Лекция 3

Фазовые переходы второго рода. Определение.

Фазовый переход между фазами различной симметрии (кристалл и жидкость, различные кристаллические модификации) не может совершаться непрерывным образом, подобно тому, как это возможно для жидкости и газа. В каждом состоянии тело обладает либо одной, либо другой симметрией, так что всегда можно указать, к которой из обеих фаз оно относится.

Переход между различными кристаллическими модификациями совершается обычно путем фазового перехода, при котором происходит скачкообразная перестройка кристаллической решетки, и состояние тела испытывает скачок. Однако наряду с такими скачкообразными переходами возможен и другой тип переходов, связанных с изменением симметрии.

Для выяснения природы таких переходов обратимся к следующему примеру. При высоких температурах кристалл $BaTiO_3$ имеет кубическую решетку со следующей ячейкой: атомы Ba в вершинах куба, атомы O в центрах граней и атомы Ti в центрах ячеек. При понижении температуры, при некотором определенном ее значении, атомы Ti и O начинают смещаться в направлении одного из ребер куба. Ясно, что как только начинается это смещение, симметрия решетки сразу меняется, превращаясь из кубической в тетрагональную.

Этот пример характерен тем, что никакого скачка в изменении состояния тела не происходит. Расположение атомов в кристаллической решетке меняется непрерывным образом. Однако уже сколь угодно малое смещение атомов от их первоначально симметричного расположения достаточно для того, чтобы симметрия решетки сразу изменилась. Осуществляемый таким способом переход одной кристаллической модификации в другую называется **фазовым переходом второго рода** в противоположность обычным фазовым переходам, называемыми **переходами первого рода**. Фазовые переходы второго рода называют также точками Кюри (в особенности в тех случаях, когда они связаны с изменением магнитной структуры вещества).

Таким образом, фазовый переход второго рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела меняется непрерывным образом. Подчеркнем, однако, что симметрия в точке перехода меняется, разумеется скачком, и в каждый момент можно указать, к которой из этих двух фаз относится тело. Но в то время, как в точке фазового перехода первого рода находятся в равновесии тела в двух различных состояниях, в точке перехода второго рода состояния обеих фаз совпадают.

Наряду со случаями, в которых изменение симметрии тела осуществляется посредством смещения атомов, изменение симметрии при фазовом переходе второго рода может быть связано с изменением **упорядоченности** кристалла. Понятие об упорядоченности появляется, если число узлов решетки, в котором могут находиться атомы данного рода, превышают число этих атомов. Будем называть места, на которых находятся атомы данного рода во вполне упорядоченном кристалле, «своими» в противоположность «чужим», на которые частично переходят атомы при разупорядочивании кристалла. Во многих случаях оказывается, что свои и чужие узлы геометрически совершенно подобны и отличаются только тем, что различны вероятности нахождения атомов данного рода. Если теперь эти вероятности в своих и чужих местах сравняются (при этом, они, конечно, не будут равняться единице), то все эти узлы станут эквивалентными, а, следовательно, появятся новые элементы симметрии, то есть, повысится симметрия решетки. Такой кристалл обычно называют неупорядоченным.

Поясним сказанное на примере. Вполне упорядоченный кристалл $CuZn$ имеет кубическую решетку с атомами Zn, расположенными , скажем, в вершинах, и атомами Cu - в центрах кубических ячеек (**Рис**). При разупорядочении (при повышении температуры) атомы Cu и Zn меняются местами, то есть, для всех узлов появляются отличные от нуля вероятности нахождения атомов обоего рода. До тех пор, пока вероятности нахождения атомов Cu и Zn в вершинах и центрах ячейки неодинаковы (не вполне упорядоченный кристалл), эти узлы остаются неэквивалентными, и симметрия решетки остается прежней. Но как только эти вероятности сравниваются, все узлы становятся эквивалентными, и симметрия кристалла повышается – появляется новый трансляционный период (из вершины в центр ячейки), и кристалл приобретает объемноцентрированную кубическую решетку.

Мы говорили лишь о переходах между различными кристаллическими модификациями. Но фазовые переходы второго рода не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии именно расположенных в решетке атомов. Путем перехода второго рода может осуществляться также и взаимное превращение двух фаз, отличающихся каким-либо иным свойством симметрии. Таковы точки Кюри ферромагнетика или антиферромагнетика; в этом случае мы имеем дело с изменением симметрии расположения элементарных магнитных моментов в теле. Фазовыми переходами второго рода являются также переход металла в сверхпроводящее состояние (в отсутствие внешнего магнитного поля) и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние. В обоих этих случаях состояние тела меняется непрерывным образом, но в точке перехода тело приобретает совершенно новое свойство.

Таким образом, изменение симметрии тела при фазовом переходе второго рода обладает весьма существенным общим свойством: симметрия одной из фаз является более высокой, а симметрия другой фазы – более низкой по отношению друг к другу. Принято называть более высокой симметрией такую, которая включает в себя все элементы (повороты, отражения и трансляционные периоды) другой, более низкой симметрии и, сверх того, еще какие-либо дополнительные элементы. Подчеркнем, что при фазовом переходе первого рода изменения симметрии не подчинено подобным ограничениям, и симметрии обеих фаз могут не иметь ничего общего друг с другом.

В огромном большинстве всех известных случаев фазовых переходов второго рода более симметричная фаза соответствует более высоким температурам, а менее симметричная – более низким. В частности, переход второго рода из упорядоченного состояния в неупорядоченное состояние происходит всегда при повышении температуры. Это правило, однако, не является термодинамическим законом и потому допускает исключения. Такова, например, так называемая нижняя точка Кюри сегнетовой соли, ниже которой кристалл относится к ромбической, а выше – к моноклинной системе.

Для краткости обычно условно называют более симметричную фазу просто симметричной, а менее симметричную – несимметричной.

Для количественной характеристики изменения структуры тела при прохождении через точку фазового перехода можно ввести величину η (которую будем называть параметром порядка), определенную таким образом, чтобы она пробегала отличные от нуля (положительные или отрицательные) значения в несимметричной фазе и была равна нулю в симметричной фазе. Так, для переходов, связанных со смещением атомов от их положений в симметричной фазе, под η можно понимать величину этого смещения. Для переходов, связанных с изменением упорядоченности кристалла (например, в приведенном выше рассмотрении сплава $CuZn$), параметр η может быть определен как

$$\eta = \frac{w_{Cu} - w_{Zn}}{w_{Cu} + w_{Zn}},$$

где w_{Cu} и w_{Zn} - вероятности нахождения в каком-либо узле атома Cu или Zn. Для магнитных переходов под η можно понимать макроскопический магнитный момент (отнесенный к единице объема) ферромагнетика или магнитный момент подрешетки - в случае антиферромагнетика.

Подчеркнем еще раз, что симметрия тела меняется (повышается) лишь в тот момент, когда η обращается в точности в нуль. Любое, сколь угодно малое, но отличное от нуля значение параметра порядка приводит уже к понижению симметрии. При прохождении через точку фазового перехода второго рода обращение η в нуль происходит непрерывным образом, без скачка.

Отсутствие скачка состояния в точке фазового перехода второго рода приводит к тому, что термодинамические функции состояния тела (его энтропия, энергия, объем и т.п.) остаются непрерывными при прохождении точки перехода. Поэтому фазовый переход второго рода, в отличие от переходов первого рода, не сопровождается выделением или поглощением теплоты. Однако, производные от указанных термодинамических величин (то есть, теплоемкость, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т.п.) испытывают скачок в точке фазового перехода второго рода.

Следует иметь в виду, что с математической точки зрения точка фазового перехода второго рода представляет собой некоторую особую точку его термодинамических величин, в частности, термодинамического потенциала Φ. Для того, чтобы прояснить данное обстоятельство, напомним предварительно, что точка фазового перехода первого рода не представляет особенности. Это есть точка, в которой потенциалы двух фаз равны друг другу

$$\Phi_1(P,T) = \Phi_2(P,T),$$

причем каждая из функций $\Phi_1(P,T)$, $\Phi_2(P,T)$ по обе стороны точки перехода соответствуют некоторому равновесному (хотя, возможно, и метастабильному) состоянию. При фазовом же переходе второго рода термодинамический потенциал каждой из фаз , если его формально рассматривать по другую сторону точки перехода, вообще не соответствует какому бы то ни было равновесному состоянию (то есть, какому бы то ни было минимуму $\Phi(P,T)$).

С последним обстоятельством связана невозможность явлений перегрева или переохлаждения при фазовом переходе второго рода, что возможно при фазовых переходах первого рода. Каждая из фаз в этом случае вообще не может существовать по другу сторону от точки фазового перехода (отвлекаясь, конечно, от времени установления)

Скачок теплоемкости. Теория фазовых переходов Ландау.

Количественная теория Ландау фазовых переходов второго рода исходит из рассмотрения термодинамических величин тела при заданных отклонениях от симметричного состояния (то есть, при заданных значениях параметра порядка η). Так, термодинамический потенциал представляется как функция от P,T и η. При этом надо, конечно, иметь ввиду, что в функции $\Phi(P,T,\eta)$ переменная η в некотором смысле не равноправна с переменными P,T. В то время, как давление и температура могут быть заданы произвольно, реально осуществляющиеся значения параметра η само должно быть определено из условия равновесия, то есть, из условия минимальности термодинамического потенциала $\Phi(P,T,\eta)$ при заданных P,T.

Непрерывность изменения состояния при фазовом переходе второго рода математически выражается в том, что вблизи от точки перехода величина η принимает сколь угодно малые значения. Рассматривая окрестность точки перехода, разложим $\Phi(P,T,\eta)$ по степеням η:

$$\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots,$$

где коэффициенты $\alpha, A, B, C, \dots$ являются функциями от P,T.

Можно показать, что если состояние с $\eta = 0$ и $\eta \neq 0$ отличаются своей симметрией (что и предполагается нами), то член первого порядка в приведенном выше разложении тождественно обращается в нуль, $\alpha \equiv 0$.Что касается коэффициента $A(P,T)$ в члене второго порядка этом разложении, то легко видеть, что он должен обращаться в нуль в самой точке перехода. В самом деле, в симметричной фазе минимуму Φ должно соответствовать значение $\eta = 0$, причем $A > 0$. Напротив, по другую сторону точки перехода, в несимметричной фазе, устойчивому состоянию (то есть, минимуму Φ) должны соответствовать отличные от нуля значения η, что возможно только при $A < 0$.

Будучи положительным по одну сторону и отрицательным по другую сторону точки перехода, $A(P,T)$ должно, следовательно, обращаться в нуль в самой точке фазового перехода.

Но для того, чтобы сама точка перехода являлась устойчивым состоянием, то есть, чтобы и в ней Φ как функция от η имела минимум (при $\eta = 0$), необходимо, чтобы в этой точке обратился в нуль также и член третьего порядка, а член четвертого порядка был положителен. Таким образом, должно быть:

$$A_C(P,T)=0, \quad C_C(P,T)=0, \quad B_C(P,T)>0.$$

Будучи положителен в самой точке перехода, коэффициент B, разумеется, положителен и в ее окрестности.

Возможны далее два случая. Член третьего порядка может оказаться тождественно равен нулю в силу свойств симметрии тела, $C(P,T)\equiv 0$. Тогда для точки перехода остается одно условие - $A_C(P,T)=0$. Оно определяет P и T как функцию друг от друга. Таким образом, в плоскости P и T существует целая линия точек фазового перехода второго рода.

Если же $C(P,T)$ не равно нулю тождественно, то точки перехода определяются из двух уравнений

$$A_C(P,T)=0, \quad C_C(P,T)=0\,.$$

В этом случае, следовательно, точки непрерывного фазового перехода могут быть лишь изолированными точками.

Наиболее интересен случай, когда имеется целая линия точек непрерывных переходов, и в дальнейшем мы будем подразумевать под фазовым переходом второго рода только такие случаи. Сюда относятся, в частности переходы, связанные с появлением или исчезновением магнитной структуры. Это обстоятельство является следствием симметрии по отношению к изменению знака времени. Термодинамический потенциал тела не может измениться при этом преобразовании, между тем как магнитный момент (играющий здесь роль параметра порядка), меняет знак. Ясно поэтому, что в таких случаях разложение Φ по η не содержит вообще членов нечетного порядка.

Таким образом, будем считать, что $C(P,T)\equiv 0$, так что разложение термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0(P,T)+A(P,T)\eta^2+B(P,T)\eta^4+...$$

Здесь $B>0$, а коэффициент $A>0$ в симметричной фазе и $A<0$ в несимметричной фазе; точка перехода определяется уравнением

$$A_C(P,T)=0\,.$$

В излагаемой теории предполагается, что функция $A(P,T)$ не имеет особенности в точке перехода, так что вблизи нее она разложима в ряд по целым степеням «расстояния» до этой точки

$$A(P,T)=a(P)\left(T-T_C\right),$$

где $T_C(P)$ - температура перехода. Коэффициент же $B\left(P,T\right)$ можно заменить на

$$B(P)=B(P,T_C(P)).$$

Таким образом, разложение термодинамического потенциала принимает вид

$$\Phi\left(P,T,\eta\right)=\Phi_0\left(P,T\right)+a\left(P\right)\left(T-T_C\right)\eta^2+B\left(P\right)\eta^4,$$

причем $B\left(P\right)>0$.

Зависимость параметра порядка от температуры вблизи точки перехода в несимметричной фазе определяется из условия минимума Φ как функции η. Приравнивая нулю производную $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}$, получим

$$\eta^2=\frac{a}{2B}\left(T_C-T\right)$$

(корень же $\eta=0$ при $A<0$ отвечает не минимуму, а максимуму потенциала Φ). Отметим, что расположение двух фаз по температурной шкале зависит от знака a: при $a>0$ несимметричной фазе отвечают температуры $T<T_C$, а при $a<0$ - температуры $T>T_C$. В дальнейшем мы для определенности будем считать, что симметричной фазе соответствуют температуры $T>T_C$, как это и бывает в подавляющем большинстве случаев.

В пренебрежении высшими степенями η находим для энтропии

$$S=-\frac{\partial\Phi}{\partial T}=S_0-\frac{\partial A}{\partial T}\eta^2$$

(член с производной от η по температуре выпадает из-за того, что $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}=0$). В симметричной фазе $\eta=0$ и $S=S_0$, в несимметричной же

$$S=S_0+\frac{a^2}{2B}\left(T_C-T\right).$$

В самой точке перехода это выражение сводится к S_0, так что энтропия остается, как и следовало, непрерывной.

Наконец, определим теплоемкость $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ обеих фаз в точке перехода. Для несимметричной фазы имеем

$$C_P = C_{P0} + \frac{a^2 T_C}{2B}.$$

Для симметричной же фазы $S = S_0$, и поэтому $C_P = C_{P0}$. Таким образом, в точке фазового перехода второго рода теплоемкость испытывает скачок. Поскольку $B(P) > 0$, то в точке перехода

$$C_P > C_{P0},$$

то есть, теплоемкость возрастает при переходе от симметричной фазе к несимметричной (вне зависимости от их расположения на температурной шкале).

Наряду с C_P испытывают скачки и другие величины: C_V, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т.п. Нетрудно выразить скачки этих величин друг через друга. Исходим из того, что объем и энтропия в точке перехода второго рода непрерывны:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Продифференцируем эти равенства по температуре вдоль кривой точек перехода, то есть, считая давление функцией температуры,

$$P = P(T).$$

Это означает, что производная по температуре от какой-либо функции D должна вычисляться следующим образом:

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\left(\frac{\partial D}{\partial P}\right)_T.$$

В результате придем к следующим выражениям:

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0,$$

$$\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

последнее из двух предыдущих равенств можно переписать в виде:

$$\frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0.$$

Полученные два равенства связывают скачки в точке фазового перехода второго рода теплоемкости C_P, сжимаемости и коэффициента теплового расширения.

Дифференцируя вдоль кривой точки перехода $\Delta P = 0, \quad \Delta S = 0,$ (давление не меняется при переходе), но выбрав в качестве независимых переменных температуру и объем, получим

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0,$$

$$\frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Отметим, что

$$\Delta C_P = T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 \Delta\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

$$\Delta C_V = -T\left(\frac{dV}{dT}\right)^2 \Delta\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^{-1},$$

так что скачки теплоемкости и сжимаемости имеют одинаковый знак. Ввиду сказанного выше о скачке теплоемкости отсюда следует, что сжимаемость скачком падает при переходе от несимметричной к симметричной фазе.