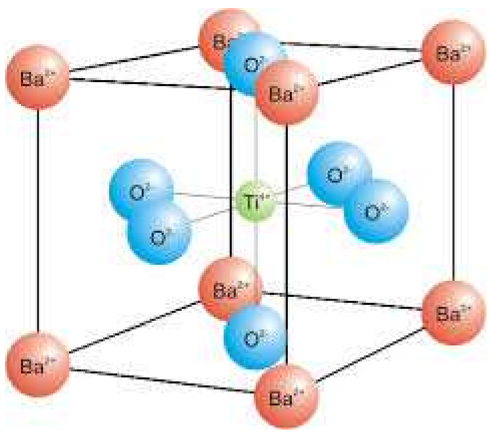
Лекція 3

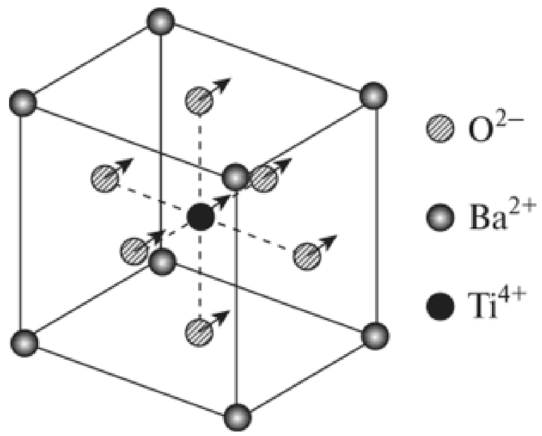
Фазові переходи другого роду. Визначення.

Фазовий перехід між фазами різної симетрії (кристал – рідина, різні кристалічні модифікації) не може відбуватися неперервним чином, подібно до того, як це можливо для рідини й газу. У кожному стані тіло має або одну, або іншу симетрію, так що завжди можна вказати, до яких із обох фаз цей стан відноситься

Перехід між різними кристалічними модифікаціями відбувається зазвичай шляхом фазового перетворення, за якого відбувається скачкоподібна перебудова кристалічної ґратки, і стан тіла відчуває скачок. Однак поряд із такими скачкоподібними переходами можливий і інший тип переходів, пов'язаних зі зміною симетрії.

Для прояснення природи таких переходів звернемося до наступного прикладу. За високих температур кристал $BaTiO_3$ має кубічну гратку з наступною коміркою: атоми Ba у вершинах кубу, атоми O в центрах граней і атоми Ti в центрах комірки.





При зниженні температури, за деякого її значення, атоми Ti й O починають зміщуватися в напрямку одного з ребер кубу. Ясно, як тільки це зміщення починається, симетрія ґратки відразу змінюється, перетворюючись із кубічної на тетрагональну.

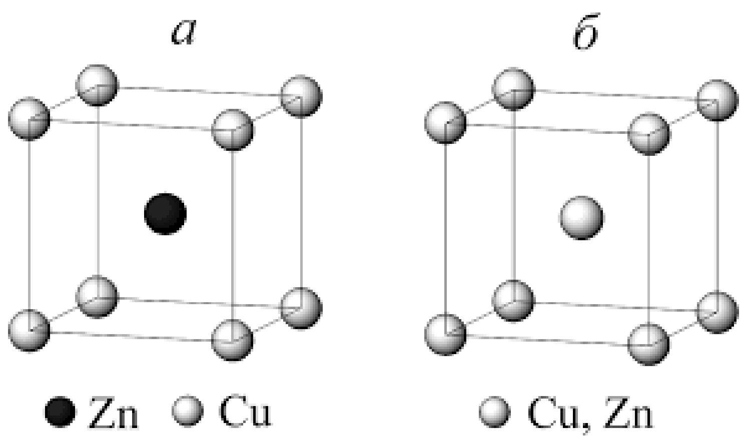
Цей приклад характерний тим, що жодного скачка в зміні тіла не відбувається. Розташування атомів у кристалічній ґратці змінюється неперервним чином. Однак уже скільки завгодно мале зміщення атомів від їх первинного розташування достатнє для того, аби симетрія ґратки відразу змінилась. Здійснюваний таким чином перехід від одної кристалічної модифікації до іншої називається **фазовим переходом другого роду** на відміну від уже звичних фазових перетворень, які називаються фазовими переходами першого роду. Фазові переходи другого роду часто називають точками Кюрі (хоча частіше такий термін, як ми пам'ятаємо, застосовується в магнетиках по відношенню до зміни магнітної структури речовини).

Таким чином, фазовий перехід другого роду є неперервним у тому сенсі, що стан тіла змінюється неперервним чином. Підкреслимо, однак, що симетрія в точці переходу змінюється, ясно, стрибком, і кожного моменту можна сказати, до якої із двох фаз відноситься тіло. Але в той час, як у точці фазового переходу першого роду в рівновазі знаходяться тіла в двох станах, у точці переходу другого роду стани обох фаз співпадають.

Поряд із випадками, в яких зміна симетрії тіла відбувається посередництвом зміщення структурних одиниць, зміна симетрії при фазовому переході другого роду може бути пов'язана зі зміною впорядкованості кристалу. Поняття про впорядкованість з'являється, якщо число вузлів ґратки, в яких можуть знаходитися атоми даного типу, перевищує число цих атомів. Будемо називати місця, на яких знаходяться атоми даного роду в цілком упорядкованому кристалі «своїми», на противагу «чужим», на які частково переходять атоми при розупорядкуванні кристалу. У багатьох випадках виявляється, що свої й чужі вузли геометрично абсолютно подібні й відрізняються лиш тим, що **різні ймовірності знаходження атомів даного роду в вузлах**. Якщо ж за якихось обставин ці ймовірності знаходження в чужих і своїх місцях зрівняються (при цьому вони, звичайно, не будуть дорівнювати одиниці), то всі ці вузли стануть еквівалентними, а отже з'являться нові елементи симетрії, тобто, підвищується симетрія ґратки. Такий кристал зазвичай називають невпорядкованим.

Пояснимо сказане на прикладі. Цілком впорядкований кристал $CuZn$ має кубічну ґратку з атомами Cu, розташованими, скажімо, у вершинах, і атомами

Zn - в центрах кубічних комірок (**Рис**). При розупорядкуванні (при підвищенні температури) атоми Cu и Zn міняються місцями, тобто, для всіх вузлів з'являються відмінні від нуля ймовірності знаходження атомів обох сортів. До тих пір, поки ймовірності знаходження атомів Cu і Zn у вершинах і центрах комірки не одинакові, (не цілком упорядкований кристал), ці вузли залишаються нееквівалентними, і симетрія ґратки лишається незмінною. Але як тільки ці ймовірності зрівнюються, всі вузли стають еквівалентними, і симетрія атомів кристалу підвищується – з'являється новий трансляційний період (із вершини в центр комірки), і кристал здобуває об'ємноцентровану кубічну ґратку.



Ми говорили лиш про переходи між різними кристалічними модифікаціями. Але фазові переходи другого роду не обов'язково повинні бути пов'язані зі зміною симетрії саме розташованих у ґратці атомів. Шляхом переходу другого роду може здійснюватись також взаємне перетворення двох фаз, що відрізняються якою-небудь іншою властивістю симетрії. Такими є точки Кюрі феромагнетика чи антиферомагнетика: у цьому випадку ми маємо справу зі зміною симетрії розташування елементарних магнітних моментів у тілі. Фазовими переходами другого роду є також перехід металу у надпровідний стан (за відсутності зовнішнього магнітного поля) і перехід рідкого гелію до надплинного стану. В обох випадках стан тіла міняється неперервним чином, але в точці переходу тіло набуває абсолютно нових властивостей.

Таким чином, зміна симетрії тіла при фазовому переході другого роду володіє вельми суттєвою властивістю: симетрія одної із фаз є більш високою, а симетрія другої фази – більш низькою по відношенню одна до одної. Прийнято називати більш високою симетрією таку, що включає в себе всі елементи (повороти, віддзеркалення й трансляційні періоди) другої, більш низької фази і зверх того, ще які-небудь додаткові елементи. Підкреслимо, що за фазового переходу першого роду зміна симетрії не підлягає подібним обмеженням, і симетрії обох фаз можуть не мати нічого спільного між собою.

У величезній більшості всіх відомих випадків фазового переходу другого роду більш симетрична фаза відповідає більш високим температурам, а менш симетрична – більш низьким. Зокрема, перехід другого роду з упорядкованого стану до неупорядкованого стану відбувається завжди з підвищенням температури. Це правило, однак, не є термодинамічним законом, і тому допускає винятки. Таким винятком, наприклад, є нижня точка Кюрі сегнетової солі (тетрагідрат подвійної натрієво-калієвої солі винної кислоти $KNaC_4H_4O_6 \times 4H_2O$ (*тартрат натрію-калію*); названа по імені французського аптекаря П’єра Сен’єта), нижче за яку кристал відноситься до ромбічної, а вище – до моноклинної системи. На її прикладі було вперше знайдене явище спонтанної поляризації (сегнетоелектрики).

Для стислості зазвичай умовно називають більш симетричну фазу просто симетричною, а менш симетричну – несиметричною.

Для кількісної характеристики зміни структури тіла при проходженні через точку фазового переходу можна ввести величину η (яку будемо називати параметром порядку), визначену таким чином, щоби вона набувала відмінні від нуля (додатні чи від’ємні) значення в несиметричній фазі і дорівнювала нулю симетричній фазі. Так, для переходів, пов’язаних зі зміщенням атомів від їх положень в симетричній фазі, під η можна розуміти величину цього зміщення. Для переходів, пов’язаних зі зміною впорядкованості кристала (наприклад, у наведеному вище розгляді сплаву $CuZn$), параметр η може бути визначений як

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

де w_{Cu} і w_{Zn} - ймовірності знаходження в якому-небудь вузлі атома Cu чи Zn. Для магнітних переходів під η можна розуміти макроскопічний магнітний момент (віднесений до одиниці об'єму) феромагнетика чи магнітний момент підґратки – у випадку антиферомагнетика.

Підкреслимо ще раз, що симетрія тіла змінюється (підвищується) лиш у той момент, коли η обертається на нуль. Будь-яке, як завгодно мале, але відмінне від нуля значення параметра порядку призводить уже до зниження симетрії. При проходженні через точку фазового переходу другого роду обертання η в нуль відбувається неперервним чином, без скачка.

Відсутність скачка стану в точці фазового переходу другого роду приводить до того, що термодинамічні функції стану тіла (його ентропія, енергія, об'єм і т.п.) залишаються неперервними при проходженні точки переходу. Тому фазовий перехід другого роду, на відміну від фазового переходу першого роду, не супроводжується виділенням або поглинанням теплоти. Однак, похідні від указаних термодинамічних величин (тобто, теплоємність, коефіцієнт теплового розширення, стисливість і т.п.) відчувають скачок у точці фазового переходу другого роду.

Слід мати на увазі, що з математичної точки зору точка фазового переходу другого роду є деякою особливою точкою його термодинамічних величин, зокрема, термодинамічного потенціалу Φ. Для того, щоб прояснити дану обставину, нагадаємо попередньо, що точка фазового переходу першого роду не є особливістю. Це є точка, в якій потенціали двох фаз дорівнюють один одному

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

причому кожна із функцій $\Phi_1(P,T)$, $\Phi_2(P,T)$ з обох боків точки переходу відповідають деякому рівноважному (хоч, можливо, й метастабільному) стану. При фазовому ж переході другого роду термодинамічний потенціал кожної з фаз, якщо його формально розглядати по другий бік точки переходу, узагалі не відповідає якому б то не було мінімуму $\Phi(P,T)$).

Із останньою обставиною пов’язана неможливість перегріву чи переохолодження при фазових переходах другого роду, що можливо при фазових переходах першого роду. Кожна із фаз у цьому випадку не може існувати по другий бік від точки фазового переходу (відволікаючись, звичайно, від часу встановлення рівноваги).

Скачок теплоємності. Теорія фазових переходів другого роду Ландау.

Кількісна теорія Ландау фазових перетворень другого роду виходить із розгляду термодинамічних величин тіла за заданих відхилень від симетричного стану (тобто, за заданих значень параметра порядку η). Так, термодинамічний потенціал представляється як функція від P,T й η. При цьому треба, звичайно, мати на увазі, що у функції $\Phi(P,T,\eta)$ змінна η в деякому сенсі не рівноправна зі змінними P,T. Тоді як тиск і температура (керуючі параметри) можуть задаватися довільно, значення параметра η, який реально формується, само по собі повинне визначатися із умови рівноваги, тобто, із умови мінімальності термодинамічного потенціалу $\Phi(P,T,\eta)$ при заданих P,T.

Неперервність зміни стану при фазовому перетворенні другого роду математично виражається в тому, що поблизу від точки переходу величина η приймає скільки завгодно малі значення. Вивчаючи окіл точки переходу, розкладемо $\Phi(P,T,\eta)$ за степенями η:

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

де коефіцієнти $\alpha, A, B, C, \ldots$ є функціями від P,T.

Можна показати, що в разі, коли стани відрізняються своєю симетрією (що нами й припускається), то член першого порядку в наведеному вище розкладенні повинен тотожно обертатися на нуль, $\alpha \equiv 0$ (похідна по η повинна дорівнювати нулю по обидва боки переходу!). Що ж стосується коефіцієнту

$A(P,T)$ у члені другого порядку цього розкладення, то легко бачити, що він повинен обертатися на нуль у самій точці переходу. Справді, в симетричній фазі мінімуму Φ повинне відповідати значення $\eta = 0$, причому $A > 0$. Навпаки, по другий бік точки переходу, в несиметричній фазі, стійкому стану (тобто, мінімуму Φ) повинні відповідати відмінні від нуля значення η, що можливо лише при $A < 0$. Будучи додатною по одну сторону й від'ємною по другу сторону точки переходу, величина $A(P,T)$ повинна обертатися на нуль у самій точці фазового переходу.

Але для того, щоб сама точка переходу була стійким станом, тобто, щоб і в ній Φ як функція від η мала мінімум (при $\eta = 0$), необхідно, щоб у цій точці обертався на нуль і член третього порядку, а член четвертого порядку був додатнім. Таким чином, повинно бути:

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

Будучи позитивним у самій точці переходу, коефіцієнт B, очевидно, позитивний і в самому її околі.

Далі два випадки. Член третього порядку може виявитись тотожно рівним нулю в силу властивостей симетрії тіла, $C(P,T) \equiv 0$. Тоді для точки переходу залишається одна умова - $A_C(P,T) = 0$. Вона визначає P і T як функцію один одного. Таким чином, в площині P і T існує ціла лінія точок фазового переходу другого роду.

Якщо ж $C(P,T)$ не дорівнює нулю тотожно, то точки переходу визначаються із двох рівнянь:

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

У цьому випадку, як виявляється, точки неперервного фазового переходу можуть бути лиш ізольованими точками.

Найбільш цікавим є випадок, коли існує ціла лінія точок неперервних фазових перетворень, і в подальшому будемо мати на увазі під фазовим переходом другого роду тільки такі випадки. Сюди відносяться, зокрема, переходи, пов’язані з появою чи зникненням магнітної структури. Ця обставина є наслідком симетрії по відношенню до зміни знаку часу. Термодинамічний потенціал тіла не може змінитися при такому перетворенні, але магнітний момент (що відіграє тут роль параметра порядку), змінює знак. Ясно тому, що в таких випадках розклад Φ за η не містить взагалі членів непарного порядку.

Таким чином, будемо вважати, що $C(P,T)\equiv 0$, так що розкладення термодинамічного потенціалу має вигляд:

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

Тут $B>0$, а коефіцієнт $A>0$ в симетричній фазі й $A<0$ в несимметричній фазі; точка переходу визначається рівнянням

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

У теорії, що викладається, припускається також, що функція $A(P,T)$ не має особливості в точці переходу, так що поблизу неї вона може бути розкладена в ряд по цілим степеням відстані до цієї точки на шкалі температур

$$A(P,T)=a(P)(T-T_C),$$

де $T_C(P)$ - температура переходу. Коефіцієнт же $B(P,T)$ можна замінити на

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

Таким чином, розкладення термодинамічного потенціалу приймає вигляд:

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

причому $B(P)>0$.

Залежність параметра порядку від температури поблизу точки переходу в несиметричній фазі визначається із умови мінімуму Φ як функції η. Прирівнюючи нулю похідну $\dfrac{\partial\Phi}{\partial\eta}$, отримаємо

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

(корінь же $\eta = 0$ при $A < 0$ відповідає не мінімуму, а максимуму потенціалу Φ). Зазначимо, що розташування двох фаз по температурній шкалі залежить від знаку a: при $a > 0$ несиметричній фазі відповідають температури $T < T_C$, а при $a < 0$ - температури $T > T_C$. У подальшому ми для визначеності будемо вважати, що симетричній фазі відповідають температури $T > T_C$, як це й буває в переважній більшості випадків, хоча й не є термодинамічним законом, як уже говорилося вище.

У знехтуванні вищими степенями η знаходимо для ентропії

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

(член з похідною від η по температурі випадає із-за того, що $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$). У симетричній фазі $\eta = 0$ и $S = S_0$, у несиметричній же

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

У самій точці переходу цей вираз зводиться до S_0, так що ентропія залишається, як і слід було чекати, неперервною.

Знайдемо, насамкінець, теплоємність $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ обох фаз у точці переходу. Для несиметричної фази маємо

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

Для симетричної ж фази $S = S_0$, і тому $C_P = C_{P0}$. Таким чином, у точці фазового переходу другого роду теплоємність відчуває скачок. Оскільки $B(P) > 0$, то в точці переходу

$$C_P > C_{P0},$$

тобто, теплоємність зростає при переході від симетричної фази до несиметричної (незалежно від їх розташування на температурній шкалі).

Поряд із C_P відчувають скачки й інші величини: теплоємність C_V, коефіцієнт теплового розширення, стисливість тощо. Неважко виразити скачки цих величин один через одного. Виходимо з того, що об'єм та ентропія в точці фазового переходу неперервні:

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

Продиференціюємо ці рівності по температурі уздовж кривої точок переходу, тобто, вважаючи тиск функцією температури,

$$P = P(T).$$

Це означає, що похідна по температурі від якої-небудь функції D повинна обчислюватися наступним чином:

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

У результаті прийдемо до наступних виразів:

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

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

Ураховуючи, що

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

останню з двох попередніх рівностей можна переписати у вигляді:

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

Здобуті дві рівності пов’язують скачки в точці фазового переходу другого роду теплоємності C_P, стисливості й коефіцієнта теплового розширення.

Диференціюючи уздовж кривої переходу $\Delta P = 0,\ \Delta S = 0,$ (тиск не змінюється при переході), але обираючи за незалежні змінні температуру й об’єм, отримаємо:

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

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

Зазначимо, що

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

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

так що скачки теплоємності й стисливості мають однаковий знак. З огляду на сказане вище про скачок теплоємності звідси витікає, що стисливість скачком падає при переході від несиметричної до симетричної фази.