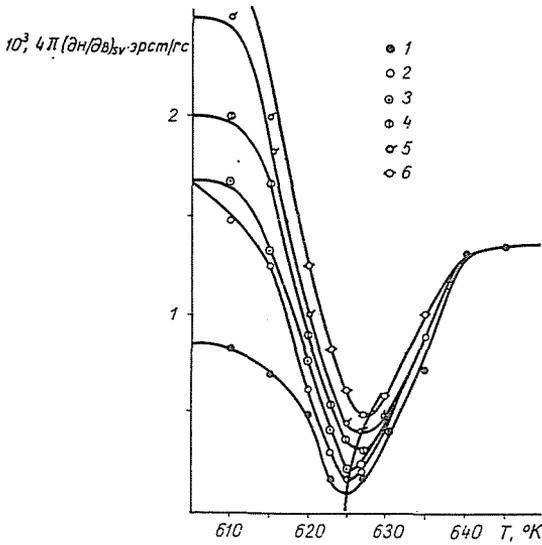


Рис. 10. Температурная зависимость магнитного КУ и квазиспинодаль при постоянных полях: 1—206 эрст., 2—413 эрст., 3—619 эрст., 4—1032 эрст., 5—1290 эрст., 6—1755 эрст.

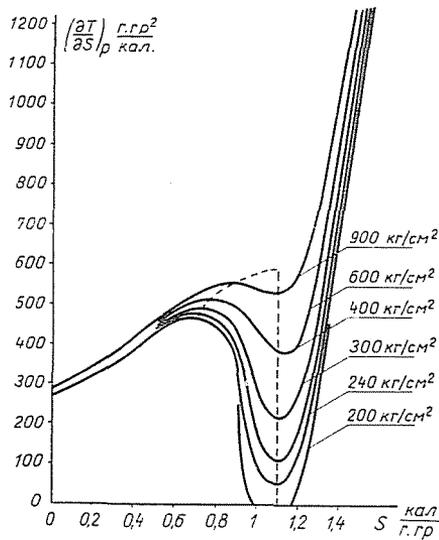


Рис. 11. Диаграмма $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p - S$ для воды. Пунктирная кривая — квазиспинодаль

Поскольку КУ обратно пропорциональны флуктуациям и ФП всегда сопровождаются скачкообразным уменьшением их или прохождением через минимум, флуктуации возрастают при этом. Отсюда мы можем сделать некоторые заключения о механизме самих ФП. При ФПИР флуктуации не играют большой роли вдали от критической точки. При приближении к

критической точке их роль (см. рис. 3) возрастает: наблюдается рост флуктуаций (падение устойчивости) предшествующий скачку координат, характерному для ФПР. В критической точке флуктуации достигают своего максимального значения. Закритические переходы имеют чисто флуктуационный характер, область сосуществования флуктуационных зародышей обеих фаз (мезофаза) расширяется по мере удаления от практической точки.

Напомним, что по (12) диэлектрическая ϵ и магнитная μ проницаемости пропорциональны флуктуациям поляризации, откуда ясна флуктуационная природа, т. е. закритический характер ферромагнитных и сегнетоэлектрических переходов. Особенно интересно, что кривая изменения точки Кюри под влиянием магнитного поля у ферритомангнетиков или электрического поля у сегнетоэлектриков дают квазиспинодаль такого же типа, как в закритической области воды и углекислоты (см. рис. 10) [31].

Приведенные примеры показывают, что переходы закритического типа, в которых основную роль играют флуктуации, никогда не доходящие до образования макроскопических зародышей другой фазы с отличными от нуля поверхностным натяжением на границе раздела, являются весьма распространенными, их можно назвать, поскольку система все время остается гомогенной, гомогенными фазовыми превращениями.

Теория термодинамической устойчивости предсказывает еще один вид фаз, а следовательно, и фазовых переходов, соответствующий достижению D_y верхнего предела $+\infty$. Такие фазы мы назвали предельно устойчивыми или сверхфазами [32].

Устойчивость системы определяется положительностью детерминанта устойчивости D_y и его диагональных миноров. Как всякая положительная величина, D_y лежит в границах $0 < D < +\infty$

В некоторых случаях удобнее пользоваться детерминантом, составленным из производных сил по координатам $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_j}$ при постоянстве остальных сил X_j , равным по теории якобианов обратному значению D_y :

$$D_{ny} = \frac{D(x_1, x_2 \dots x_n)}{D(X_1, X_2 \dots X_n)} = \frac{1}{D_y} = \frac{1}{D(X_1, X_2 \dots X_n)} \cdot D(x_1, x_2 \dots x_n). \quad (27)$$

До недавнего времени рассматривалась только нижняя граница устойчивости $D = 0$, отделяющая устойчивые состояния от неустойчивых, следствия, вытекающие из наличия верхней границы, были рассмотрены в [32].

$D \rightarrow \infty$, если хотя один из коэффициентов устойчивости $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_j} \rightarrow +\infty$. По [32] D_{ny} обращается тогда в нуль, для чего достаточно и необходимо, чтобы элементы одной строки или столбца обратились в нули. Но элемен-

тами $D_{ну}$ являются производные изобрано-изотермического потенциала (если мы имеем дело с однокомпонентной системой постоянной массы), поэтому все смешанные производные по одним и тем же силам $\frac{\partial^2 Z}{\partial X_i \partial X_j}$ равны

друг другу, откуда следует, что равенство нулю элементов верхней строки влечет за собою и равенство нулю элементов сопряженного с ней столбца, т. е. требование стремления к $+\infty$ одного из коэффициентов устойчивости $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_i}$ эквивалентно положению об обращении в нуль всех производных $\left(\frac{\partial X_i}{\partial X_j}\right)_{X_k}$, содержащих или силу X_j или координату x_i , которые мы будем называть характеристическими переменными. Выбирая за характеристические переменные T и S мы получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H}, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H}, \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P}, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H}, \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{P,H} \quad (28)$$

т. е. все следствия теоремы Нериста, выбирая H и B находим:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{T,P} = \mu; \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{H,P}; \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{H,T}, \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,P}, \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} \rightarrow 0 \quad (29)$$

(29) дает все равновесные свойства сверхдиамагнетиков. Мы видим, что действительно физические свойства вещества, выводимые из постулата Нериста, или свойственные сверхдиамагнетикам, получаются из общих следствий теоремы о предельно устойчивых состояниях, являясь ее частными случаями.

Но:
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} dH = 0$$

и

$$dB = \left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{P,H} dT + \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{H,T} dP = 0$$

[по (29)],

откуда для сверхсостояний S и B должны быть равны некоторым константам. Поскольку с физической точки зрения переход в сверхфазу, как показывают уравнения (28) и (29), представляет потерю способности вещества реагировать на воздействие некоторой силы X_i , а нуль имеет не только количественное, но и качественное значение, обозначая отсутствие чего-нибудь, мы должны положить, что для сверхфазы характеристические силы и координаты равны нулю.

Мы полагаем, что этот вывод уже сам по себе представляет большой интерес, указывая на тождественность (с термодинамической и, вероятно, со статистической точек зрения) обоих предельных состояний. Однако отсюда вытекают и некоторые возможности другого характера. Сверхдиамагнитное состояние является достижимым, абсолютный нуль недостижим, что сразу прокладывает границу между этими двумя состояниями. Однако рассмотрение равновесия между сверхфазой и обычной фазой для магнитного случая показывает интересную особенность, на первый взгляд противоречащую нашим понятиям о термодинамическом равновесии: фазы находятся в равновесии, хотя значения характеристической силы, напряженности магнитного поля \vec{H} неравны в обеих фазах. Критическое поле проникает в сверхфазу вдали от критической точки ($\vec{H} = 0, T = T_{kp}$) только на небольшую глубину и разрушает ее при каких то немного больших значениях. Нам кажется, что значение этого факта недооценено, т. к. из него следует, что для достижения сверхсостояния мы можем воздействовать не только характеристической силой, но и любой термодинамической силой.

Переход в сверхсостояние представляет собою фазовый переход (как это совершенно ясно в случае сверхпроводников).

Возможно, что фазовый переход He_{II} в твердое состояние является именно переходом в термическое сверхсостояние, поскольку разность энергий и объемов жидкого и твердого He_{II} начиная с $1,0^\circ K$ постоянна, а разность энтропии, правильнее теплота перехода, равна нулю. Если это равенство сохраняется до $T = 0$, когда энтропии обеих фаз становятся или равными нулю или очень близки к нему, т. е. что или обе фазы, или, что вероятнее, одна из них, находится в сверхсостоянии.

Фазовые переходы между сверхфазой и обычной фазой могут быть как типа ФПР, так и критического типа, однако с некоторыми особенностями: в обоих случаях вторые производные, т. е. КУ, испытывают скачок, величина которого для производных, содержащих критические параметры, стремится к бесконечности. При приближении к критической точке работы перехода стремятся к нулю, но $D_{об.ф.} \rightarrow +\infty$, а поэтому и $\Delta D \rightarrow \infty$. Этот переход является совершенно особым в том отношении, что при нем сочетаются особенности критического перехода с переходом противоположного типа $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_j} \rightarrow 0$; $\Delta \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_j} \rightarrow 0$, но для характеристических производных $\Delta \left(\frac{\partial X_{хар}}{\partial x_{хар}}\right)$, $\Delta \left(\frac{\partial X_{хар}}{\partial x_i}\right)$ и $\Delta \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_{хар}}\right)$ стремятся к бесконечности, поскольку все производные, содержащие $X_{хар}$ и $x_{хар}$ стремятся к бесконечности /в (28) и (29) даны обратные значения/, т. е. ведут себя обратным образом, как при «антикритическом переходе».

Действительно, поскольку детерминант неустойчивости $D_{ну} = \frac{1}{D_y}$

можно было бы предположить, что переходы в сверхсостояния являются антикритическими, т. е. все их свойства получаются из уравнений $D_{ну} = 0$ и $dD_{ну} = 0$. Но т. к. только один из КУ стремится к бесконечности и некоторые из КУ вообще сохраняют конечные значения $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}, \frac{1}{\varepsilon}\right)$, то уже отсюда ясно, что эта аналогия никогда не может быть полной.

В отношении флуктуаций критическая фаза и сверхфаза также противоположны: в сверхфазе флуктуации прекращаются, в критической фазе они достигают максимального значения. Это относится также и к кинетическим коэффициентам, например, текучесть и электропроводность имеют минимальное значение в критической точке и максимальное (*HeII*, сверхпроводники) в сверхсостояниях. Критический переход нормальная фаза-сверхфаза представляет собою единственный случай, в котором частично реализуются фазовые переходы II рода, постулированные Эренфестом [1], то есть все работы перехода $X_i \Delta x_i$ равны нулю, вследствие равенства координат обеих фаз $\Delta X_i = 0$, но КУ неравны $\Delta \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i}\right) \neq 0$, если X_i или x_i являются характеристическими величинами. Для производных $\left.\frac{\partial X_j}{\partial x_j}\right|_{x_i}$, не содержащих характеристических величин, $\Delta \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_j}\right) = 0$. Поскольку Z потенциалы обеих фаз имеют в критической точке общую касательную и далее становятся тождественными, сливаясь в одну кривую, возражения Юсти и Ланэ [2] о невозможности равновесия при наличии касания II рода здесь не применимы. От Эренфестовских ФПНР критические переходы нормальная фаза-сверхфаза отличаются тем, что условия Эренфеста выполняются только для производных $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)$, содержащих характеристические величины. Все остальные случаи, рассматривавшиеся ранее как ФПНР-переходы в полимерах, различных фазах жидких кристаллов, кварце, сегнетоэлектриках и ферромагнетиках не удовлетворяют ни условиям Эренфеста, ни ограниченным условиям неравенства КУ для критических переходов при наличии сверхфаз и поэтому являются закритическими или критическими переходами. Поэтому мы предлагаем сохранить название ФПНР только для критических переходов между сверхфазой и обычной фазой. Изменение $D_{ну}$ (который мы берем в этом случае, чтобы избежать бесконечно больших значений) для перехода олова в сверхсостояние дано на *рис. 12*. Сравнение *рис. 4, 5 и 12* ясно показывает различие между ФПНР и закритическими переходами, считаемыми за ФПНР только потому, что $\Delta x_i = 0$ и $X_i \Delta x_i = 0$ (что, собственно говоря, является критерием критического перехода): при переходах критического типа D_y и КУ изменяются непрерывно, проходя через экстремумы,

иногда растянутые на десятки единиц температуры или других X_i , при фазовом переходе Эренфестовского типа D_y и КУ меняются скачком.

Отметим еще одно интересное свойство сверхфаз, резко отличающее их от нормальных фаз и на первый взгляд противоречащее основным представлениям о термодинамическом равновесии. В диамагнетике магнитное поле имеет напряженность отличную от нуля (и для жестких сверхпроводников имеющую иногда весьма большое значение), а в находящемся в равновесии с ним сверхпроводнике напряженность равна нулю, т. е. равенство термо-

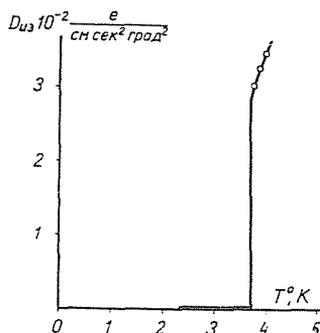


Рис. 12. Ход детерминанта устойчивости D_y для перехода S_{II} в сверхпроводящее состояние

динамических сил в обеих фазах отсутствует, хотя фазы находятся в равновесии. Однако этот парадокс является кажущимся: основным свойством сверхфаз является потеря ими способности реагировать на характеристические поля, поэтому, пока поле не достигло критического значения, достаточного для перевода сверхфазы в нормальное состояние, оно не нарушает ее равновесия и она может сосуществовать совместно с другой фазой, где поле отлично от нуля. Поскольку разность энтропий сверхдиамагнетика и нормального металла равна нулю в точке ФПНР и при $T = 0$, кривая равновесия на диаграмме $T - S$ будет замкнутой, подобно кривой растворимости для бинарных систем с нижней и верхней критическими температурами.

Сверхфазы отличаются от обычных фаз в двух отношениях: они не реагируют на поля определенного типа (например, магнитное или температурное) и для восстановления этой способности нужно поле определенной интенсивности, переводящее их с затратой конечной работы в обычное состояние, в котором тоже поле воздействует на них уже при физически предельно малых изменениях. Первое свойство характерно для всех квантованных систем, также как и невозможность применения к ним понятия энтропии, поскольку все электроны атома или молекулы занимают определенные места в фазовом пространстве. Следовательно, сверхфазы естественно всего рассматривать, как макроскопические квантовые системы, наименее энергетическое состояние которых осуществляется только одним

Таблица I

Фазовые переходы, возможные по теории термодинамической устойчивости

| Тип перехода | Условия равновесия | Значения координат | Работа перехода | Значение и его изменение | Значения КСУ | Значения кинетических коэффициентов $\kappa_i = \lambda_{ii} \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{x_j}$ |
|--|---|---|-------------------------|---|--|--|
| I. Фазовый переход α) 1-го рода | $\delta U = 0;$ $\delta^2 U > 0$ $X_i' = X_i''$ | $x_i' \neq x_i''$ | $X_i \Delta x_i \neq 0$ | $\Delta D \neq 0$ возможно $D = 0$ | $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{x_j} > 0$ $\Delta \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{x_j} \neq 0$ | $\Delta \kappa_i \neq 0$ $\kappa_i \neq 0$ |
| β) Фазовый переход 1-го рода между сверхфазой и нормальной фазой | $\delta U = 0$ $\delta^2 U > 0$ $X_i' = X_i''$ но $X_{хар}' \neq X_{хар}''$ | $x_i' \neq x_i''$ | $X_i \Delta x_i \neq 0$ | $\Delta D \rightarrow \infty$ $D_{хар} \rightarrow \infty$ | $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{x_j} > 0$ $\left(\frac{\partial X_{хар}}{\partial x_{хар}} \right) \rightarrow \infty$ | $\Delta \kappa \rightarrow \max$ $\kappa_{с. оп} \rightarrow \max$ |
| II. Критический α) переход между нормальными фазами | $\delta U = 0$ $\delta^2 U > 0$ $X_i' = X_i''$ | $x_i' = x_i''$ | $X_i \Delta x_i = 0$ | $\Delta D = 0$ $D' = D''$ $D = 0$ $dD = 0$ | $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{x_j} = 0$ $\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2} \right)_{x_j} = 0$ $\left(\frac{\partial^3 X_i}{\partial x_i^3} \right)_{x_j} > 0$ | $\kappa_i \rightarrow \text{minimum}$ minimum |
| β) Критический переход сверхфаза — нормальная фаза | $\delta U = 0$ $\delta^2 U > 0$ $X_i' = X_i''$ | $x_i' = x_i''$ но $x_{хар}' \neq x_{хар}''$ | $X_i \Delta x_i = 0$ | $\Delta D \rightarrow \infty$ $D \rightarrow \infty$ | $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{x_j} = 0$ $\left(\frac{\partial X_{хар}}{\partial x_{хар}} \right)_{x_j} \rightarrow \infty$ | $\Delta \kappa_i \rightarrow \max$ $\kappa_i \rightarrow \max$ |
| III. Закритический переход | $\delta U = 0$ $\delta^2 U > 0$ $X_i' = X_i''$ | $x_i' = x_i''$ | $X_i \Delta x_i = 0$ | $D \neq 0$ $dD = 0$ | $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right)_{x_j} > 0$ $\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2} \right)_{x_j} = 0$ | $\kappa_i \rightarrow \min$ |

способом; число способов осуществления возбужденных состояний растет по мере удаления от наинизшего состояния, здесь уже энтропия (а следовательно и температура) отличны от нуля. Наконец, энергия возбуждения сравнивается со средней термической энергией и система переходит в «нормальное» состояние.

Мы видим, что рассмотрение фазовых переходов с точки зрения изменения термодинамической устойчивости позволяет предсказать типы фазовых переходов, все многообразие которых сводится к 3 типам, основные характеристики которых даны в таблице I. Знание экспериментальных значений АКУ или ИКУ и поведения кинетических коэффициентов позволяют совершенно точно определить тип фазовых переходов. Кинетические коэффициенты особенно полезны, когда нужно сделать выбор между ФПІР и закритическими переходами: при переходах критического типа кинетические коэффициенты проходят через минимум, а при ФПІР хотя бы один из кинетических коэффициентов стремится к максимуму в пределе, равному бесконечности. Этот критерий сразу позволяет установить, что большинство переходов, считавшихся ФПІР, на самом деле являются закритическими. Заметим, что поведение D_y и его миноров является также весьма чувствительным методом оценки точности экспериментальных данных, по которым они были вычислены. Рассмотрение фазовых переходов с этой точки зрения полезно и в том отношении, что обращает внимание. Однако квантовые идеальные газы, подчиняясь теореме Нернста, не удовлетворяют требованиям теоремы о предельно устойчивых состояниях, т. е. для Ферми газа термическая устойчивость постоянна, а для Бозе газа $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$, что дает для $D_y = \frac{T}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ неопределенность ($\infty, 0$) экспериментаторов на выбор величин, подлежащих измерению, и условий, при которых они должны быть измерены. Напомним, что для определения D_y не обязательно знать все АКУ или ИКУ, так как D_y вычисляется из комбинаций АКУ и ИКУ, содержащих меньшее их число (8).

Приведенная здесь классификация фазовых переходов вытекает непосредственно из основных свойств D_y и КУ, являющихся следствиями первого и второго законов термодинамики. Она позволяет сделать некоторые заключения о физическом механизме, а используя связь КУ с флуктуациями, даже о молекулярном механизме фазовых переходов различных типов. Поскольку мы не пользуемся приближенными значениями потенциалов или гипотезой о постоянстве КУ (обобщенный закон Гука), наш метод может применяться для рассмотрения эффектов любого порядка.

Автор выражает благодарность В. Б. Баскаковой, Н. В. Кузнецовой и Е. Д. Солдатовой за вычисление D_y и его миноров для различных систем.

Резюме

В работе обобщена теория Гиббса устойчивости термодинамических состояний и применена на разные фазовые переходы. Проанализирована теорема о предельно устойчивых состояниях и дана классификация фазовых переходов. Теория применена на фазовые переходы систем, состоящих из жидкостей и паров, в докритических и закритических случаях. Изучены фазовые переходы кристалльных полимеров и определена возможность изучения сегнетоэлектрических и ферромагнитных переходов при помощи теории. Понятием предельной устойчивости определены равновесные свойства полупроводников. Анализ экспериментальных данных подтверждает существование фазовых переходов всех предсказываемых теорией типов.

Литература

1. EHRENFEST, P.: Proc. Amsterdam Akad. **36**, 153, (1933).
2. LANE, M., JUSTI.: Phys. Z. S. **33**, 945, (1934).
3. Семенченко, В. К.: Ж. Ф. Х. **35**, 2448 (1961).
4. Гиббс, Д. В.: Термодинамические работы. Гостехиздат, 1950.
5. Семенченко, В. К.: Кристаллография **2**, 1, 157 (1957).
6. Семенченко, В. К.: Примененне акустики к исследованию вещества 15, 11, МОПИ М. (1961).
7. Семенченко, В. К.: Кристаллография **9**, 5, 611 (1964).
8. Семенченко, В. К.: Избранные главы теоретической физики. Учпедгиз, 1960.
9. Богуславский, С. А.: Избранные труды по физике. Физматгиз, 1961.
10. Семенченко, В. К.: Ж. Ф. Х. **38**, 2, 290 (1964), Сб. «Термодинамика и Кинетика фазовых переходов», Изд-во АН СССР, 1964.
11. Семенченко, В. К.: Ж. Ф. Х. **33**, 7, 1440—1444, 1959, **34**, 7, 1649 (1960).
12. ТНОМSON, I.: Philos. Mag. **43**, 227 (1872).
13. Семенченко, В. К.: Ж. Ф. Х. **35**, 10, 2398 (1961).
14. Скрипов, В. П., Колпаков, Ю. Д.: Сб. «Критические явления и флуктуации». Изд-во АН СССР. Стр. 117 (1960).
15. Понятовский, Е. Г.: Докл. АН СССР. **120**, 1021 (1958).
16. ЕВЕРТ, L.: Auster. Chemische Ztg. **55**, 1 (1954).
17. Andrews, „On the continuity of the gaseous and liquid states of matter”. Phil. Trans., vol. 159, p. 575.
18. Френкель, Я. И.: Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР. 1942.
19. Хлапова, А. Н.: Кристаллография **7**, 4, 468 (1942).
20. Колонцова, Е. В.: Ат. Энерг. **10**, 227(1961).
21. Вассерман, А. А.: Ж. Ф. Х. **38**, 2942 (1964).
22. Семенченко, В. К., Баскакова, В. Б.: Ж. Ф. Х. **39**, 3105 (1965).
23. Скрипов, В. П., Семенченко, В. К.: Ж. Ф. Х. **29**, 174 (1955).
24. Семенченко, В. К., Азимов, М.: Ж. Ф. Х. **30**, 2238 (1956).
25. НОУЕР, W. A. and NOLLE, A. W.: J. Chem. Physics **24**, 803 (1956).
26. Зверева, Г. Е., Капустин, А. П.: Акустич. журнал **10**, 122 (1964).
27. НЕРСЕТ, С. М.: J. Chem. Phys. **8**, 537 (1940)
28. Баскакова, В. Б., Головин, А. В., Мартынюк, М. М., Семенченко, В. К.: Акустич. журнал **11**, 30 (1965).
29. Семенченко, В. К.: Коллоидн. К. **24**, 323 (1962).
Семенченко, В. К., Мартынюк, М. М.: Коллоидн. Ж. **24**, 611 (1962); **25**, 190 (1963).
26, 83 (1964).
30. Яковлев, И. А., Михеева, Л. Ф., Величина, Т. С.: Кристаллография **1**, 123 (1956).
31. Семенченко, В. К., Солдатова, Е. Д.: Ж. Ф. Х. **40**, 1082 (1966).
32. Семенченко, В. К.: Изв. АН СССР, отд. Хим. н. **12**, 368 (1959); **11**, 2048 (1959); Ж. Ф. Х. **33**, 1440 (1959).

В. К. СЕМЕНЧЕНКО, Москва, Московский государственный Университет им. Ломоносова.