

Введение

Понятие фазового перехода.

В физических исследованиях, как экспериментальных, так и теоретических, приходится иметь дело с системами, состоящими из большого числа частиц. Каждая такая система характеризуется определенным набором параметров, посредством которых возможно ее изучение. Среди этого набора должны быть и параметры, характеризующие внешнее воздействие на систему, если оно носит постоянный характер. Такой набор характеристик должен быть удобным как с точки зрения описания системы (теоретическое ее изучение), так и с точки зрения измерений характеристик физической системы (экспериментальное ее изучение). Процесс изучения системы состоит в установлении закономерностей, связывающих набор физических параметров, которые эту систему характеризуют. Связь таких характеристик, наиболее полно характеризующая систему, отличающая данную систему от других, обычно называют уравнением состояния. Таким образом, когда мы говорим о веществе, как о физической системе, мы, по сути, говорим о наборе параметров, которые с той или иной степенью полноты характеризуют ее состояние. Состояние системы многих частиц может быть равновесным или неравновесным. В равновесном состоянии параметры, характеризующие систему, не изменяются со временем. При воздействии на систему ее характеристики будут меняться со временем, и система выйдет из состояния равновесия и станет неравновесной. Если воздействие на систему в процессе дальнейшей ее эволюции меняется со временем, то система будет оставаться неравновесной (простой пример – если воздействие на систему носит периодический по времени характер). В ином случае воздействие на систему может состоять в том, что в какой-либо момент времени на постоянную величину изменяются какие-либо параметры из числа характеристик этой системы. В этом случае система тоже выходит из состояния равновесия. Но если воздействие носит постоянный во времени характер, то система вновь придет в состояние равновесия. Новое равновесное состояние системы по своим физическим свойствам может отличаться от исходного равновесного состояния только количественными изменениями параметров, которые его характеризуют. Может, однако, реализоваться ситуация, когда новое равновесное состояние системы по своим физическим свойствам будет кардинально отличаться от исходного состояния. Это отличие может быть настолько большим, что к набору параметров, характеризующих исходное состояние, приходится добавлять новые параметры, являющиеся характеристиками нового равновесного состояния системы (или, наоборот, исключать «лишние» из набора характеристик системы). Например, охлаждение жидкости (т.е., понижение температуры, одного из параметров, характеризующих жидкость) может привести к возникновению нового равновесного состояния вещества – кристалла. Новыми (по сравнению с жидкостью) характеристикой кристалла являются векторы его решетки.

Различие между двумя описанными ситуациями зависит от того, насколько сильно изменяются параметры исходного состояния. Например, пусть в результате изменения каких-либо параметров исходного равновесного состояния мы приходим к равновесному состоянию, отличающемуся по своим физическим свойствам от исходного равновесного состояния только количественными изменениями параметров, которые его характеризуют. В полученном равновесном состоянии мы вновь можем изменить те же самые параметры из набора. В результате можем снова получить равновесное состояние, по физическим свойствам не отличающееся от предыдущего. В этом состоянии можем снова изменять те же параметры, возможно, с тем же результатом. В этом случае исходное равновесное состояние можно назвать устойчивым по отношению к конкретным изменениям его параметров. Однако такая устойчивость может быть потеряна при очередном шаге по изменению этих параметров, в результате которого мы можем прийти к состоянию равновесия системы, существенно по своим свойствам отличающемуся от предыдущего, как это упоминалось выше. Отметим, что это новое состояние может оказаться уже устойчивым по отношению к дальнейшему изменению тех же самых параметров. Такая картина свидетельствует о том, что существует какие-то граничные значения параметров, изменения которых могут приводить к новому равновесному состоянию системы, по своим свойствам существенно отличающемуся от исходного состояния. Пока не достигнуты эти граничные значения, свойства нового равновесного состояния существенно не отличаются от предыдущего. Переход этих граничных значений приводит к равновесному состоянию системы, которое по своим физическим свойствам существенно отличается от исходного состояния.

Такие равновесные состояния вещества с определенными свойствами, характеризующимися уравнением состояния, устойчивые по отношению к изменению его параметров до известных пределов, называются фазами. Переход в результате изменений параметров вещества от одной его фазы к другой называется фазовым переходом. Принято говорить, что упомянутые граничные значения параметров, по которым осуществляется фазовый переход, определяют точку фазового перехода.

Состояние системы в самой точке фазового перехода неопределенно. По этой причине его называют критическим, а сами граничные значения параметров изменения состояния системы называются критическими значениями.

Термодинамические характеристики системы и условия сосуществования фаз.

Отметим, что фазовые переходы мы будем рассматривать как переход от одной равновесной фазы к другой. Это делает возможным описание фазовых переходов в рамках термодинамических представлений. Ключевыми понятиями в термодинамике являются понятия термодинамических потенциалов, которые в состоянии равновесия имеют минимум.

Напомним основные сведения об этих потенциалах.

1. Внутренняя энергия (адиабатический потенциал)

$$U = U(S, V), \quad dU = TdS - PdV,$$
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

2. Свободная энергия (изотермический потенциал)

$$F = F(T, V) = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

3. Теплосодержание (энтальпия)

$$W = W(S, P) = U + PV, \quad dW = TdS + VdP,$$
$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S,$$

4. Термодинамический потенциал Гиббса

$$\Phi = \Phi(T, P) = U - TS + PV, \quad d\Phi = -SdT + VdP,$$
$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T$$

Зная любую из термодинамических функций в своих переменных, мы можем в принципе найти все термодинамические свойства системы, включая ее теплоемкость, коэффициент объемного расширения и т.п., и уравнение состояния.

В случае, когда количество вещества может меняться, внутренняя энергия системы зависит не только от своих естественных переменных, но и от количества вещества, которое будем характеризовать числом частиц N . Следовательно,

$$dU = TdS - PdV + \mu dN,$$

где величина μ имеет размерность энергии в расчете на одну частицу и называется химическим потенциалом вещества. Отсюда следуют также термодинамические равенства и для других потенциалов:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$

$$dW = TdS + VdP + \mu dN ,$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN .$$

Различные фазы вещества могут сосуществовать, при этом система как целое может находиться в состоянии равновесия. Естественно, в этом случае фазы вещества разделены границами. Пример – сосуществование жидкости и пара. Рассмотрим условия, при которых могут сосуществовать две различные фазы вещества как системы многих частиц. Как уже упоминалось, эти две фазы должны иметь границы. Для устойчивости их границ необходимо, чтобы выполнялись следующие условия:

1. Равенство температур в этих фазах,

$$T_1 = T_2 = T , \quad (1.1)$$

являющееся необходимым условиям любого равновесного (не стационарного!) состояния;

2. Равенство давлений в обеих фазах,

$$P_1 = P_2 = P , \quad (1.2)$$

что является условием равновесия границ фаз;

3. Равенство химических потенциалов обеих фаз,

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu . \quad (1.3)$$

Последнее равенство является следствием сохранения полного числа частиц N в системе и не столь очевидно, как два первых равенства. Оно может быть получено из общих термодинамических соотношений для рассматриваемой системы. В самом деле, как известно из термодинамики, термодинамический потенциал Φ , являющийся аддитивной величиной,

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 , \quad (1.4)$$

в состоянии равновесия должен достигать максимума. Общее число частиц в системе N , равное сумме числа частиц в каждой фазе вещества N_1 и N_2 ,

$$N = N_1 + N_2 , \quad (1.5)$$

сохраняется (иначе система заведомо не находилась бы в состоянии равновесия). Одним из необходимых условий минимума термодинамического потенциала является равенство нулю производной от него по числу частиц N_1 (или N_2):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} = 0.$$

Последнее равенство в соответствии с (1.4), (1.5) может быть записано в виде:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_1} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = 0, \quad (1.6)$$

или, с учетом того обстоятельства, что

$$\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = -1,$$

из (1.6) имеем:

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} = 0. \quad (1.7)$$

Для каждой из фаз, находящихся в равновесии друг с другом, справедливо второе начало термодинамики:

$$d\Phi_1 = -S_1 dT + V_1 dP + \mu_1 dN_1, \quad d\Phi_2 = -S_2 dT + V_2 dP + \mu_2 dN_2,$$

где E_1 , E_2 - внутренняя энергия фаз. Из этих равенств имеем:

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} \right)_{P,T} = \mu_1, \quad \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} \right)_{P,T} = \mu_2.$$

Подставляя эти соотношения в (1.7), с учетом равенства температур в соседствующих фазах приходим к выражению (см. (1.3)).

Отметим при этом следующее обстоятельство. Переход от одной фазы к другой (фазовый переход) может осуществляться либо скачкообразно, либо в предыдущей фазе появляются зародыши новой фазы. В этом случае мы имеем дело с сосуществованием двух фаз, о чем упоминалось выше. Такой переход осуществляется не при любых значениях термодинамических величин, таких как температура и давление, например. Из (1.3) видно, что условие сосуществования фаз

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

устанавливает некую связь между температурой и давлением, которую можно графически изобразить в виде кривой:

Эту кривую называют кривой сосуществования фаз, а точку C на ней – критической точкой.

Типы фазовых переходов

Следует еще раз подчеркнуть, что фазовые переходы мы будем рассматривать как переход от одной равновесной фазы к другой. Это делает возможным описание фазовых переходов в рамках термодинамических представлений. Ключевыми понятиями в термодинамике являются понятия термодинамических потенциалов, которые в состоянии равновесия имеют минимум.

Исторически сложилось так, что при описании фазовых переходов наиболее часто использовались такие термодинамические величины, как давление и температура. По этой причине при изучении фазовых переходов чаще всего используется термодинамический потенциал Φ (его еще называют свободной энергией Гиббса):

$$\Phi = E - TS + PV,$$

где E - энергия, S - энтропия и V - объем системы, причем

$$d\Phi = -SdT + VdP.$$

Из требований термодинамической устойчивости системы возникает требование непрерывности термодинамических потенциалов, например, из требования положительности теплоемкости

$$C = \frac{dE}{dT}$$

вытекает непрерывность энергии и свободной энергии Φ . По этой причине в точке фазового перехода изменение термодинамического потенциала должно быть малым. Реализация малого изменения термодинамического потенциала возможна двумя путями:

1. Появление «бесконечно малого» количества новой фазы с конечным отличием ее свойств от свойств старой фазы.
2. Возникновение одновременно по всему объему «бесконечно малого» изменения свойств, соответствующего новой фазе.

В первом случае происходит расслоение на фазы. Такой фазовый переход называют переходом первого рода, поскольку он сопровождается скачком некоторых первых производных от соответствующего термодинамического потенциала, например, энтропии S . При возникновении новой фазы появляются границы между фазами, и, следовательно, поверхностной энергии. По этой причине зародыши малого объема энергетически невыгодны, а достаточно большие зародыши могут возникать только благодаря флуктуациям. Вероятность же появления таких флуктуаций сильно зависит от термодинамических параметров системы, например, от температуры. Поэтому при фазовых переходах первого рода возможна такая

ситуация, когда параметры системы превышают критические значения, характерные для данного фазового перехода, а зародышей новой фазы еще нет, вплоть до определенных значений характеристик системы. Примерами таких фазовых переходов являются расслоения на фазы: пар – жидкость, жидкость – твердое тело, в частности, кипение и плавление, а также сверхпроводящий переход в магнитном поле.

Во втором случае появление новых свойств не связано с поверхностной энергией и потому исключает перегрев или переохлаждение. Такие фазовые переходы представляют особый интерес. Они называются фазовыми переходами второго рода, поскольку в точке фазового перехода некоторые вторые производные термодинамического потенциала обычно имеют особенность, например, теплоемкость C_V . Поскольку «скачкообразное» изменение свойств макроскопического объема невозможно, вблизи точки перехода должны **флуктуационно** возникать все большие области новой фазы, чтобы сразу после перехода новое состояние могло охватить весь объем. Это означает, что при приближении к точке фазового перехода второго рода стремится к бесконечности радиус корреляции флуктуаций. Такие переходы сопровождаются изменением симметрии состояния. Именно в этом случае к набору параметров, характеризующих исходное состояние, приходится добавлять новые параметры, являющиеся характеристиками нового равновесного состояния системы (или, наоборот, исключать «лишние» из набора характеристик системы). Примерами таких переходов являются структурные перестройки в кристаллах при определенной температуре; переходы порядок – беспорядок в сплавах; переходы парамагнетик – ферромагнетик или антиферромагнетик – парамагнетик в спиновых системах и ферромагнитных металлах и сплавах; сегнетоэлектричество, появление сверхтекучести и сверхпроводимости и т.д.

Как легко видеть, в обоих случаях вблизи точки фазового перехода флуктуации термодинамических параметров играют огромную роль.

Для каждого фазового перехода существует понятие **параметра порядка**, чье ненулевое среднее значение в упорядоченной фазе и нарушает ее симметрию. Так, у ферромагнетика параметром порядка является средняя намагниченность. Граничную температуру, при которой спонтанно нарушается симметрия и в которой параметр порядка обращается в нуль, называют критической температурой T_C . Для ферромагнетиков такую температуру принято называть температурой Кюри Θ .