01;05.3

Фазовый переход I рода — результат параметрического воздействия теплового поля

© *Ю.А. Карташов, И.В. Попов*

Северо-западный государственный заочный технический университет,
С.-Петербург
E-mail: office@nwpi.ru

Поступило в Редакцию13 июля 2001 г.

Рассмотрена динамика бесконечной цепочки одинаковых частиц, связанных как друг с другом, так и с некоторой неподвижной основой (цепочка связанных осцилляторов). Цепочка осцилляторов находится в некотором переменном и пространственно неоднородном тепловом электромагнитном поле, приводящем к значительным флуктуациям формы потенциалов межчастичных связей. Показано, что воздействие этого поля превращает связанные осцилляторы в параметрические, для которых тепловое поле является накачкой. Так как с увеличением температуры повышается спектральная плотность теплового поля и расширяется его частотный диапазон, это приводит к увеличению времени релаксации осцилляторов, а в конечном счете — к их самовозбуждению. Получено условие фазового перехода первого рода.

Как известно, причиной фазовых переходов является потеря устойчивости начальной фазы. Однако в настоящее время отсутствует понимание механизма, приводящего к потере устойчивости на микроуровне, и господствует термодинамический подход. Свидетельство сказанному — недавний обзор [1].

В данной работе предлагается качественно новый подход к решению проблемы. На основании [2,3] можно показать, что среднеквадратичная напряженность квазистационарной электрической компоненты внутреннего теплового электромагнитного поля в веществе даже при весьма низких температурах имеет порядок 10^9-10^{10} V/m. Столь огромное поле приводит в конечном счете к значительным флуктуациям формы потенциалов межмолекулярных связей. Таким образом, колебания частиц среды следует считать параметрическими, где накачкой является тепловое поле.

В настоящей работе показано, что такая параметрическая система при определенной температуре самовозбуждается. По мнению авторов, это явление — одна из причин фазовых переходов первого рода.

В качестве модели среды рассмотрим бесконечную одномерную цепочку одинаковых частиц массой m, связанных как друг с другом, так и с некоторой неподвижной основой и находящихся в некотором тепловом поле F. Уравнение динамики частицы имеет вид

$$m(\partial^2 X/\partial t^2) = F(t, x, X, \partial X/\partial t, \partial^2 X/\partial x^2), \tag{1}$$

где x — координата (вдоль цепочки) центра колебаний частицы, $X(x, t)$ — смещение частицы.

Будем полагать, что среднее по ансамблю значение силы F равно нулю, смещение X и его производные достаточно малы, и разложим F по этим величинам, ограничиваясь линейным приближением

$$F = F(t, x) + mv^2(1 + \tilde{a})(\partial^2 X/\partial x^2) + m\omega_0^2 X + (m/\tau)(\partial X/\partial t), \tag{2}$$

где v, τ — средняя по ансамблю скорость упругих волн и время релаксации; $v^2 = \beta r_0^2/m$; $\omega_0 = \sqrt{\beta_0/m}$; β и β_0 — коэффициенты упругости межчастичных связей и связей частиц с основой, r_0 — межмолекулярное расстояние, $\tilde{a}$ — случайная величина с нулевым средним значением. Величина $\tilde{a}$ учитывает взаимовлияние упругих волн через возбуждаемое ими поле, т.е. взаимовлияние фононов. На основании выражений (1) и (2) получим

$$m[(\partial^2 X/\partial t^2) - v^2(1 + \tilde{a})(\partial^2 X/\partial x^2) + \tau^{-1}(\partial X/\partial t) + \omega_0^2 X] = F(t, x). \tag{3}$$

Запишем уравнение (3) в спектральном представлении

$$\xi(\omega, k) + \omega_0^2 K(\omega, k) \int_{-\infty}^{\infty}\int (k_1^2/k_0^2)\alpha(\omega - \omega_1, k - k_1)\xi(\omega_1, k_1)d\omega_1 dk_1$$
$$= K(\omega, k) f(\omega, k), \tag{4}$$

где

$$K(\omega, k) = [(\omega_0^2 + k^2 v^2 - \omega^2 + i\omega/\tau)m]^{-1},$$
$$k_0 = \omega_0/v; \quad \xi(\omega, k), \quad f(\omega, k), \quad \alpha(\omega, k)$$

— спектральные амплитуды соответственно величин $X(t, x)$, $F(t, x)$, $\tilde{a}(t, x)$.

Уравнения (3) и (4) — это уравнения параметрических колебаний с накачкой, определяемой функцией $\tilde{a}(t, x)$. Можно также сказать, что эти уравнения описывают некоторую пространственно распределенную систему, имеющую коэффициент передачи $K(\omega, k)$ и петлю обратной связи $(k_1^2/k_0^2)\alpha(\omega, k)$.

Решая уравнение (4) методом Дайсона [4], получаем для энергетического спектра величины $X(t, x)$:

$$g_X(\omega, k)\left\{1 - \omega_0^4 \int_{-\infty}^{\infty}\int [K(\omega, k)K(\omega_1, k_1) + K^*(\omega, k)K^*(\omega_1, k_1)] \right.$$
$$\left. \times [(k^2k_1^2/k_0^4)g_a(\omega - \omega_1, k - k_1)]d\omega_1 dk_1\right\} - \omega_0^4|K(\omega, k)|^2$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty}\int (k_1^4/k_0^4)g_X(\omega_1, k_1)g_a(\omega - \omega_1, k - k_1) = |K(\omega, k)|^2 g_F(\omega, k). \quad (5)$$

Знак * означает комплексное сопряжение, $g_a(\omega, k)$ и $g_F(\omega, k)$ — спектральные плотности соответствующих случайных функций $\tilde{a}(t, x)$ и $F(t, x)$. При выводе интегрального уравнения (5) предполагалось, что функции $\tilde{a}$ и F статистически независимы и стационарны.

Эксперименты по комбинационному рассеянию свидетельствуют, что антистоксовы компоненты и, следовательно, тепловые фононы существуют в широком диапазоне пространственных и волновых частот и в широком диапазоне температур [5]. Поэтому можно считать, что спектральные плотности $g_a(\omega, k)$ и $g_F(\omega, k)$ широкополосны по ω и k. Положим для упрощения, что $g_a(\omega, k)$ постоянна в диапазоне $\omega \in \pm\omega_m$, $k \in \pm k_m$, т.е. $g_a(\omega, k) = G_a$, и что

$$\omega_m/\omega_0 \gg 1, \qquad k_m \gg \omega_0/v.$$

В таком случае $G_a = \sigma_a^2/4\omega_m k_m$, где σ_a^2 — дисперсия величины $\tilde{a}$.

Полагая выполненным дисперсионное соотношение $\omega = \sqrt{\omega_0^2 + k^2v^2}$, получим приближенно после некоторых преобразований:

$$\int_{-\omega_m}^{\omega_m} d\omega \int_{-k_m}^{k_m} k^4 g_X(\omega, k)dk = \left\{1 - v^4 G_a \int_{-\omega_m}^{\omega_m} d\omega \int_{-k_m}^{k_m} k^4|K(\omega, k)|^2(1 - p)\right\}^{-1}$$
$$\times \int_{-\omega_m}^{\omega_m} d\omega \int_{-k_m}^{k_m} k^4|K(\omega, k)|^2(1 - p)g_F(\omega, k)dk, \quad (6)$$

где $p = (1/2)k^2V^2\sigma_a^2[K(\omega,k) + K^*(\omega,k)]^{-1}$. Величина в фигурных скобках в (6) не отрицательна, так как не может быть отрицательным $g_X(\omega,k)$, и практически равна $1-\omega_m\tau\sigma_a^2$. Следовательно, при таких дисперсиях σ_a^2 тепловой накачки, когда выполняется условие

$$\sigma_a^2 = (\omega_m\tau)^{-1}, \tag{7}$$

потери полностью компенсируются накачкой, а величина интеграла $\int\limits_{-\omega_m}^{\omega_m} d\omega \int\limits_{-k_m}^{k_m} k^4 g_\xi(\omega,k)dk$ в (6) становится очень большой. Этот интеграл определяет дисперсию случайной функции $\partial^2X(x,t)/\partial x^2$, описывающей межчастичные упругие силы. Поэтому условие (7) означает резкую хаотизацию указанных сил, и это условие можно считать уравнением фазового перехода первого рода. Так как дисперсия σ_a^2 тепловой накачки увеличивается с ростом температуры, то уравнение (7) фактически определяет температуру фазового перехода.

Выполним оценку σ_a^2. Величина $\tilde{a}$ в формуле (2) связана с градиентом теплового поля: $\tilde{a} = -(m\omega^2)^{-1}(\partial F(t,x)/\partial x)$, т.е. величина $\tilde{a}$ порядка $F(t,x)/m\omega^2r_0$:

$$\tilde{a} = O(F(t,x)/m\omega^2r_0).$$

С другой стороны, вблизи частоты ω_0 величина $m\omega^2$ порядка коэффициента упругости межмолекулярных связей

$$m\omega^2r_0 = O(F_e),$$

где F_e — сила межмолекулярных взаимодействий. Учитывая также, что $F(t,x) = O(F_eX/r_0)$, имеем

$$\tilde{a} = O(F_eX/r_0)/F_e) = O(X/r_0).$$

Таким образом, дисперсия тепловой накачки по порядку величины равна

$$\sigma_a^2 = O(\sigma_X^2/r_0^2) = O(v^2/\omega^2r_0^2) = O(kT/m\omega^2r_0^2)$$
$$= O(kT/\beta r_0^2) = O(kT/mv^2).$$

Следовательно, условие фазового перехода (7) сводится по порядку величины к соотношению

$$kT_0 > mv^2/2Q_m, \tag{8}$$

где T_0 — температура фазового перехода, $Q_m = \omega_m\tau/2$ — добротность.

Оценки добротности, проведенные по формуле (8), для плавления ряда таких веществ, как Al, Fe, Pb, Sn, лед (H_2O), показывают, что добротности Q_m имеют порядок от нескольких десятков до нескольких сотен единиц, что авторам представляется весьма реальным.

Рассмотренная выше модель конденсированной среды в силу своей упрощенности справедлива как для твердого тела, так и для жидкости. Поэтому выражение (7) описывает процессы как плавления, так и кипения. Оценки добротности, проведенные по формуле (8), для кипения того же ряда веществ показывают, что добротность в жидкости примерно на порядок меньше, чем в твердом теле.

В соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой вышеотмеченное уменьшение суммарных потерь за счет накачки будет приводить к уменьшению внутреннего поля и соответственно к уменьшению величины дисперсии σ_a^2. Поэтому фазовый переход за счет параметрической связи в термодинамически равновесной системе частиц невозможен. Для осуществления фазового перехода необходим подвод внешней энергии (теплоты фазового перехода). Величина этой энергии, а также другие энергетические параметры фазового перехода смогут быть оценены, если будут учтены следующие, уже нелинейные, члены разложения (3), а также более точно решено уравнение (4).

Таким образом, вышеприведенное рассмотрение показывает, что относительно небольшие флуктуации формы потенциала межмолекулярных сил за счет параметрической связи колебаний частиц среды с тепловым полем могут привести к уменьшению потерь в среде и в конечном счете к фазовому переходу. Следовательно, фазовый переход является результатом взаимовлияния фононов, т. е. результатом многофононных процессов.

Список литературы

[1] *Мартынов Г.А.* // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. В. 6. С. 595–624.
[2] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992. 661 с.
[3] *Рытов С.М.* Введение в статистическую радиофизику. М.: Наука, 1966. 404 с.
[4] *Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М.* и др. Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. 373 с.
[5] *Сущинский М.М.* Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969.