

01;05.3

Микроскопическая модель фазовых переходов

© В.А. Степанов

ГНЦ РФ — Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,
Обнинск
E-mail: stepanov@ippe.obninsk.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2005 г.

Предложена микроскопическая модель фазовых переходов в решетке взаимодействующих узлов, в которой каждый узел является статистической системой с внутренней структурой. Основным параметр модели — конфигурационная энтропия, которая связана с числом микроскопических состояний в узле. В модели реализуются последовательное описание фазовых переходов 1-го и 2-го рода и анализ их отличия на микроскопическом уровне. В приближении среднего поля построены диаграммы фазовых равновесий в зависимости от температуры и давления.

Достоинством микроскопических моделей фазовых переходов является возможность получать явный вид зависимости неравновесного термодинамического потенциала от параметра порядка $F(\eta)$, который можно использовать для анализа связи микроскопических параметров систем с характером фазовых переходов. Наиболее изученной является модель Изинга, в которой на каждом из N узлов в решетке реализуются состояния $\mu = \pm 1/2$, соответствующие значениям магнитного (электрического) дипольного момента. В такой решетке узлов с понижением температуры происходит фазовый переход 2-го рода в дипольно-упорядоченное состояние. В различных модификациях модели Изинга дипольные состояния в узлах принимают значения $\mu = 0, \pm 1$, а энергия решетки записывается как:

$$E_N = -J \sum_{i,j} \mu_i \mu_j + \sum_i f(\mu_i), \quad (1)$$

где J — энергия взаимодействия, а второй член является положительно определенной квадратичной формой μ_i и связан со спектром энергетических состояний на узлах [1–4]. В отличие от простой модели

Изинга модели типа (1) позволяют получать как однофазные, так и двухфазные области на фазовых диаграммах. Такие модели явились существенным шагом к построению общей микроскопической модели фазовых переходов 1-го и 2-го рода. Их анализ позволяет заключить, что если в решетке каждый из взаимодействующих узлов есть система с внутренним энергетическим спектром, то на фазовой диаграмме можно ожидать появления богатого набора фазовых состояний. Существенным недостатком моделей (1) является невозможность описания завершённых фазовых переходов как 1-го, так и 2-го рода. При низких температурах на фазовой диаграмме возникает двухфазная область с дипольно-упорядоченным и разупорядоченным состояниями [4].

Дальнейшее развитие моделей связано с предположением о внутренней структуре взаимодействующих узлов, которая определяет набор микроскопических состояний узла для каждого его μ -состояния. Действительно, в точке, например, фазового перехода 1-го рода изменение внутренней энергии системы сопровождается изменением энтропии, отражающим изменение вероятности микроскопических состояний при переходе от одной фазы к другой. Изменение числа способов, которыми реализуется связанная с фазовым переходом физическая величина, должно быть связано с изменением числа микроскопических состояний узла при переходах между его μ -состояниями. В записи энергии системы учтем изменение конфигурационной энтропии при переходах между состояниями $\mu = 0, \pm 1$ в каждом узле:

$$E_N = -J \sum_{i,j} \mu_i \mu_j - T s \sum_i |\mu_i|, \quad (2)$$

где s — разность значений конфигурационной энтропии узла в состояниях $\mu = \pm 1$ и $\mu = 0$. При этом узлом может быть как отдельный атом с меняющимся магнитным моментом, так и группа атомов с электрическим дипольным или мультипольным моментом, различные пространственные конфигурации которых соответствуют значениям μ . Смысл s раскрывается из сравнения выражений для термодинамического потенциала, вычисленных с помощью расчета статистической суммы (см., например, [5]) и микрокинетического подхода (см., например, [6]). В приближении среднего поля неравновесный потенциал для (2) запишется в виде

$$F = \frac{qJ\eta^2}{2} - \frac{1}{\beta} \ln [1 + 2 \cdot \exp(s) \cdot \text{ch}(qJ\eta\beta)], \quad (3)$$

где $\langle \mu_i \rangle = \eta$, $\beta^{-1} = T$ — температура в энергетических единицах. В микрокинетическом подходе в приближении среднего поля вид неравновесного потенциала получают из уравнения

$$\frac{1}{qJ} \frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta - \sum_{\mu} \mu \cdot p_{\mu}, \quad (4)$$

где p_{μ} — вероятность состояния μ на выделенном узле, q — число соседних узлов. Вероятности состояний на узле определяются из расчета вероятностей (частот) переходов между состояниями. Для состояний узла $\mu = 0, \pm 1$:

$$\frac{1}{qJ} \frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta - \frac{\frac{v(0,1)}{v(1,0)} - \frac{v(0,-1)}{v(-1,0)}}{1 + \frac{v(0,1)}{v(1,0)} + \frac{v(0,-1)}{v(-1,0)}}. \quad (5)$$

Набор микроскопических состояний для каждого состояния узла с тем или иным значением дипольного (мультипольного) момента μ подразумевает N_{μ} вырожденных уровней в μ -м состоянии узла. Поэтому отношения вероятностей (частот) переходов зависят как от разности энергий между состояниями μ , так и от числа уровней N_{μ} в этих состояниях:

$$\frac{v(0,1)}{v(1,0)} = \frac{N_1}{N_0} \exp(-\beta E_1), \quad \frac{v(0,-1)}{v(-1,0)} = \frac{N_1}{N_0} \exp(-\beta E_{-1}). \quad (6)$$

Значения энергии узла в состояниях $(1,0,-1)$ во внешнем среднем поле ($q\eta$): $E_1 = -qJ\eta$, $E_0 = 0$, $E_{-1} = qJ\eta$. Из (5) и (6) получим:

$$F = \frac{qJ\eta^2}{2} - \frac{1}{\beta} \ln \left[1 + 2 \cdot \frac{N_1}{N_0} \operatorname{ch}(qJ\eta\beta) \right], \quad (7)$$

что при сравнении с (3) дает $s = \ln \frac{N_1}{N_0}$.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма, рассчитанная для неравновесного потенциала (3) в координатах $T/qJ - \exp(-s)$. На диаграмме ниже линии границы устойчивости разупорядоченной фазы ($\eta = 0$) ab стабильна только фаза с $\eta \neq 0$. Выше линии acd устойчива только фаза с $\eta = 0$. Область dcb является двухфазной. В ней неравновесный потенциал имеет два симметричных минимума при $\eta \neq 0$ и минимум при $\eta = 0$. На линии ce фазовых переходов 1-го рода значения F в минимумах равны. Критическая точка c имеет координаты $(4, 1/3)$,

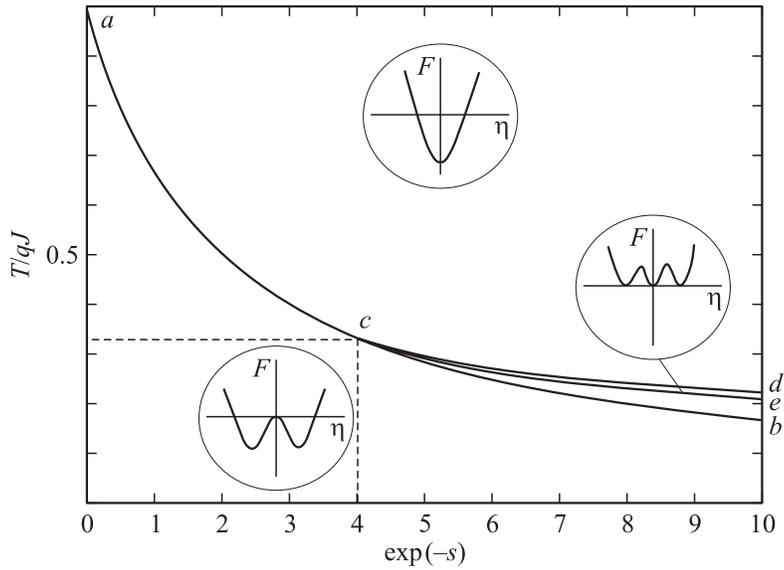


Рис. 1. Фазовая диаграмма в координатах $T/qJ - \exp(-s)$. На вставках показан вид неравновесного потенциала для различных областей.

которые находятся из условия равенства нулю 2-й и 4-й производных неравновесного потенциала при $\eta = 0$. Из диаграммы видно, что фазовые переходы 1-го рода происходят в том случае, когда отношение числа реализаций дипольно-неактивного состояния к числу конфигураций дипольно-активного состояния (энтропийный фактор $\exp(-s)$) на узлах больше 4. В противном случае происходят фазовые переходы 2-го рода. Фазовые переходы 1-го рода происходят тогда, когда изменение конфигурационной энтропии на узлах при переходах между состояниями больше $\ln 4$.

Теплота фазового перехода 1-го рода ΔH равна разности средних значений энтропийных членов для высоко- и низкосимметричной фаз в выражении (2):

$$\Delta H = -\frac{T_s}{n} (\langle |\mu| \rangle_{\eta=\eta_0} - \langle |\mu| \rangle_{\eta=0}), \quad (8)$$

где усреднение $|\mu|$ выполняется для несимметричной с $\eta = \eta_0$ и симметричной с $\eta = 0$ в точке фазового перехода, n — число атомов в

узле. Из (8) получается выражение, связывающее энтропийный фактор и теплоту перехода 1-го рода:

$$\frac{\Delta H}{T} n = r(s), \quad (9)$$

где функция

$$r(s) = \ln(\exp(-s)) \left[\frac{2\text{ch}(qJ\eta_0\beta_0)}{\exp(-s) + 2\text{ch}(qJ\eta_0\beta_0)} - \frac{2}{\exp(-s) + 2} \right]$$

рассчитывается численно. Оценка энтропийного фактора $\exp(-s)$ из (9) и известных значений $\Delta H/T$ для структурных фазовых переходов в твердых телах дает значения в интервале 4–4.5.

В том случае, когда при переходах из состояний $\mu = \pm 1$ в состояние $\mu = 0$ происходит изменение объема каждого узла на величину ΔV , при приложении внешнего давления P спектр состояний узла: $E_1 = -qJ\eta - P\Delta V$, $E_0 = 0$, $E_{-1} = qJ\eta - P\Delta V$. Соответствующее этому выражение для неравновесного потенциала из (5) и (6):

$$F = \frac{qJ\eta^2}{2} - \frac{1}{\beta} \ln[1 + 2 \cdot \exp(s + P\Delta V\beta) \cdot \text{ch}(qJ\eta\beta)]. \quad (10)$$

Фазовые диаграммы в координатах безразмерных температуры T/qJ и давления $p = P\Delta V/qJ$ для систем с различными значениями энтропийного фактора представлены на рис. 2. Диаграммы построены для положительных и отрицательных значений ΔV . Если фазовые переходы сопровождаются положительным объемным эффектом, то увеличение давления соответствует правой части с $p > 0$. Если симметричная фаза имеет меньший объем, то увеличение давления соответствует левой части диаграммы с $p < 0$. На диаграмме область выше линии acb соответствует симметричной фазе с $\eta = 0$, а ниже линии $0cb$ — низкосимметричной фазе с $\eta \neq 0$. Область $ac0$ — двухфазная. Критическая точка (c, c', c'') имеет координаты $T/qJ = 1/3$, $p = (-s - \ln 4)/3$. Для фазовых переходов 1-го рода ($\exp(-s) > 4$) с положительным объемным эффектом с увеличением давления происходит рост температуры перехода, и при достижении давления $P_c = (-s - \ln 4)T_c/\Delta V$ фазовый переход трансформируется в переход 2-го рода. Если фазовые переходы 1-го рода имеют отрицательный объемный эффект (например, лед–вода, графит–алмаз и др.), то на фазовой диаграмме отсутствует критическая

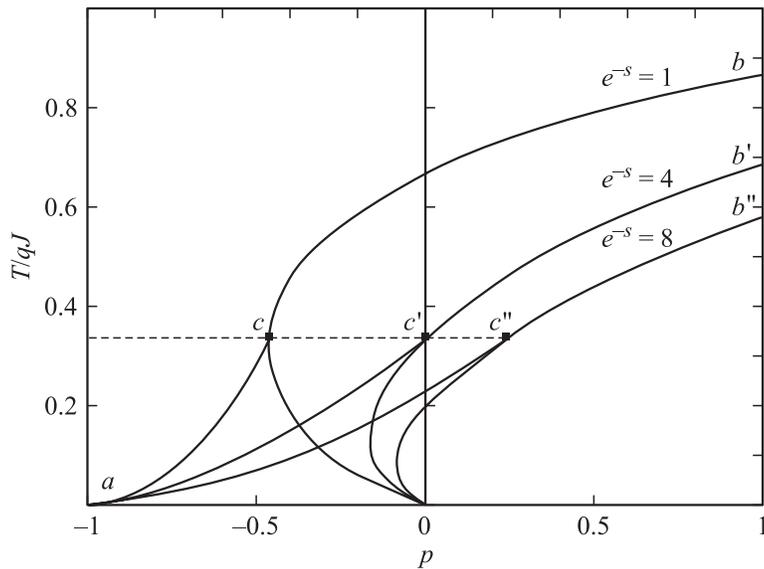


Рис. 2. Фазовые диаграммы в координатах температура T/qJ — давление $p = P\Delta V/qJ$ для систем с различным значением энтропийного фактора $\exp(-s)$.

точка и при высоких давлениях и низких температурах симметричная и низкосимметричная фазы сосуществуют. Для фазовых переходов 2-го рода ($\exp(-s) < 4$) трансформация в фазовые переходы 1-го рода с увеличением давления возможна только при отрицательном объемном эффекте перехода.

Неравновесному термодинамическому потенциалу (10) соответствует следующая запись энергии системы:

$$E_N = -J \sum_{i,j} \mu_i \mu_j - [P\Delta V + Ts] \cdot \sum_i |\mu_i|. \quad (11)$$

В такой записи каждый из взаимодействующих между собой узлов является статистической системой, состояния которой зависят от микроскопических параметров s и ΔV и внешних параметров: давления и температуры.

Список литературы

- [1] *Capel H.W.* // *Physica*. 1966. V. 32. P. 966–970.
- [2] *Benyoussef A., Biaz T., Saber M., Touzani M.* // *Journal of Physics C: Solid State Physic*. 1987. V. 20. P. 5349–5355.
- [3] *Blume M., Emery V.J., Griffiths B.* // *Physical Review A*. 1971. V. 4. P. 1071–1074.
- [4] *Plaksin O.A., Stepanov V.A.* // *Phase Transitions*. 1992. V. 40. P. 105–112.
- [5] *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
- [6] *Stanley H.E.* Introduction to phase transitions and critical phenomena. New York, Oxford: Oxford University, 1971.