

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ (ПЕРЕХОДИ) У ФІЗИЦІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Лекція 1

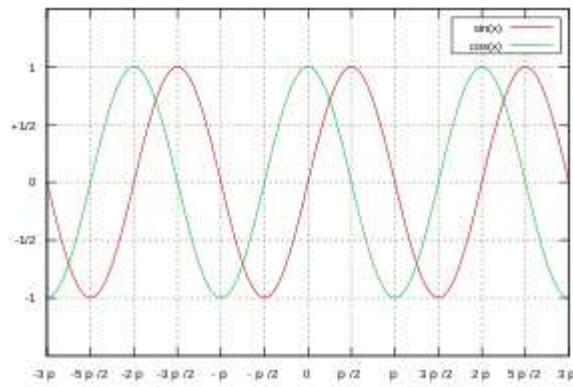
Вступ

Поняття фазового переходу (перетворення).

У фізичних дослідженнях, як експериментальних, так і теоретичних, доводиться мати справу з системами, які складаються з великого чи навіть величезного числа частинок, або, правильніше, структурних одиниць. Кожна така система характеризується певним набором параметрів, за посередництва яких можливе її вивчення, або, як часто кажуть, **опис**. Серед такого набору повинні бути й параметри, які характеризують зовнішній вплив на систему, якщо він носить постійний характер. Такий набір характеристик повинен бути зручним як із точки зору опису системи (теоретичне її вивчення), так і з точки зору виміру характеристик фізичної системи (експериментальне її вивчення). Процес вивчення систем полягає в установленні закономірностей, що пов'язують набір фізичних параметрів, які цю систему характеризують. **Зв'язок цих параметрів, які найбільш повно її характеризують, що відрізняє цю систему від інших, зазвичай називають рівнянням стану.**

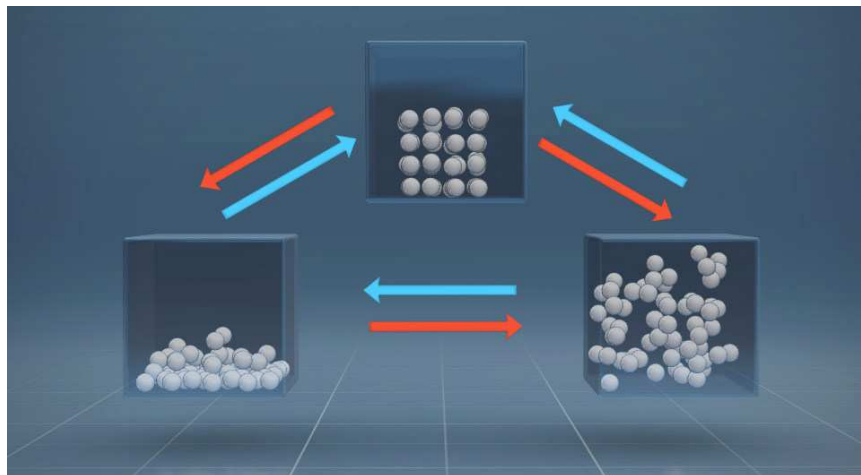
Таким чином, коли ми говоримо про речовину як про фізичну систему, ми, по суті, говоримо про набір параметрів, які з тим чи іншим ступенем повноти характеризують її стан.

Стан системи багатьох частинок може бути рівноважним або нерівноважним. У рівноважному стані параметри, що характеризують систему, із часом не змінюються. При впливі на систему її характеристики з часом будуть змінюватися, і система вийде зі стану рівноваги й стане нерівноважною. Якщо вплив на систему в процесі її еволюції змінюється з часом, то система буде залишатися нерівноважною (простий приклад – якщо вплив на систему носить періодичний за часом характер):

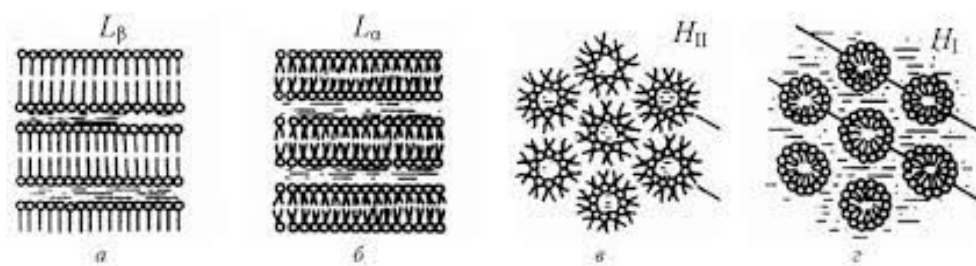


В іншому випадку вплив на систему може полягати в тому, що в деякий момент часу на постійну величину змінюються які-небудь параметри із числа характеристик цієї системи. У цьому випадку система також виходить зі стану рівноваги. Але якщо вплив носить постійний у часі характер, то система знову прийде до стану рівноваги. Новий рівноважний стан системи за своїми фізичними властивостями може відрізнятися від вихідного рівноважного стану тільки кількісними змінами параметрів, які його характеризують. Однак, може реалізовуватися й така ситуація, коли новий рівноважний стан системи за своїми фізичними властивостями буде кардинально відрізнятися від вихідного стану. Ця різниця може бути настільки великою, що до набору параметрів, які характеризують вихідний стан, доводиться додавати нові параметри, що є характеристиками нового рівноважного стану (або, навпаки, виключати «зайві» із набору характеристик системи). Наприклад, охолодження рідини (тобто, зниження температури – одного з параметрів, що характеризують рідину) може привести до появи нового рівноважного стану речовини – кристалу. Новими (у порівнянні з рідиною) характеристикою кристалу є вектори його ґратки.





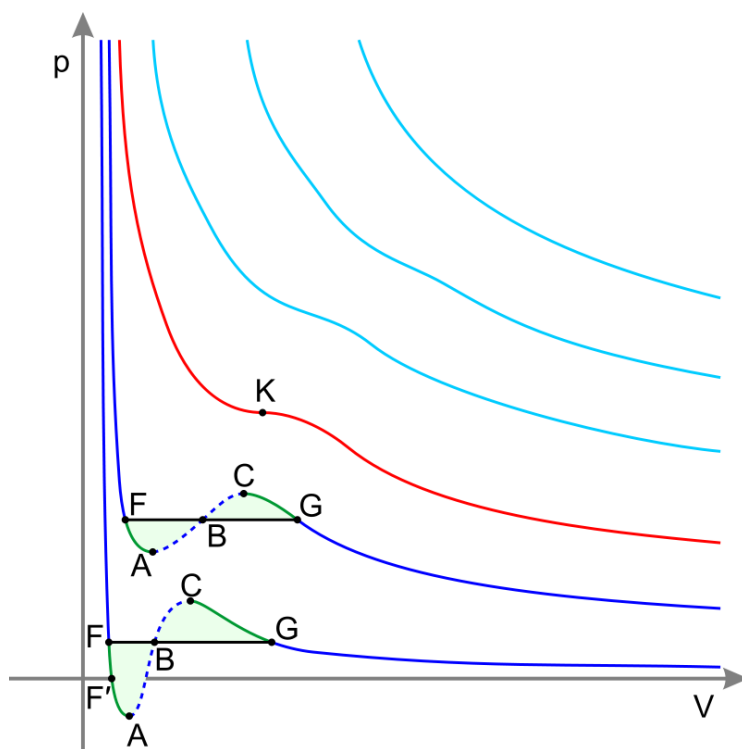
І навіть таке!!! [Фізичний стан і фазові переходи ліпідів у мембранах - Біологічні мембрани - МОЛЕКУЛЯРНА БІОФІЗИКА - Біофізика і біомеханіка - В. С. Антонюк - 2012 lifelib.info](#)



Різниця між двома описаними ситуаціями залежить від того, наскільки сильно змінюються параметри вихідного стану. Наприклад, нехай внаслідок яких-небудь параметрів вихідного рівноважного стану ми прийдемо до рівноважного стану, що відрізняється за своїми фізичними властивостями від вихідного рівноважного стану тільки кількісними змінами параметрів, які

його характеризують. В отриманому рівноважному стані ми знову можемо змінити ті ж самі параметри із набору. Унаслідок можемо знову здобути рівноважний стан, що за фізичними властивостями не відрізняється від попереднього. У цьому стані можемо знову змінити ті ж параметри, можливо, з тим же результатом. У цьому випадку вихідний рівноважний стан можна назвати стійким по відношенню до конкретних змін його параметрів. Однак така стійкість може бути втрачена при черговому кроці зі зміни цих параметрів, унаслідок чого можемо прийти до стану рівноваги системи, який суттєво відрізняється за своїми властивостями від попереднього, як вище зазначалося. Відмітимо, що цей новий стан може виявитися уже стійким по відношенню до подальшої зміни тих же параметрів. Така картина свідчить про те, що існують якісь граничні значення параметрів, зміна яких може призвести до нового рівноважного стану системи, що за своїми властивостями суттєво відрізняється від вихідного стану. Поки не досягнуто цих граничних значень, властивості нового рівноважного стану якісно не відрізняються від попереднього. Перехід же цих граничних значень приводить до рівноважного стану системи, що за своїми фізичними властивостями суттєво відрізняється від вихідного стану.

Такі рівноважні стани речовини з визначеними властивостями, що характеризуються рівнянням стану, стійкі по відношенню до зміни його параметрів до певних границь, називаються **фазами речовин**. **Перехід в результаті зміни значень параметрів речовини від одної її фази до іншої називається фазовим переходом**. Іноді також називають фазовим перетворенням. Прийнято говорити, що згадані граничні значення параметрів, за якими відбувається фазовий перехід, визначають **ТОЧКУ фазового переходу**.



Класичний приклад - ізоТЕРми Ван дер Ваальса.

Стан системи в самій точці фазового переходу не визначений. Із цієї причини його називають критичним станом, а самі граничні значення параметрів зміни стану системи називаються критичними значеннями.

Термодинамічні характеристики системи й умови співіснування фаз.

Відразу слід зазначити, що фазові переходи зазвичай розглядаються як перехід від однієї рівноважної фази до іншої. Це робить можливим опис фазових переходів в рамках термодинамічних уявлень. Ключовими поняттями в термодинаміці є поняття термодинамічних потенціалів, які в стані рівноваги досягають мінімуму. Нагадаємо основні відомості про ці потенціали.

1. Внутрішня енергія (адіабатичний потенціал)

$$U = U(S, V), \quad dU = TdS - PdV,$$

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

2. Вільна енергія (ізотермічний потенціал)

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

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

3. Теплова функція (ентальпія)

$$W = W(S, P) = U + PV, \quad dW = TdS + VdP,$$

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S,$$

4. Термодинамічний потенціал Гіббса (названі на честь одного із засновників [Джозая Вілларда Гіббса](#).)

$$\Phi = \Phi(T, P) = U - TS + PV, \quad d\Phi = -SdT + VdP,$$

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

Знаючи будь-яку із зазначених функцій у своїх змінних, можна в принципі знайти всі термодинамічні властивості системи, включаючи її теплоємність, коефіцієнт об'ємного розширення і т.п., а також рівняння стану.

У випадку, коли кількість речовини може змінюватися, внутрішня енергія системи залежить не тільки від своїх природних змінних, але і від кількості речовини, яка, зазвичай, характеризується числом частинок N . Отже,

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

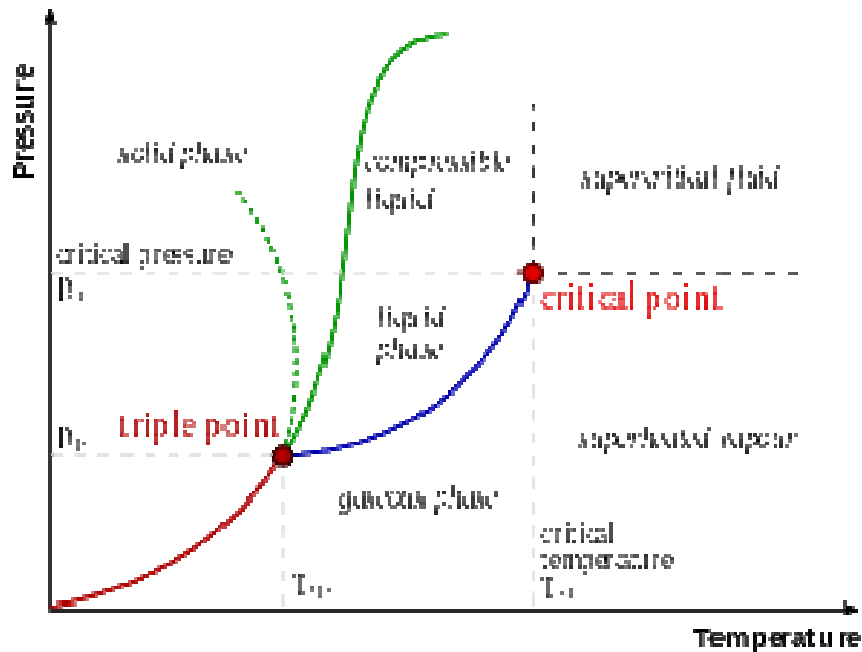
де величина μ має розмірність енергії в розрахунку на одну частинку й називається хімічним потенціалом речовини. Звідси витікає також термодинамічні рівності й для інших потенціалів:

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

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

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

Різні фази речовини можуть співіснувати, при цьому система як ціле може знаходитися в стані рівноваги.



Ясно, що в цьому випадку фази речовини розділені границями. Розглянемо умови, за яких можуть співіснувати дві різні фази речовини як системи багатьох частинок. Як уже згадувалось, ці дві фази повинні мати границі. Для стійкості їх границь необхідно, щоб виконувались наступні умови:

1. Рівність температур у співіснуючих фазах,

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

що є необхідною умовою будь-якого рівноважного (не стаціонарного!) стану;

2. Рівність тисків в обох фазах,

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

що є умовою рівноваги границь фаз;

3. Рівність хімічних потенціалів обох фаз,

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

Остання рівність є наслідком збереження повного числа частинок N у системі й не настільки очевидна, як дві перші рівності. Вона може бути отримана із загальних термодинамічних співвідношень для системи під розглядом. Справді, як відомо з термодинаміки, термодинамічний потенціал Φ , що є адитивною величиною,

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

У стані рівноваги має досягати мінімуму. Загальне число частинок у системі N дорівнює сумі числа частинок у кожній фазі речовини N_1 і N_2 ,

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

і зберігається (інакше система завідомо не знаходилась у стані рівноваги). Одною із необхідних умов мінімуму термодинамічного потенціалу є рівність нулю похідної від нього за числом частинок N_1 (або N_2):

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

Останнє рівняння у відповідності з (1.4), (1.5) може бути записано у вигляді:

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

або, з урахуванням тієї обставини, що

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

із (1.6) маємо:

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

Для кожної із фаз, що знаходяться у рівновазі одна з одною, справедливий другий початок термодинаміки:

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

Із цих рівностей маємо:

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

Підставляючи ці співвідношення до (1.7), з урахуванням рівності температур в сусідніх фазах приходимо до виразу (1.3).

Відмітимо при цьому наступну обставину. Перехід від однієї фази до іншої може відбуватися або скачкоподібно, або у попередній фазі повинні з'являтися зародки нової фази. Саме в цьому випадку ми маємо справу зі співіснуванням фаз, про що згадувалось раніше. Такий перехід відбувається

не при будь-яких значеннях термодинамічних величин, таких як температура й тиск, наприклад. Із (1.3) видно, що умова співіснування фаз

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

установлює деякий зв'язок між температурою й тиском, яку можна графічно зобразити кривою



Цю криву називають кривою співіснування фаз, а точку типу С на ній – критичною точкою.

Типи фазових переходів

Слід ще раз підкреслити, що фазові переходи будемо розглядати як перехід від одної рівноважної фази до іншої. Це робить можливим опис фазових перетворень у рамках термодинамічних уявлень. Ключовими поняттями в термодинаміці, як уже зазначалося, є поняття термодинамічних потенціалів, що мають мінімум у стані термодинамічної рівноваги.

Історично склалося так, що при описі фазових переходів найбільш часто використовувалися такі термодинамічні величини як температура й тиск. Із цієї причини при вивченні фазових перетворень частіше за все

використовується термодинамічний потенціал Φ (його ще називають вільною енергією Гіббса), для якого тиск і температура є природними змінними:

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

де E - енергія, S - ентропія і V - об'єм системи, причому

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

Із вимог термодинамічної стійкості системи виникає вимога неперервності термодинамічних потенціалів, наприклад, із вимоги позитивності теплоємності

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

витає неперервність енергії та вільної енергії Φ . Тому в точці фазового переходу зміна термодинамічного потенціалу повинна бути малою. Реалізація малої зміни термодинамічного потенціалу може бути досягнута двома шляхами:

1. Поява «нескінченно малої» кількості нової фази з кінцевою відмінністю її властивостей від властивостей старої фази.
2. Виникнення одночасно по всьому об'єму «нескінченно малої» зміни властивостей, відповідної новій фазі.

У першому випадку відбувається розшарування на фази. Такий перехід називають переходом першого роду, оскільки він супроводжується скачком деяких перших похідних від відповідного термодинамічного потенціалу, наприклад, ентропії S . При виникненні нової фази виникають границі між фазами, і, як наслідок, поверхневої енергії. Із цієї причини зародки малого об'єму енергетично не вигідні, а досить великі зародки можуть виникати тільки завдяки флуктуаціям. Ймовірність же появи таких зародків сильно залежить від термодинамічних параметрів системи, наприклад, температури. Тому при фазових переходах першого роду можлива така ситуація, коли параметри системи перевищують критичні значення, характерні для цього фазового переходу, а зародків нової фази ще немає, аж до певних значень

характеристик системи. Прикладами таких фазових переходів є розшарування на фази: пара – рідина, рідина – тверде тіло, зокрема, кипіння та плавлення, а також надпровідний перехід у магнітному полі.



У другому випадку поява нових властивостей не пов'язана з поверхневою енергією і тому виключає перегрів чи переохолодження. Такі фазові переходи викликають особливу цікавість. Вони називаються фазовими переходами другого роду, оскільки в точці фазового переходу деякі другі похідні термодинамічного потенціалу зазвичай мають особливість, наприклад, теплоємність C_V . Оскільки «скачкоподібна» зміна властивостей макроскопічного об'єму неможлива, поблизу точки переходу повинні флуктуаційно виникати все більші області нової фази, щоби відразу після переходу новий стан міг охопити весь об'єм. А це означає, що при наближенні до точки фазового переходу другого роду прямує до нескінченності радіус кореляції флуктуацій. Такі переходи супроводжуються змінами симетрії стану. Саме в такому випадку до набору параметрів, які характеризуються початковий стан, доводиться додавати нові параметри, що є характеристиками нового рівноважного стану системи (чи, навпаки, виключати «зайві» із набору характеристик системи). Прикладами таких переходів є структурні перебудови в кристалах за певної температури; переходи порядок – безлад у сплавах; переходи парамагнетик – феромагнетик чи антиферомагнетик – парамагнетик у спінових системах і феромагнітних металах і сплавах; сегнетоелектрика, поява надплинності й надпровідності і т.д.

Як легко бачити, в обох випадках поблизу точки фазового переходу флуктуації термодинамічних параметрів відіграють надзвичайно важливу роль.

Для кожного фазового переходу існує поняття **параметра порядку**, чие ненульове значення в упорядкованій фазі й порушує її симетрію. Так, у феромагнетика параметром порядку є середня намагніченість. Граничну температуру, за якої спонтанно порушується симетрія і в якій параметр порядку обертається на нуль, називають критичною температурою T_C . Для феромагнетиків таку температуру, як ми знаємо вже, прийнято називати температурою Кюрі Θ .