

USUAL AND UNUSUAL
PHASE TRANSITIONS

A. M. SKVORTSOV

The concepts of phase and phase transitions are considered. A simple model is discussed which describes the peeling of an adsorbed polymer chain from the surface when constant force is applied to its end. This process has specific features of both first and second order transitions.

Обсуждается классификация фазовых переходов и поведение систем, совершающих фазовые переходы первого и второго рода. Рассмотрено отрывание адсорбированной полимерной цепи от плоскости под действием постоянной внешней силы. Показано, что в этом случае имеет место необычный фазовый переход, имеющий черты переходов первого и второго рода одновременно.

© Скворцов А.М., 1996

**ОБЫЧНЫЕ И НЕОБЫЧНЫЕ
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

А. М. СКВОРЦОВ

Санкт-Петербургский химико-фармацевтический институт

1. ВВЕДЕНИЕ

Что такое фаза? Какие бывают фазовые переходы? Чем фазовый переход отличается от нефазового? Как проявляется фазовый переход при малом числе частиц в системе? Бывают ли необычные фазовые переходы? На эти и некоторые другие вопросы вы получите ответ, прочитав эту статью.

В “Физической энциклопедии” говорится, что фаза — это однородная часть термодинамической системы, то есть тело, физические и химические свойства которого во всех точках одинаковы и не зависят от количества вещества. Фазы отделены одна от другой поверхностями раздела. Эти поверхности раздела представляют собой слои небольшой толщины, внутри которых свойства системы могут меняться очень сильно.

Посмотрим, например, на воду, кипящую в закрытом сосуде. Мы увидим две фазы — пар и жидкость, которые разделены пограничным слоем. Если начать нагревать лед, то при нуле градусов Цельсия наряду с кусками льда в сосуде появится вода. Первоначально однородная система — лед, то есть одна фаза, распадется на две. В этом случае граница раздела является очень четкой. Однако если посмотреть в микроскоп, то узкий пограничный слой будет не так-то легко отнести к твердому или жидкому состоянию. Кристалл, жидкость и пар — самые привычные и часто встречающиеся примеры разных фаз одного и того же вещества. Они существенно отличаются по плотности и их называют агрегатными состояниями.

Различные фазы одного и того же вещества совсем не обязательно существуют в разных агрегатных состояниях. Например, алмаз и графит — две твердые фазы углерода. Плотности алмаза и графита различаются всего на 25 — 30%. Однако они имеют разные кристаллические решетки и это обуславливает колоссальные различия в их свойствах: среди всех известных кристаллических веществ алмаз обладает наибольшей твердостью, а графит — наименьшей. Фазы могут быть почти неразличимы по плотности или твердости, но отличаться друг от друга своими магнитными характеристиками (способные к намагничиванию — ферромагнетики и неспособные к этому — парамагнетики) или какими-либо другими свойствами, например способностью проводить электрический ток. Говоря о фазах, обычно имеют в виду тела, состоящие из большого количества атомов или молекул, то есть содержащие

порядка $6 \cdot 10^{23}$ атомов (порядка числа Авогадро). Если число атомов, содержащихся в какой-либо фазе, много меньше числа Авогадро, то такую систему называют “малой” и ее свойства, как правило, сильно отличаются от свойств обычной, “большой” системы.

При изменении внешних условий — температуры, давления, электрического или магнитного полей — фазы могут превращаться друг в друга. Такой процесс называют фазовым превращением, или фазовым переходом. Фазовые переходы постоянно происходят вокруг нас. Самые известные — это кипение, плавление, конденсация, кристаллизация, сублимация. Однако на этом список далеко не кончается. Существуют фазовые переходы в сверхпроводящее и сверхтекучее состояния, переходы в ферро- и парамагнетиках и многие другие.

Характерной особенностью фазового превращения, или фазового перехода, является резкое изменение свойств вещества. Поэтому фазовые переходы представляют интересный объект изучения как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практических применений [1].

Существует еще одно обстоятельство, делающее важным изучение фазовых переходов. Дело в том, что в окрестностях фазового перехода свойства системы не только меняются резким и зачастую непредсказуемым образом, а интервал этих изменений чрезвычайно узок, но и поведение системы в этом интервале оказывается чувствительным к небольшим внешним воздействиям — примесям, слабым полям, что существенно с точки зрения технических приложений и вызывает интерес у представителей других областей науки, например, у биологов и медиков [2]. Неудивительно, что фазовые переходы являются предметом многочисленных исследований; достаточно сказать, что в среднем через каждые несколько дней появляется новая работа в этой области. В настоящее время принято относить исследование фазовых переходов к числу наиболее фундаментальных проблем физики.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Согласно классификации Эренфеста, существует два типа фазовых переходов — первого и второго рода [3]. Обычные фазовые переходы, подобные кипению, плавлению или возгонке, сопровождаются скачкообразными изменениями внутренней энергии и объема (поглощением или выделением скрытого тепла перехода). Поскольку энергия и объем являются первыми производными от свободной энергии по температуре и давлению, то при этих фазовых переходах первые производные свободной энергии являются разрывной функцией. Это послужило основанием назвать такие превращения фазовыми переходами первого рода.

Переходы первого рода характеризуются бесконечно большим возрастанием теплоемкости в очень

узкой области вокруг точки перехода. Физическая причина этого состоит в том, что добавление теплоты к системе в точке фазового перехода не повышает температуру системы, а расходуется на перестройку системы. В качестве примера на рисунке 1 показана температурная зависимость свободной энергии F , приходящейся на одну молекулу кристалла, при его превращении в пар. Верхняя ветвь отвечает кристаллическому состоянию, а нижняя ветвь представляет свободную энергию парообразной фазы. При низких температурах свободная энергия кристалла меньше, чем пара, и, следовательно, кристаллическое состояние выгоднее. При высоких температурах, наоборот, выгоднее существование парообразного состояния. Штриховыми линиями показаны области метастабильных, термодинамически неустойчивых состояний системы.

Поведение внутренней энергии системы, приходящейся на одну молекулу, изображено на рисунке 2.

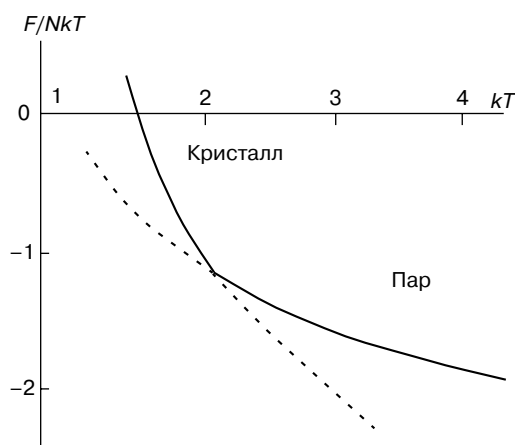


Рис. 1. Температурная зависимость свободной энергии F при фазовом переходе первого рода пар-кристалл.

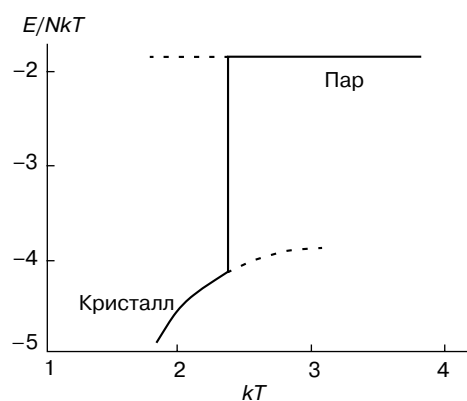


Рис. 2. Изменение энергии E в зависимости от температуры T при фазовом переходе первого рода пар-кристалл.

Нижняя ветвь относится к кристаллическому состоянию, а верхняя к парообразному. Скачок энергии в точке перехода представляет собой поглощаемую скрытую теплоту. Соответственно теплоемкость в точке фазового перехода первого рода имеет “всплеск”.

При теоретическом описании фазовых переходов первого рода каждую из фаз обычно описывают отдельно. Так, кристаллическую ветвь рассматривают, пользуясь моделью идеального кристалла, то есть предполагая регулярное расположение всех атомов. Парообразную же ветвь получают, используя модель идеального газа, предполагающую полный беспорядок в системе. Зависимости, полученные для различных моделей, накладывают друг на друга и исследуют, какая из возможностей реализуется в данных условиях. Получить описание фазового перехода первого рода, одновременно учитывая все состояния системы, до настоящего времени не удается из-за огромных математических трудностей.

При переходах второго рода внутренняя энергия вещества и его объем не изменяются в точке перехода и, следовательно, не происходит выделения или поглощения скрытой теплоты. Однако свободная энергия системы при фазовых переходах второго рода имеет некоторую особенность, которая проявляется в том, что вторые производные — теплоемкость и сжимаемость — становятся бесконечными. Выявление характера этой особенности — одна из наиболее трудных задач статистической физики. Существует всего несколько систем, для которых эта особенность была выяснена. Одной из таких систем является двумерная модель Изинга (модель двумерного ферромагнетика), рассмотренная Л. Онсагером [4]. Изменение энергии ферромагнетика в двумерной модели Изинга происходит хотя и резко, но без скачков (рис. 3). При этом теплоемкость системы обращается в бесконечность по логарифмическому закону:

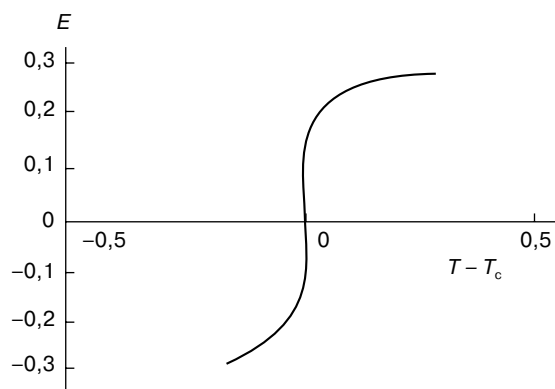


Рис. 3. Изменение энергии E в зависимости от температуры T при фазовом переходе второго рода в двумерной модели Изинга.

$$C \approx b \ln|T - T_c|. \quad (1)$$

Ход теплоемкости показан на рисунке 4. Форма кривой теплоемкости напоминает греческую букву λ , поэтому такие переходы иногда называют λ -переходами. Быстрый, но непрерывный подъем теплоемкости показывает, что система начинает процесс своей реорганизации задолго до достижения точки перехода.

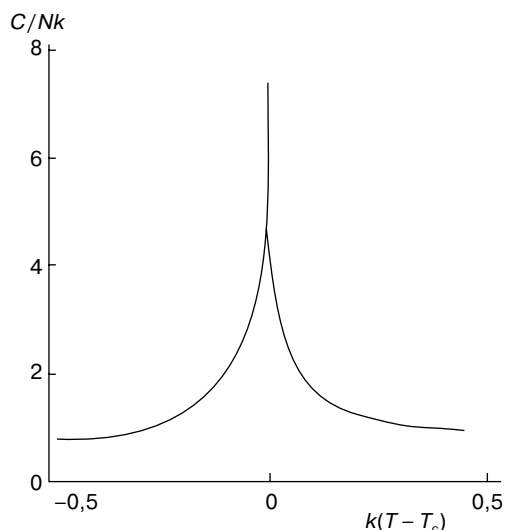


Рис. 4. Ход теплоемкости C в зависимости от температуры T при фазовом переходе второго рода в двумерной модели Изинга.

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ЛАНДАУ

Глубокий анализ проблемы фазовых переходов был сделан Л.Д. Ландау [4]. Согласно теории Ландау, при фазовых переходах первого рода функция распределения по энергии или плотности системы должна быть бимодальной, то есть иметь два максимума. Наиболее высокий максимум отвечает наиболее выгодному, стабильному, состоянию системы, а второй максимум соответствует менее выгодному, метастабильному, состоянию. В самой точке перехода высоты максимумов становятся одинаковыми и система может одновременно сосуществовать в обоих состояниях. При фазовых переходах второго рода функция распределения всегда имеет только один максимум, который расширяется в точке перехода. Соответственно при переходах второго рода метастабильных состояний в принципе не существует.

К сожалению, имеется очень мало систем, позволяющих провести строгое статистическое рассмотрение и проверить теорию Ландау. Однако, используя компьютеры, удалось смоделировать фазовые переходы газ–жидкость. Оказалось, что в точке фазового перехода первого рода распределение

плотности действительно бимодально. При этом чем больше число частиц в системе, тем выше и уже пики на бимодальной кривой. Для очень большой системы область сосуществования двух фаз практически исчезает и при каждом значении внешних параметров — температуры и давления — мы наблюдаем только одну фазу, а сам фазовый переход происходит скачкообразно в чрезвычайно узкой области изменения температуры.

С другой стороны, в точке фазового перехода второго рода, при так называемых критических условиях функция распределения плотности расширяется, но всегда имеет только один максимум, как и предполагалось в теории Ландау. Наличие или отсутствие бимодальности у функции распределения служит важным критерием, позволяющим определить род перехода. Обычно речь идет о функции распределения по энергии системы или по ее плотности, или же по другому важному параметру, который называют параметром порядка системы.

В последние годы было обнаружено, что существуют системы, способные совершать необычные фазовые превращения. Их необычность состоит в том, что они обладают характерными чертами фазовых переходов первого и второго родов одновременно. Такие переходы свойственны молекулам полимеров. В качестве примера мы рассмотрим переход, претерпеваемый адсорбированной полимерной цепью при ее отрывании от поверхности постоянной силой. Такая ситуация реализуется при внешних воздействиях на частицы полимерного клея, скрепляющего разные поверхности. Поэтому рассматриваемая задача имеет важное практическое значение для адгезии полимеров. Чтобы понять суть явления, достаточно рассмотреть упрощенную модель “липкой ленты”.

4. МОДЕЛЬ “ЛИПКОЙ ЛЕНТЫ”

Полимерные цепи в растворе представляют собой длинные нити, хаотически свернутые в пространстве и постоянно меняющие свою форму и размеры под действием тепловых беспорядочных ударов молекул растворителя. Получить представление о свойствах полимерных цепей в растворе можно, прочитав популярные книги [5, 6].

Рассмотрим полимерную молекулу, плавающую в растворе вблизи некоторой плоской поверхности. Закрепим один конец полимерной цепи на плоскости, а второй оставим свободным. Тогда полимерная цепь будет напоминать длинную водоросль, растущую на дне пруда (рис. 5). Если дно пруда липкое, то такая водоросль скоро окажется скрепленной с поверхностью дна различными своими участками. Аналогичным образом ведет себя полимерная цепь вблизи адсорбирующей (липкой) поверхности. При большой энергии адсорбции почти все участки цепи будут лежать на поверхности. В этом

состоянии полимерную цепь можно представить как длинную липкую ленту (рис. 5).

Приложим теперь к свободному концу полимерной цепи постоянную силу f , направленную перпендикулярно плоскости и отрывающую цепь от плоскости. Контурную длину макромолекулы обозначим через L , а через q обозначим силу адсорбции, с которой удерживается на плоскости участок цепи единичной длины. Если свободный конец цепи находится на высоте z , то потенциальная энергия оторванной части равна fz . Остальная часть цепи длиной $L - z$ адсорбирована на плоскости, имея энергию $q(L - z)$. При отрывании полимерной цепи затрачивается работа по преодолению энергии адсорбции, но выигрывается потенциальная энергия, связанная с подъемом конца цепи над плоскостью. Очевидно, отрывание произойдет при $f = q$, когда отрывающая сила сравняется с адсорбционной силой. Вероятность нахождения свободного конца цепи на высоте z имеет вид

$$P(z) \sim \exp[fz + q(L - z)] \sim \exp\left(\frac{tz}{L}\right), \quad (2)$$

где $t = (f - q)L$.

Рассмотрим степень вытянутости конца полимерной цепи над плоскостью $S = z/L$. На рисунке 6 показана зависимость средней степени вытянутости от величины $f - q$. Будем считать, что липкость поверхности, то есть величина q , постоянна. Как видно из рисунка 6, по мере возрастания отрывающей силы высота конца полимерной молекулы увеличивается. Чем длиннее макромолекула, тем более резко происходит переход цепи из адсорбированного в оторванное состояние. В пределе бесконечно длинной полимерной цепи величина $\langle S \rangle$, а следовательно, и энергия макромолекулы изменятся

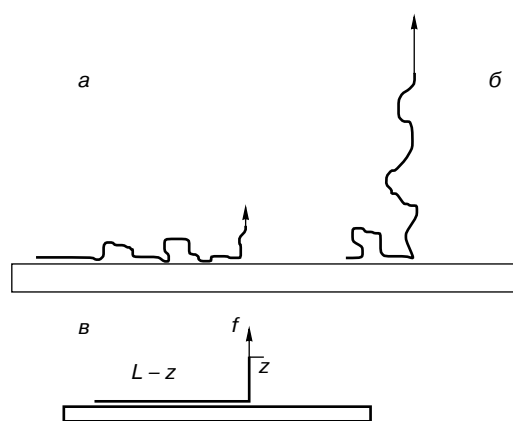


Рис. 5. Изображение полимерной цепи, адсорбированной на плоскости при небольшой отрывающей силе (а) и почти полностью оторванной от плоскости при большой силе (б). Модель “липкой ленты” (в).

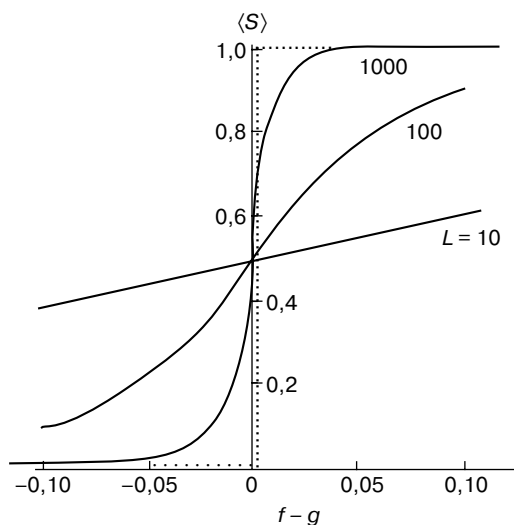


Рис. 6. Зависимость степени вытянутости $\langle S \rangle$ полимерных цепей различной длины L от разности $f - g$ отрывающей силы и силы адсорбции в модели “липкой ленты”. Поведение асимптотически длинной цепи показано пунктиром.

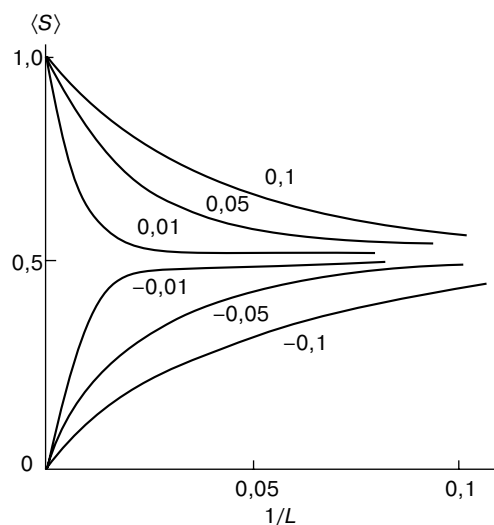


Рис. 7. Зависимость степени вытянутости макромолекулы $\langle S \rangle$ от ее обратной длины $1/L$ при различном удалении от точки фазового перехода $f = g$ в модели “липкой ленты”. Значения параметра $f - g$ указаны у кривых.

скачком при $f = q$. Как уже говорилось в разделе 2, такое скачкообразное изменение энергии системы является характерным признаком фазовых переходов первого рода.

Посмотрим, как проявляется фазовый переход в полимерной цепи, содержащей небольшое число звеньев, то есть в “малой системе”. Зафиксируем величину $f - q$, то есть удаленность от точки фазового перехода, и рассмотрим поведение параметра $\langle S \rangle$ в зависимости от длины макромолекулы (рис. 7). Уменьшению L^{-1} отвечает переход от малой системы (короткой цепи) к большой системе (длинной цепи). Бесконечно длинная цепь при $f - q > 0$ находится в оторванном состоянии, имея максимальную вытянутость, равную единице. При $f - q < 0$ длинная полимерная цепь выложена на плоскости и имеет нулевую вытянутость. В то же время вытянутость коротких цепей вблизи точки фазового перехода — при $f - q$, близких к нулю, — всегда близка к $1/2$ независимо от знака $f - q$. Можно сказать, что, находясь вблизи точки перехода, короткая полимерная цепь “не знает”, к какой фазе она принадлежит, и в области перехода оба состояния для нее одинаково вероятны.

Естественно ввести характерную длину макромолекулы L^* , при достижении которой цепь можно начинать считать “длинной”, определив L^* соотношением

$$L^* \approx |f - q|^{-1}. \quad (3)$$

Такая характерная длина в действительности представляет собой некоторую область, а не какое-то точное значение. В длинных полимерных молеку-

лах с $L \gg L^*$ (в “больших” системах) свойства резко меняются с изменением $f - g$ в окрестности перехода. Степень вытянутости и энергия таких молекул пропорциональны $1/L$, и их наклон определяется знаком величины $f - q$. С другой стороны, свойства коротких цепей, то есть “малых” систем, слабо зависят от управляющего параметра $f - q$. Вдали от точки фазового перехода величина L^* мала и даже не очень длинную полимерную цепь можно рассматривать как термодинамически обычную, “большую” систему. Вблизи точки перехода L^* становится очень большой величиной и только очень длинная полимерная цепь будет обладать характеристиками определенной фазы, в то время как менее длинные молекулы будут представлять собой “малые” системы. В низкомолекулярных системах число элементов обычно столь велико (порядка числа Авогадро), что эти системы всегда можно считать асимптотически большими. Влияние размеров системы на ее свойства в окрестностях фазового перехода рассматривают только при моделировании таких систем на компьютерах. При этом, чтобы получить предельные асимптотические значения величин, проводят экстраполяцию результатов по $1/L$. Как видно из рисунка 7, такие экстраполяции имеют смысл только для “больших” систем.

Пользуясь формулой (2), можно вычислить любые характеристики отрываемой цепи и, в частности, ее теплоемкость. Оказывается, что для бесконечно длинной адсорбированной цепи, отрываемой от плоскости постоянной силой, имеется резкий всплеск теплоемкости в точке $f = q$, что также характерно для фазовых переходов первого рода.

5. ОТСУТСТВИЕ БИМОДАЛЬНОСТИ У ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Поведение энергии и теплоемкости при отрывании полимерной цепи от липкой плоскости постоянной силой вполне согласуется с общепринятыми представлениями о фазовом переходе первого рода в этой системе. Однако, как мы увидим ниже, в рассматриваемой системе имеется ряд черт, свойственных фазовым переходам второго рода.

Обратимся к распределению свободного конца цепи по высоте – формула (2). Поскольку потенциальная энергия пропорциональна высоте конца $S = z/L$, то функция распределения по энергии $P(S) \sim \exp(-tS)$ имеет тот же вид, что и распределение по высоте, и не является бимодальной ни при каких значениях внешних параметров; она всегда или экспоненциально убывает, или экспоненциально возрастает, а в самой точке перехода представляет собой константу.

Соответственно при отрывании “липкой ленты” всегда существует только одно равновесное значение высоты конца, а следовательно, и средней энергии системы. Естественно, что при этом никаких метастабильных состояний системы нет в принципе, что характерно для фазовых переходов второго рода.

Мы рассматривали отрывание адсорбированной макромолекулы, используя простую модель “липкой ленты”, однако оказывается, что и гораздо более детальное описание приводит к тем же результатам.

Интересно понять, почему отрывается от поверхности полимерная цепь совершает необычный фазовый переход, отличный от фазовых переходов в низкомолекулярных системах. Для этого возвратимся к началу статьи и вспомним, что говорилось о границе раздела между фазами и о появлении зародышей новой фазы при переходах первого рода. При появлении новой фазы надо отграничить ее от другой фазы. Создание такой границы энергетически невыгодно и требует преодоления некоторого потенциального барьера. Именно из-за наличия такого барьера становятся возможными перегретье и переохлажденные метастабильные состояния жидкости и пара. В полимерной цепи есть два различных состояния – адсорбированное и оторванное. Границей между этими состояниями (фазами) является всего одно звено. Фактически в этой системе нет потерь на создание границы, а значит, нет и барьера, затрудняющего появление новой фазы. Раз нет барьера, то нет и метастабильных состояний, нет бимодальности функций распределения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, при отрывании адсорбированной полимерной молекулы имеет место необычный фазовый переход. Этот переход, с одной стороны, обладает чертами, характерными для фазовых переходов первого рода: скачок энергии, всплеск флуктуаций

и выделение скрытой теплоты. С другой стороны, в поведении рассматриваемой системы проявляются черты фазового перехода второго рода: полное отсутствие метастабильных состояний и отсутствие бимодальности у функции распределения по энергии. Необычность фазового перехода при отрывании адсорбированной полимерной молекулы связана с необычностью границы, существующей между ее состояниями (фазами). Эта граница четко определена и наглядна, но столь узка, что энергетические потери на ее создание пренебрежимо малы.

Замечательным свойством рассматриваемой полимерной системы является возможность получить строго аналитическое описание обеих фаз в рамках единого рассмотрения с позиций статистической физики. Более того, оказывается возможным проследить аналитически, как по мере увеличения числа частиц в системе формируются скачки, характерные для фазовых переходов первого рода. Для классических низкомолекулярных систем, совершающих фазовые переходы первого рода, единообразное описание обеих фаз достигается только в результате численных расчетов на компьютерах, а исследование эффектов, связанных с конечностью системы, представляет сложнейшую задачу и требует изощренных методов.

Решение задачи об отрывании адсорбирующейся макромолекулы закладывает основу для построения теории адгезионной прочности полимеров на границе раздела фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг А.С. Репортаж из мира сплавов. Библиотечка “Квант”. М.: Наука, 1989.
2. Волькенштейн М.В. Физика и биология. М.: Наука, 1980.
3. Эткинс П. Физическая химия. Т. 1. Гл. 7. М.: Мир, 1980.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. Библиотечка “Квант”. М.: Наука, 1989.
6. Элиас Г.Г. Мегамолекулы. Л.: Химия, 1990.

* * *

Александр Михайлович Скворцов, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Санкт-Петербургской химико-фармацевтической академии. Область научных интересов: фазовые переходы, теория полимеров и хроматография полимеров. Автор более 100 научных статей.