

7. FÁZISÁTALAKULÁSOK

A termodinamikának fizikusok számára talán leggazdagabb alkalmazási területét a fázisátalakulások és fázisegyensúlyok leírása jelenti, amely a fizikai anyagtudománynak (az iparilag előnyösen használható anyagok tudományának) és az ezt hasznosító mérnöki tudományoknak is alapvetően fontos háttere. A témakör egy része, a fázisátalakulások kritikus pontjainál fellépő *kritikus jelenségek* vizsgálata a XX. század hatvanas-hetvenes éveiben a fizikai alapkutatók egyik nagy forradalmához vezetett, olyan mechanizmusokat hozva felszínre, amelyek megértése a fizikán kívüli területekbe is váratlan és fontos betekintést engedett. Hogy manapság fizikusok megbecsült tagjai szociológiától gazdasági kockázatelemzésig terjedő területeken működő kutatócsoportoknak, annak gyökerei erre a forradalmi időszakra vezethetők vissza.

Vizsgálódásunkat a **fázis** termodinamikai fogalmának meghatározásával kezdjük. A fázis a halmazállapot fogalmának általánosítása, amely megkülönbözteti egymástól a bár azonos halmazállapotú, de különböző *szimmetriájú* anyagokat, pl. egy szilárd anyag különböző kristálmódosulatait, egy mágneses kristály paramágneses és ferromágneses állapotát, vagy a folyékony hélium normális és szuperfolyékony állapotát. A fázis az anyagnak halmazállapot és szimmetria tekintetében egységes állapota, amely a külső paraméterek (hőmérséklet, nyomás, a környezet egyes komponenseinek kémiai potenciálja) meghatározott tartományában lehet stabil. Amint azt a termodinamikai stabilitásról szól fejezetben megbeszéltük, a stabilitási tartomány határát átlépve az anyag – külső feltételektől függően – felbomlik stabil fázisokra, vagy egyetlen stabil fázisba megy át.¹ A stabilitási tartományok meghatározása és a tartományok határain fellépő fázisátalakulások körvonalazása a termodinamikai elemzés feladata.

¹Egyetlen stabil fázisba (pl. kristályból folyadékba) akkor megy át az anyag, ha *intenzív* paramétereket kontrollálunk (pl. a hőmérsékletet és a nyomást). Több stabil fázisra való felbomlás akkor következik be, ha a kontroll részben *extenzív* változókra vonatkozik (pl. ha a nyomás helyett a térfogatot tartjuk rögzítve). Az extenzív kontroll esetének termodinamikai elemzése szép, és többkomponensű rendszerek esetén elkerülhetetlenül fontos is, de itt helyhiány miatt nem foglalkozunk vele.

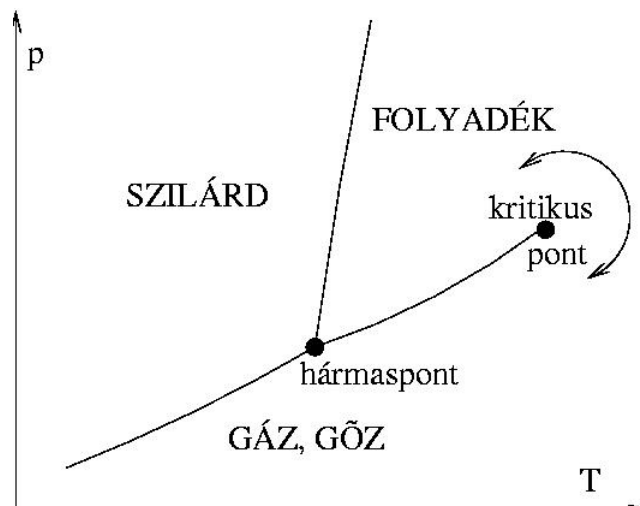
Az elemzés egy könyvelési feladattal kezdődik: hány paramétert változtathatok (bizonyos határok között) szabadon úgy, hogy megmaradjon egy fázisnak, esetleg két vagy több egymással egyensúlyban levő fázisnak a stabilitása? A termodinamikai szóhasználat szerint: hány *szabadságfoka* van egy egyfázisú, kétfázisú stb. rendszernek?

A kérdésre a **Gibbs-féle fázisszabály** ad választ: egy c komponens (kémiailag nem reagáló) keverékét tartalmazó r fázisú egyensúlyi rendszer szabadságfokainak száma

$$sz = 2 + c - r.$$

Az állítást könnyű bebizonyítani. Egyensúlyban a T hőmérséklet, a p nyomás és a c komponens $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$ kémiai potenciálja az összes fázisra közös értéket vesz fel: ez $2 + c$ paramétert jelent. Ezek azonban nem mind választhatók meg függetlenül, mivel őket minden fázisban más alakú Gibbs-Duhem reláció kapcsolja össze: ez r fázis esetén r független egyenlet, tehát csak $2 + c - r$ függetlenül megválasztható paraméter marad.

Lássunk néhány példát. Egykomponensű (tiszta, nem keverék) anyag egy fázisára $sz = 2$: minden halmazállapot a (T, p) sík egy tartományában stabil. Két fázis egyensúlyára $sz = 1$: két fázis egy egyparaméteres $T(p)$ görbén (nyomásfüggő olvadáspont, forráspont) lehet egyensúlyban. Három fázis egyensúlyára $sz = 0$: folyadék, gőz és kristály csak egyetlen pontban: a *hármaspontban* lehet egyensúlyban.



Keverékek ($c = 2, 3, \dots$) egyensúlya színes és fontos alkalmazása a termodinamikának (ezt használja többek között a kohászat, ahol képet bonyolítja az egyensúly beállításának gátoltsága: ahol az anyag megszilárdult, ott már a keverék összetétele befagy és nem tud tovább változni). Ezekkel a kérdésekkel sokat foglalkozik az anyagtudomány; mi a következőkben az egykomponensű anyagoknál maradunk.

A folyadék-gőz egyensúlyi görbének valahol vége szakad: ez az anyagra jellemző (T_c, p_c) pont a **kritikus pont**, amelyen túl a ritkuló folyadék és a sűrűsödő gőz közötti különbség megszűnik. A (T, p) síkon a kritikus pontot megkerülve folytonosan juthatunk át az egyik halmazállapotból a másikba. A kritikus pont közvetlen közelében az anyag „nem tudja, milyen halmazállapotú”, ezért sűrűsége helyről-helyre, időről-időre vadul ingadozik, ami többek között a fény erős szórásával jár: az anyag átlátszatlan tejfehérré válik, ezt hívják *kritikus opaleszcenciának*. Az ingadozások velejárója a kritikus pontban óriásira növekedő kompresszibilitás: amikor a sűrűség véletlenszerűen magától is könnyen megváltozik, akkor nagyon kis külső ráhatással lehet irányított változásra készíteni. A nagy ingadozások sok energiát tárolnak: a kritikus pont körül óriásira nő a fajhő is. A kritikus ingadozások részletekbe menő megismerése és megértése volt a leglényegesebb pontja a bevezetőben említett tudományos forradalomnak.

Vizsgáljuk meg részletesebben a kétfázisú egyensúly, pl. a szilárd-folyadék egyensúly feltételét! Adott T és p mellett a feltétel az, hogy

$$\mu_{sz}(T, p) = \mu_f(T, p)$$

teljesüljön: ez az egyenlet jelöli ki a (T, p) síkon a $T_{olv}(p)$ olvadási görbét.

Ha felhasználjuk a $d\mu = -s dT + v dp$ egyenletet (s a moláris entrópia, v a móltérfogat), a fenti egyenletet differenciálegyenletté alakíthatjuk:

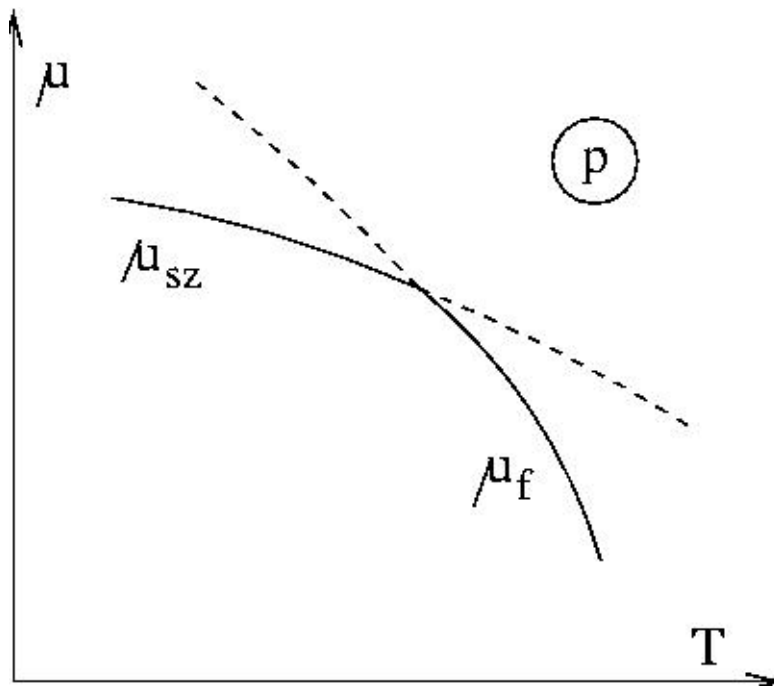
$$-s_{sz} dT + v_{sz} dp = -s_f dT + v_f dp,$$

amiből felhasználva, hogy $T(s_f - s_{sz}) = q$ a (moláris) olvadáshő, kapjuk a **Clausius-Clapeyron egyenletet**:

$$\boxed{\frac{dT_{olv}}{dp} = \frac{T_{olv}(v_f - v_{sz})}{q}}$$

Emlékezzünk vissza, hogy az anyagok többségétől eltérően a laza térkitöltésű jég térfogata vízzé olvadáskor lecsökken; ennek következtében a jég olvadáspontja csökken a nyomás növekedésével!

Menjünk még egy lépéssel mélyebbre az elemzésben: nézzük meg a két fázis kémiai potenciáljainak viselkedését T függvényében, adott p mellett, az egyensúlyt adó metszéspont közelében!



A kristályos szilárd anyag erősebben kötött, tehát energiája kisebb, mint a folyadéké, viszont rendezettebb, így entrópiája is kisebb. Emiatt alacsony hőmérsékletre haladva a magasabbak felé, $\mu = (U - TS + pV)/N$ görbéje (nem különlegesen nagy nyomáson a pV tagot elhanyagolhatjuk) a szilárd fázisban alacsonyabbról indul, viszont kevésbé meredeken ereszkedik ($\partial\mu/\partial T = -s$), mint a folyadékfázisban. Adott T hőmérsékleten az a stabil fázis, amelyiknek kémiai potenciálja alacsonyabb. Ez a stabil fázis alacsony hőmérsékleten a kisebb energiájú szilárdtest, magas hőmérsékleten a nagyobb entrópiájú folyadék lesz, aszerint, ahogy az $U - TS$ különbség tagjait a hőmérséklet megsúlyozza. Ezt a megfontolást nevezik néha *Boltzmann-féle rendezési elvnek*.

FERROMÁGNES-PARAMÁGNES ÁTALAKULÁS

A ferromágneses anyagok spontán (külső mágneses mező nélkül is jelen levő) mágnesezése a hőmérséklet növelésével csökken, majd egy adott hőmérsékleten, a T_c Curie-ponton eltűnik: efölött az anyag paramágneses. A Curie-pontnál megváltozik az anyag szimmetriája: a paramágnes tértükrözéssel szemben szimmetrikus, a ferromágnesnek viszont kitüntetett irányt jelent a mágnesezés vektora. Emiatt, a fázis bevezetőben említett definíciója szerint, T_c -nél fázisátalakulás zajlik le. Ez sok tekintetben könnyebben és pontosabban vizsgálható, mint a folyadék-gőz átalakulás, ezért a fizikai alap kutatás szempontjából döntő szerepe volt a ferromágnes-paramágnes átalakulás részletekbe menő megértésének.

Magasabb hőmérsékletéről T_c alá hűtve az anyag újra ferromágneses lesz: a szimmetria szerint lehetséges különböző mágnesezési irányok közül véletlenszerűen választ magának egyet, amelyhez azután ragaszkodik. Ennek a véletlen választásnak neve **spontán szimmetriasértés**.

A hőmérséklet változtatásával a ferromágnesség eltűnése ill. újbóli megjelenése legtöbbször folytonosan történik: kicsivel T_c alatt a mágnesezés kicsi, emiatt a rendszer még „nem tudja, milyen irányt választott”: a mágnesezés nagy ingadozásokat mutat, akár csak a folyadék-gőz rendszer kritikus pontjában. Emiatt a folytonos fázisátalakulások pontját általában is kritikus pontnak nevezzük. A mágneses kritikus pontban fellépő ingadozásokat nem fényszórásban, hanem spin-polarizált neutronok szóródásában figyelhetjük meg. Az ingadozások velejárója a kritikus pontban óriásira megnövekedő mágneses szuszceptibilitás (a kompresszibilitással analóg mennyiség) és az ugyancsak megnövekvő fajhő is.

A jelenségkör részletes megértése a statisztikus fizika feladata, azonban alapvetően fontos betekintést kaphatunk a tisztán termodinamikai elemzésből, amit Landau végzett el. A kritikus jelenségekre vonatkozó **Landau-elmélet** durva közelítő jellege ellenére nélkülözhetetlen kiindulópontja a pontosabb vizsgálatoknak.

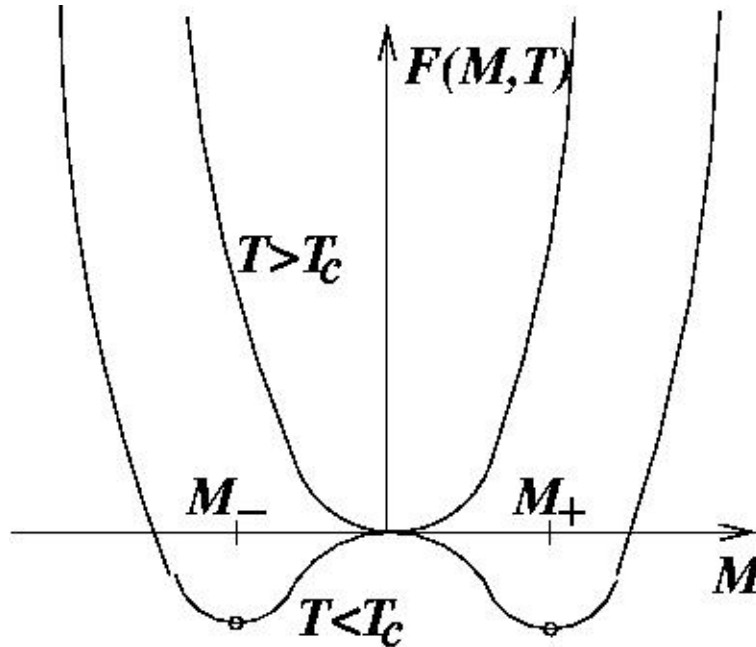
Landau abból indult ki, hogy tekintsük a mágnesezést is termodinamikai változónak, amelynek egyensúlyi értékét egy a hőmérsékleten kívül a mágnesezéstől is függő szabadenergia minimuma határozza meg. Ennek a szabadenergia-függvénynek alakját próbáljuk meg észszerűnek látszó feltevésekkel kitalálni úgy, hogy visszaadja a Curie-pont létezését és közelítőleg leírja a kritikus jelenségek átlagos tulajdonságait.

A konkrétság kedvéért beszéljünk egytengelyű ferromágnésról, amelynek könnyű mágnesezési iránya a tengelyirány; ekkor a tengelyirányú mágnesezést (a térfogategység mágneses dipólmomentumát) egy M skalárral írhatjuk le. A mágnesezéstől eltekintve a kristály szimmetrikus a tengelyirány tükrözésére nézve, ezért külső mágneses tér nélkül az $\mathcal{F}(M, T)$ szabadenergiának M páros függvényének kell lennie.

A Curie-pont létezéséhez az kell, hogy a mágnesezés függvényében $T > T_c$ -re a szabadenergiának egyetlen minimuma legyen, $T < T_c$ -re pedig kettő. Mivel a kritikus pont közelében a mágnesezés kicsi, próbáljuk meg a szabadenergiát sorbafejteni M hatványai szerint! A fenti követelményeknek eleget tehetünk, ha a negyedrendű tagig megyünk el, és a másodrendű tagot tesszük hőmérsékletfüggővé:

$$\mathcal{F}(M, T) \approx \mathcal{F}_0 + \alpha(T - T_c)M^2 + bM^4 - HM,$$

ahol a szuszceptibilitás kiszámítása érdekében a szabadenergiába belevettünk egy H külső mágneses térben fellépő potenciális energiát is. Az \mathcal{F}_0 és b együtthatók hőmérsékletfüggését elhanyagoljuk.



A másodrendű tagot Landau úgy szerkesztette meg, hogy $T = T_c$ -nél előjelet váltson, ennek megfelelően $T < T_c$ -re a szabadenergiának két minimuma van $M_+(T)$ és $M_-(T)$ helyen, amelyek a spontán mágnesezés két

választható, szimmetriasértő értékének felelnek meg. Ezeket a $\partial\mathcal{F}/\partial M = 0$ egyenlet megoldásából kaphatjuk. $H = 0$ esetén

$$M_{\pm}(T) = \pm\sqrt{\frac{\alpha}{2b}(T_c - T)},$$

amelynek értéke csak $T < T_c$ esetén valós: ez a matematikai feltétel kontrollálja a spontán mágnesezettség megjelenését. Megjegyezzük, hogy a $\partial\mathcal{F}/\partial M = 0$ egyenletnek $M = 0$ is megoldása, ez azonban $T < T_c$ esetén a szabadenergiának nem minimuma, hanem maximuma, így termodinamikailag instabil állapotnak felel meg.

A $\chi = (\partial M/\partial H)_{H=0}$ szuszceptibilitás kiszámítására a szabadenergiába vegyük be a $-HM$ tagot, amely az egyensúlyi mágnesezést meghatározó deriváltat $-H$ -val tolja el. A negyedrendű tag $T > T_c$ esetén nem ad járulékot, $T < T_c$ esetén az $M_{\pm}(T)$ spontán mágnesezésnek megfelelő értékkel helyettesíthetjük. Az eredmény:

$$\chi = \frac{1}{2\alpha(T - T_c)}, \quad T > T_c;$$

$$\chi = \frac{1}{8\alpha(T - T_c)}, \quad T < T_c.$$

A kapott eredményeket a kísérletekkel való könnyebb összehasonlítás érdekében írjuk az alábbi, általánosan elterjedt alakba:

$$M(T) \propto (T_c - T)^{\beta}, \quad T < T_c;$$

$$\chi(T) \propto |T - T_c|^{-\gamma}, \quad T \gtrless T_c.$$

Vegyük még hozzá a fajhő mérhető szingularitását a kritikus pont körül, megjegyezve, hogy $H = 0$ -nál mérünk, aminek T_c alatt $M \neq 0$ felel meg:

$$C_{H=0}(T) \propto |T - T_c|^{-\alpha}.$$

Az így definiált α , β , γ **kritikus exponensek** (más néven: kritikus indexek) értékére a Landau-elmélet határozott kijelentéseket tesz: $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\alpha = 0$ (ezt itt nem számoltuk ki, lásd pl. Landau-Lifsic 5. kötet: a Landau-elmélet szerint a fajhő nem szinguláris, csak ugrása van a kritikus pontban).

Az 1960-as évektől egyre több rendszeren végzett egyre pontosabb mérések, egybehangzóan a statisztikus fizikai modelleken végzett numerikus számításokkal, meggyőzően mutatták, hogy az említett termodinamikai mennyiségek a kritikus pontban divergálnak és ezt a divergenciát nagy pontossággal hatványfüggvények írják le, azonban a hatványkitevők, a kritikus exponensek durván különböznek a Landau-elmélet eredményeitől. A Landau-elmélet a szabadenergia sorbafejthetőségének feltevésében hibázik: a kritikus pontbeli óriási ingadozások miatt a szabadenergia a kritikus pontban szinguláris. A kritikus exponensek számértékeinek megmagyarázása vezetett el 1965-70 között a kritikus jelenségek modern elméletének megszületéséhez, amely a fizikai gondolkodás egészét mélyen és maradandóan befolyásolja.