ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Т.А. Белькова, студент гр. 17390, Е.П. Теслева, к.ф.-м.н., доц.
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

В теоретическом плане полиморфное превращение, как частный случай фазового перехода, является весьма сложной и далеко еще не решенной проблемой. Здесь трудно ожидать единой теории. В настоящее время сформировались два основных подхода: статический и динамический [1]. Первый подход (пп.1-3) посвящен равновесным, или статическим, свойствам – поведению скорости звука в низкочастотном пределе, второй (пп.4,5) – динамическим свойствам – дисперсии скорости и поглощению звука.

1. Обобщенные уравнения Пиппарда. Хорошо известное уравнение Клаузиуса – Клапейрона является соотношением между наклоном dp/dT кривой фазового перехода первого рода и связанными с переходом скачками энтропии и объема. Для переходов второго рода (разрыв вторых производных от свободной энергии) соотношения между наклоном линии перехода и конечным приращением теплоемкости при постоянном давлении C_p, изобарическим коэффициентом объемного теплового расширения α и изотермической сжимаемостью $\chi_т$ определяются уравнениями Эренфеста. Вблизи перехода λ-типа эти термодинамические величины изменяются исключительно быстро, но не испытывают простого разрыва, поэтому уравнения Эренфеста неприменимы. Два новых уравнения, связывающих подобные “аномальные” величины вблизи λ-перехода, были впервые предложены Пиппардом. В точной форме, полученной Букингемом и Фербенком, уравнения Пиппарда имеют вид

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_\lambda V_\alpha + \left(\frac{dS}{dT}\right)_t, \quad \alpha = \left(\frac{dp}{dT}\right)_\lambda \chi_T + \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_t, \tag{1}$$

где $(dS/dT)_t$ и $(1/V)(dV/dT)_t$ – медленно изменяющиеся величины, которые можно принять за постоянные.

2. Сжимаемая модель Изинга. Ренард и Гарланд [1] рассмотрели статические упругие свойства двумерного ферромагнетика Изинга, в котором спины локализованы в тяжелых частицах, образующих сжимаемую решетку. Поскольку для двумерной задачи Изинга существует аналитическое решение, оказалось возможным получить явные выражения для конфигурационного вклада в три независимые упругие константы квадратной решетки. Основная черта рассмотренной модели – слабая связь между решеточной и спиновой системами. Благодаря такому предположению свободная энергия может быть представлена в виде суммы двух независимых вкладов, один из которых отвечает полностью разупорядоченной решетке, а другой, так называемый изинговский вклад – упорядочению системы спинов. Поведение разупорядоченной решетки предполагается таким же, как в любом нормальном кристалле – оно должно полностью описываться квазигармоническими теориями. Что касается изинговского вклада в упругие постоянные, то оказалось, что зависимость модуля одностороннего сжатия c_{11} от температуры при постоянной площади в основном определяется членом, пропорциональным конфигурационной теплоемкости. Наоборот, в модуле сдвига c_{44} имеется спиновый вклад, пропорциональный изинговской внутренней энергии. Другой модуль сдвига C' является более сложной функцией температуры. Однако между двумя модулями сдвига c_{44} и C' имеется близкая аналогия – их температурная зависимость одинаково характеризуется точкой перегиба с бесконечной производной при $T = T_c$.

Хотя аналитическое решение трехмерной задачи Изинга пока не найдено, но выражения для упругих постоянных в случаях кубической и квадратной решеток должны быть очень близки по форме. Тогда поведение упругих постоянных простой кубической решетки Изинга при постоянном объеме можно представить формулами

$$\frac{1}{\chi_T} \equiv c_{11}^T - \frac{4}{3}C' = \frac{1}{\chi_{T,нр}} - \frac{\nu T}{J^2}\frac{C_I(0,H)}{N}\left(\frac{dJ}{d\nu}\right)^2 + \frac{\nu}{J}\frac{U_I(0,H)}{N}\frac{d^2J}{d\nu^2}, \tag{2}$$

$$C' = C'_{HP} - mG(0,H) - \frac{nU_I(0,H)}{NJ}, \tag{3}$$

$$C_{44} = c_{44,HP} - \frac{lU_I(0,H)}{NJ}. \tag{4}$$

Здесь C_I (0,H)/N и U_I(0,H)/N – отнесенные к одному спину конфигурационная теплоемкость и изинговская внутренняя энергия как функции H = J/kT; J – энергия взаимодействия между спинами ближайших соседей; G(0,H) – трехмерный аналог некоторой функции, определенной для квадратной решетки; ν - объем элементарной ячейки. Изотермический характер обратной сжимаемости $1/\chi_T$ и модуля всестороннего сжатия c_{11}^T отмечен индексом T; модули сдвига c_{44} и C' одинаковы для изотермического и адиабатического процессов. Индекс “нр” означает вклад, связанный с неупорядоченной решеткой, коэффициенты m, n и l - температурно-независимые величины.

В качестве главного недостатка модели следует отметить, что она не учитывает флуктуаций деформации внутри решетки. Считается, что все элементарные ячейки характеризуются идентичными наборами зависящих от общей деформации параметров решетки, тогда как в действительности вблизи критической точки упорядочения параметры решетки будут флуктуировать.

3. Результаты статической скейлинг–теории. Скейлингом называют метод получения соотношений между особенностями различных величин в точке перехода из соображения подобия (масштабной инвариантности). В общей теории равновесных критических явлений особое внимание уделяется значениям различных критических индексов. Рассмотренные до сих пор соотношения подобия включали “упругие” свойства только в случае перехода жидкость – пар. В этом случае изотермическая сжимаемость χ_T имеет такую же сильную особенность, как C_P, тогда как адиабатическая сжимаемость χ_s расходится как C_V, т.е. имеет слабую сингулярность. Отсюда следует, что $u \sim |T - T_c|^{\alpha/2}$ для $\rho=\rho_c$, $T>T_c$, $u \sim |T - T_c|^{\alpha'/2}$ вдоль кривой сосуществования, $T<T_c$, где α и α' очень близки к нулю (≈0,1 – 0,2)

Таким образом, скорость звука при нулевой частоте должна обращаться в нуль в критической точке жидкость – пар.

4. Теория Ландау. Разработанная в 1937 г. теория Ландау [2] в настоящее время является наиболее общей и полной термодинамической теорией фазовых переходов второго рода (переходов порядок-беспорядок). Она позволяет количественно описать изменения свойств вещества в окрестности фазового перехода за исключением только узкого интервала вблизи точки перехода и относится к фазовым переходам с изменением симметрии в пределах одного (только кристаллического или только жидкого) состояния вещества.

Согласно трактовке Ландау, выше точки перехода $\left(T - T_c\right)$ система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода $\left(T - T_c\right)$. Симметрия появляется и исчезает скачком, однако величина, характеризующая нарушение симметрии (параметр порядка η), может меняться непрерывно. При переходе от упорядоченной фазы к неупорядоченной параметр порядка η меняется от 1 до 0 (рис. 1).

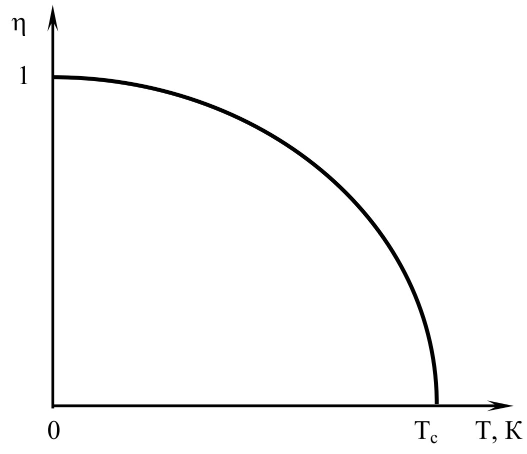

Рис. 1. Зависимость параметра порядка от температуры

Фазовые переходы, связанные с появлением в системе упорядочения, происходят в различных физических системах: упорядочение расположения атомов двух сортов в кристаллической решетке бинарного сплава; упорядочение расположения элементарных магнитных моментов в ферро- и антиферромагнетиках; упорядочение дипольных моментов в узлах решетки (сегнето- и антисегнетоэлектрики); упорядочение ориентации молекул в молекулярных кристаллах; упорядочение состояний электронов в сверхпроводниках и атомов гелия в случае сверхтекучести и др.

Появление упорядочения хотя и вызывается взаимодействием частиц, но не связано с конкретным видом взаимодействия, а имеет для разных объектов общую природу, определяемую статистическими свойствами многих частиц. Специфика данной системы – характер сил взаимодействия между составляющими ее частицами

– определяет значение температуры фазового перехода, T_c в то время как поведение различных термодинамических и кинетических величин вблизи точки перехода является общим свойством всех систем многих частиц.

Согласно подходу, восходящему к Гиббсу и Ван-дер-Ваальсу и систематически развитому Д. Ландау переходы второго рода рассматриваются на основе разложения термодинамического потенциала системы в ряд по параметру порядка η:

$$\Phi(T,\eta)=\Phi_0(T)+\Phi\eta+B\eta^2+C\eta^3+D\eta^4+E\eta^5+\ldots\ , \qquad (5)$$

где $\Phi_0(T)$ – не зависящая от η часть свободной энергии, а коэффициенты A, B… могут зависеть от температуры (давление для простоты полагаем неизменным). Выражение (5) можно существенно упростить. Из условия термодинамического равновесия (минимум свободной энергии, $\delta\Phi/\delta\eta = 0$) коэффициент при первой степени η равен нулю (A=0), так как в упорядоченной фазе $\eta = 0$. В большинстве случаев неупорядоченная фаза является центросимметричной, вследствие чего функция Φ(η) в окрестности $\eta = 0$ должна быть симметрична относительно оси ординат. Поэтому все коэффициенты при нечетных степенях η обращаются в нуль: C=0, E=0,…

$$\Phi(T,\eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6 + \ldots\ , \qquad (6)$$

где коэффициенты $1/2, 1/4, 1/6$ при параметрах α, β, γ вводятся для последующего упрощения формул после дифференцирования этого выражения.

Характер фазового перехода (переход первого или второго рода) определяется знаком коэффициента при η^4. В случае β>0 имеем фазовый переход второго рода, причем учет коэффициента при η^6 и более высоких степенях параметра порядка становится ненужным, поскольку устойчивость системы уже обеспечена условием β>0. Таким образом, для термодинамического описания фазового перехода второго рода в случае центросимметричной неупорядоченной фазы разложение Φ(T, η) по параметру порядка имеет вид

$$\Phi(T,\eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4\ , \qquad (7)$$

где $\alpha=\alpha_0\left(T-T_c\right)$ и $\beta>0$. Конкретный вид (7) зависит от физического смысла η. В рамках этой теории для восприимчивостей получается закон Кюри $\chi\approx\left|T-T_C\right|^{-1}$, спонтанное намагничение M или спонтанная электрическая поляризация P при $\left(T>T_C\right)$ изменяется по закону $M\approx\left(T-T_C\right)^{-1/2}, P\approx\left(T-T_C\right)^{-1/2}$ и т.д. Вместе с тем в теории Ландау в общем не находит объяснения аномальный температурный ход теплоемкости и других величин при $T\to T_C$. В непосредственной близости к T_C эксперименты дают для χ, M и P другие показатели степени, неравные 1 и 1/2. Ограничения теории Ландау связаны с пренебрежением флуктуациями, которые сильно развиты в окрестности фазового перехода.

5. Флуктуационные теории. Большое количество теорий, касающихся распространению звуковых волн вблизи критических точек или кооперативных фазовых переходов, основывается на учете больших флуктуаций в таких системах. Согласно флуктуационно-диссипационной теореме, линейный отклик системы на внешнее возмущение может быть выражен через внутренние флуктуации, происходящие в той же системе, когда она находится в тепловом равновесии. В случае ультразвуковых исследований наиболее интересной динамической величиной является затухание α или тесно связанный с ним коэффициент диссипации звуковых волн D_s

Теоретические исследования разнообразных динамических свойств вблизи фазовых переходов развиваются очень активно, и состояние теории быстро изменяется.

Литература.

1. Физическая акустика. Принципы и методы / Под ред. У. Мэзона и Р. Терстона. – М.: Мир, 1974. – Т.7. –430с.
2. Parsonage N.G., Staveley L.A.K. Disorder in Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1978. 482 p.