

PACS: 05.40.-a, 05.70.Ce, 05.70.Jk, 05.70.Fh, 64.10.+h, 64.60.-i, 64.60.Bd

В.В. Шелест, А.В. Христов, В.В. Кузнецова

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ УСТОЙЧИВОСТИ В ФЛУКТУАЦИОННОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: efbji@list.ru

Статья поступила в редакцию 5 апреля 2012 года

Рассматривается концепция термодинамики устойчивости с позиции допускаемых в системе флуктуационных соотношений. Используется удобное для анализа наиболее общее представление устойчивости в форме так называемой матрицы устойчивости. Выведены компактные соотношения, связывающие дисперсии основных термодинамических переменных. Показано, как и какие флуктуации, определяемые наложенными на систему условиями связи, обуславливают устойчивое состояние системы, характеризуя опосредованно через детерминант устойчивости и тип фазового перехода.

Ключевые слова: термодинамика устойчивости, флуктуации, фазовые переходы, детерминант устойчивости

Введение

Аномальное поведение термодинамической системы, рассматриваемое как фазовое превращение (ФП), является объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [1–10]. В настоящее время накоплен значительный фактический материал, касающийся ФП. Данное явление описывается в основном феноменологически посредством рассмотрения поведения основных термодинамических переменных S , V , T , P и их производных – термодинамических коэффициентов, которые отражают реакцию системы на возмущающие ее факторы. Интерес к изучению ФП объясняется фундаментальными причинами: стремлением, с одной стороны, объяснить природу соответствующего явления, а с другой стороны – оценить перспективы поиска новых методов управления ФП. В этом аспекте особое внимание исследователей привлекают спин-кроссоверные объекты [4–6,9,10], включая металлоорганические системы со спинактивными ионами металла группы железа [9,10].

Стандартное описание ФП опирается на использование уравнений Клапейрона–Клаузиуса и Эренфеста в случаях ФП первого и второго родов со-

ответственно [1,2]. Уравнения, отражая механические, калориметрические свойства термодинамической системы, связаны с формой потенциала Гиббса [1–3,6]. В случае ФП первого рода в окрестности экстремальной точки наблюдается нарушение непрерывности первой производной потенциала Гиббса (имеется характерный разрыв энтропии или объема системы). В случае ФП более высокого порядка наблюдаются непрерывность и гладкость потенциала Гиббса с вытекающими отсюда последствиями. В первую очередь это отсутствие соответствующих скачков энтропии или объема. Современная термодинамика описывает, наряду с ФП традиционного типа, критические превращения, а также ФП смешанного и закритического типов [1,2,5].

Традиционно описание ФП основано на знании поведения термодинамических коэффициентов, которые могут быть выражены через дисперсии основных термодинамических переменных. В этом плане аномальные свойства системы с термодинамических позиций можно описать в терминах флуктуаций. С точки зрения наблюдаемых в системе флуктуаций по определению [1,2,5] закритические превращения (ЗП), по своей природе непрерывные и неточечные, в отличие от ФП традиционного типа, определяются как чисто флуктуационные [2]. Используемый в работе флуктуационный подход, развиваемый в рамках термодинамики устойчивости, является определенной методологической основой для изучения аномальных свойств системы в схеме новых переменных – дисперсий основных термодинамических переменных.

Описание определенного термодинамического состояния системы, в частности ФП, на основе термодинамики устойчивости требует знания детерминанта устойчивости D^{st} , который представляет собой функцию так называемых коэффициентов устойчивости (SC) или просто «термодинамических коэффициентов» в традиционной терминологии [1,2]. Поскольку SC не независимы, D^{st} может быть представлен в диагональной форме – произведением пары SC [1,5]. В этом плане D^{st} как функция, характеризующая состояние системы, обладает большей информационной емкостью, чем каждый SC в отдельности. Традиционная схема изучения термодинамических свойств вещества базируется на исследовании характеризующих термодинамическое состояние системы соответствующих термодинамических потенциалов или определенных через них термодинамических координат и термодинамических сил, а также термодинамических коэффициентов, являющихся производными от соответствующих термодинамических сил и координат. В термодинамике устойчивости используются как SC, так и детерминант устойчивости [1,2,5,8]. Появляются дополнительные возможности описать систему более комплексно. Флуктуационное представление позволяет выразить SC и D^{st} через дисперсии соответствующих переменных, предусматривая возможность использовать комплексный подход при изучении соответствующей термодинамической ситуации. Флуктуационное пред-

ставление термодинамики устойчивости несет свою, характерную для каждого типа ФП информационную нагрузку.

В вышеизложенном контексте в свете развития нанотехнологий (при изучении ФП в наномасштабе) флуктуационное представление термодинамики устойчивости, дополняя основные методики исследований аномальных свойств молекулярных систем, позволяет более качественно и объективно, с одной стороны, описать тип фазового перехода, а с другой – установить вклад в устойчивость состояния системы соответствующих степеней свободы, определяющих движение ее составных компонентов, и пролить свет на роль соответствующих силовых взаимодействий, характеризующих природу того или иного аномального явления. Тем самым можно качественно сориентировать перспективу технологического приложения.

В последнее время интенсивно исследуются так называемые спиновые переходы (СП) [9,10], рассматриваемые как ФП определенного типа [5], которые характеризуются превращениями вида высокий спин–низкий спин. СП индуцируются термически, барически, световым возбуждением, магнитным полем в высокомолекулярных системах, образованных комплексами спинактивных ионов металлов группы железа. Преследуемая цель – создание высокотехнологичных вычислительных устройств с памятью большой мощности, светоизлучающих и сенсорных устройств.

В подавляющем числе конкретных задач флуктуации достаточно характеризовать с помощью средней квадратичной флуктуации (дисперсии) некоторой физической величины x , определяемой формулой $(\Delta x)^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - (\bar{x})^2$.

Не нарушая общности при рассмотрении среднеквадратичных флуктуаций, ограничимся изотропными телами. В этом случае любая термодинамическая переменная в состоянии термодинамического равновесия является функцией двух других термодинамических переменных, которые могут быть приняты за независимые. В окончательном результате, определяющем значение среднего квадрата той или иной флуктуации, необходимо указать, какая из двух независимых переменных, выбранных для характеристики состояния системы, поддерживается постоянной. Флуктуации рассматриваются в классическом варианте при отсутствии квантовых эффектов.

С физической точки зрения термодинамические флуктуации, не определяя непосредственно такие величины, как энергия, энтропия, объем и т.д. системы, характеризуют их ход, давая представление о скорости изменения одних параметров системы в зависимости от изменения других и при постоянстве третьих, определяющих условия, при которых эти изменения рассматриваются. Флуктуационное представление термодинамики устойчивости открывает соответствующие возможности характеризовать состояние системы, ее устойчивость с позиции флуктуаций. В частности, флуктуации играют важную роль при фазовых переходах, опосредованно определяя их тип [1,2,5], поскольку дисперсии основных термодинамических переменных непосредственно выражаются через термодинамические

коэффициенты. Поведение термодинамических коэффициентов, а значит и флуктуаций, отражает особенности соответствующего фазового превращения.

Дисперсии связаны с термодинамическими коэффициентами, которые, в свою очередь, в концепции термодинамики устойчивости определяют SC . Последние обуславливают так называемый детерминант устойчивости D^{st} [1,2].

Термодинамические коэффициенты, выражаясь через первые производные соответствующих термодинамических сил по термодинамическим координатам, обусловлены, как и квадратичные флуктуации, вторыми производными термодинамических потенциалов. В результате дисперсии оказываются весьма важными величинами, характеризующими состояние системы, позволяя судить о способности системы откликаться на внешние возмущающие ее факторы, оценивать ее термодинамическую устойчивость. Например, в конкретном случае соответствующие дисперсии, выраженные через вторые производные термодинамических потенциалов, характеризуют изменение термодинамических координат S, V в зависимости от обобщенных сил T, P ; или, наоборот, зависимость термодинамических координат системы T, P от изменения S, V при постоянстве тех или иных сил и координат. В частности, приняв за независимые переменные T, P , налагая функциональную связь $S = S(T, P)$, получаем соотношения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(-\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \frac{(\Delta S)_V^2}{kT}. \text{ Аналогично для случая } V = V(T, P)$$

[1–3,7,8,11]. Варианты, когда за независимые переменные, характеризующие систему, берутся величины S, V , а соответствующие параметры T, P являются функциями этих величин, дают другие соотношения [1–3,7,8,11].

Статистическая механика через флуктуационные соотношения позволяет раскрыть связь коэффициентов устойчивости с макроскопическими термомеханическими характеристиками системы и тем самым выявить причины и характер возможных отклонений от равновесия. В определенной мере флуктуационные соотношения и связи косвенно отражают аспекты природного механизма зарождения и развития флуктуаций на микроуровне и влияние микропроцессов в среде на макроскопическое состояние системы.

Характер изменения флуктуационной зависимости SC и D^{st} определяется взаимообусловленными микро- и макросвязями в системе, давая ценную информацию и о силовых взаимодействиях. В частности, это отражается на форме кривых: их непрерывности, плавности и кривизне, наличии разрывов, экстремумов и точек перегибов. В этом качестве флуктуационные соотношения отражают соответствующий физический смысл параметров, которыми оперирует классическая теория термодинамики устойчивости [1,2,5].

Детерминант устойчивости и дисперсионные соотношения

Общему условию устойчивого равновесия однородной системы согласно термодинамическим принципам соответствует минимум энергии Гиббса [1,2]. Относительно небольших отклонений системы от положения равновесия устойчивость равновесного состояния системы описывается в гармоническом приближении изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2} \delta^2 G > 0. \quad (1)$$

При этом вариация термодинамического потенциала $\delta G = (T - T_0)\delta S - (P - P_0)\delta V = 0$ характеризует необходимое условие равновесия, при котором $T = T_0 = \bar{T}$, $P = P_0 = \bar{P}$ (T_0, P_0 – равновесные значения термодинамических переменных); вторая вариация $\delta^2 G > 0$.

Необходимым и достаточным условием устойчивого равновесия однородной системы является положительность так называемого детерминанта матрицы устойчивости [1–3]:

$$\Delta G = (\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V) > 0, \quad (2)$$

где Δ – вариация любого порядка, выводящая систему из равновесия.

Второе слагаемое в (1) – это квадратичная форма, которую можно получить, пользуясь соотношением (2). В энергетическом (S, V) -представлении, когда $\Delta G = \Delta G(S, V)$, соответствующая квадратичная форма выбранных независимых переменных $\Delta S, \Delta V$ согласно (2) приобретает вид [1–3]:

$$\Delta G = D_{11} (\Delta S)^2 + D_{12} \Delta S \Delta V + D_{21} \Delta V \Delta S + D_{22} (\Delta V)^2. \quad (3)$$

Положительность квадратичной формы предопределяет положительность ее детерминанта, составленного из коэффициентов данной формы, и его главных миноров:

$$D^{\text{st}}(S, V) = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} = D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}, \quad D^{\text{st}} > 0, \quad D_{11} > 0, \quad D_{22} > 0. \quad (4)$$

Компоненты детерминанта устойчивости D^{st} – это коэффициенты устойчивости. Они выражаются через основные термодинамические коэффициенты [1,2]. Среди SC выделяют адиабатические коэффициенты устойчивости (ASC) вида $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$, изодинамические коэффициенты устойчивости (ISC) вида $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$. Величины $X_i = \{T, -P, \dots\}$ – интенсивные термодинамические переменные, так называемые термодинамические силы; термодинамические переменные $x_i = \{S, V, \dots\}$ – экстенсивные, так называемые термодинамические координаты.

В энергетическом представлении SC имеют вид

$$D_{11} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V = \frac{T}{C_V}; \quad D_{22} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S = \frac{K_S}{V};$$

$$D_{12} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right) = \frac{1}{V \alpha_S}; \quad (7)$$

$$D_{21} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{C_V K_T \alpha_P}.$$

В силу соотношения Максвелла $D_{21} = D_{12}$.

В диагональной форме детерминант устойчивости равен произведению ASC и ISC:

$$D^{\text{st}} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(- \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{T}{C_P} \right) \left(\frac{K_S}{V} \right) \quad (8)$$

либо

$$D^{\text{st}} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(- \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{T}{C_V} \right) \left(\frac{K_T}{V} \right). \quad (9)$$

В соотношениях (7)–(9) приняты следующие обозначения: C_P, C_V – изобарическая и изохорическая теплоемкости соответственно; α_S, α_P – адиабатический и изобарический коэффициенты теплового расширения; K_S, K_T – адиабатический и изотермический коэффициенты упругости.

Для вычисления дисперсии основных термодинамических переменных S, V, T, P на основе гауссова распределения можно использовать методологию [3], когда функция распределения двух переменных $\omega = A \exp(-\Delta G/2kT)$ (A – нормировочная постоянная). В этом случае ΔG сводится к квадратичной форме флуктуаций (исследуемых переменных $(S, V), (S, T), (S, P), (V, T), (V, P), (T, P)$). В (S, V) -представлении данная квадратичная форма определена выражением (3). Можно показать, что в силу термодинамических соотношений Максвелла для переменных $(S, P), (V, T)$ соответствующая квадратичная форма из-за сокращения перекрестных членов имеет диагональный вид (именно для данных переменных в детерминанте устойчивости $D_{12} = -D_{21}$). Это позволяет согласно [3] говорить о статистической независимости флуктуирующих переменных и символически писать $\overline{(\Delta T \Delta V)} = 0, \overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$, поскольку перекрестные члены в соответствующей квадратичной форме сокращаются. В этих случаях вычисление дисперсий производится согласно [3,7,8] наиболее просто, поскольку функция вероятности распределения для двух переменных распадается на произведение функций от каждой переменной в отдельности. В результате сокращения перекрестных переменных распределения $\omega(\Delta S, \Delta P) \sim \omega_1(\Delta S)\omega_2(\Delta P)$ и $\omega(\Delta T, \Delta V) \sim \omega_1(\Delta T)\omega_2(\Delta V)$. В итоге получаем:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta T)_V^2} &= \frac{kT^2}{C_V}, \quad \overline{(\Delta V)_T^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \\ \overline{(\Delta P)_S^2} &= -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad \overline{(\Delta S)_P^2} = kT \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (10)$$

В то же время можно применить общий простой прием вычисления величины флуктуаций, основанный на их малости. Поскольку любую функцию термодинамических переменных $f_k(x_i, x_j)$, $f_n(x_i, X_j)$ или $f_m(X_i, X_j)$ можно разложить в ряд по отклонениям $\Delta x_i = x_i - \bar{x}_i$, $\Delta X_i = X_i - \bar{X}_i$, то в линейном приближении $\Delta f_k = \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_i} \right)_{x_i} \Delta x_i + \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_j} \right)_{x_j} \Delta x_j$ и т.д. Составляя затем

квадратичную зависимость $\Delta f_i \Delta f_j$ и усредняя ее, получаем желаемый результат. При этом для облегчения расчетов традиционно используется понятие статистической независимости переменных V, T и P, S . Например, полагая $f = P(V, T)$, образуем линейную комбинацию $\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T$. Возведем ее в квадрат $(\Delta P)^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 (\Delta V)^2 + 2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 (\Delta T)^2$. Ус-

реднение данного соотношения без указания условий, при которых оно выполняется, не имеет смысла. Перед усреднением мы обязаны задать состояние системы, а затем выполнить усреднение непосредственно. Поэтому, усредняя данное соотношение с учетом $\overline{(\Delta T \Delta V)} = 0$ при условии связи $T = \text{const}$ или $V = \text{const}$ соответственно, легко получить следующие формулы:

$$\overline{(\Delta P)_T^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 \overline{(\Delta V)_T^2}, \quad \overline{(\Delta P)_V^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \overline{(\Delta T)_V^2}.$$

В более общем случае, когда система находится в состоянии с $S = \text{const}$, находим соотношение $\overline{(\Delta P)_S^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 \overline{(\Delta V)_T^2} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \overline{(\Delta T)_V^2}$. В правильности данных выражений можно убедиться, выполнив непосредственные вычисления. Аналогичные операции можно провести, рассматривая функциональную зависимость $f = S(V, T)$, $f = T(P, S)$ или $f = V(P, S)$.

В принципе, зная затраченные зависимости, вычисляемые прямым путем без каких-либо приближений, $\overline{(\Delta E)_V^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V$ и

$\overline{(\Delta H)_P^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P = kT^2 C_P$, можно определить дисперсии энтропии при

$V = \text{const}$ и $P = \text{const}$: $\overline{(\Delta S)_V^2} = kC_V$ и $\overline{(\Delta S)_P^2} = kC_P$, которые затем можно использовать в расчетах. Отметим, что при установлении определенных дисперсионных соотношений необходимо использовать зависимости между двенадцатью термодинамическими коэффициентами, которые связаны с такими термодинамическими функциями, характеризующими отклик системы на возмущающие ее механические и термические факторы, как α_S , α_P , K_T , K_S , C_P , C_V и др. [6]. При этом напомним, что из этих двенадцати термодинамических коэффициентов только три являются независимыми. Выбор их произволен и диктуется в каждом конкретном случае условиями эксперимента. Опуская детали вычислений, которые можно найти для части вариантов в литературе, отметим лишь отдельные из них. Например, в [3,7,8] были получены: для изотропного тела, помещенного в термостат с температурой T , флуктуации объема $\overline{(\Delta V)_T^2} = -kT(\partial V/\partial P)_T$; в случае, когда вещество (газ или жидкость) было адиабатически изолировано, $\overline{(\Delta V)_S^2} = -kT(\partial V/\partial P)_S$; а также флуктуации объема при постоянном давлении [8] в форме $\overline{(\Delta V)_P^2} = \frac{kT^2}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$. Кроме того, установлена связь $\overline{(\Delta V)_S^2} + \overline{(\Delta V)_P^2} = \overline{(\Delta V)_T^2}$, которая выполняется при условии $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$. Последние два соотношения – это стандартный термодинамический результат связи термодинамических коэффициентов [6]: $\alpha_T - \alpha_S = TV \frac{\alpha_P^2}{C_P}$, где $\alpha_\alpha = \frac{1}{K_\alpha}$ – это сжимаемость в обозначениях [3,7]. В более компактной формулировке получаем $\overline{(\Delta V)_P^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\gamma - 1)$. Здесь коэффициент $\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{K_S}{K_T} = \frac{C_P}{C_V}$. Используя определение $\overline{(\Delta V)_T^2}$, легко получить $\overline{(\Delta P)_T^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^2 \overline{(\Delta V)_T^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = kT \frac{K_T}{V}$ [7]. На основе независимости переменных P и S получают зависимость $\overline{(\Delta P)_S^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$. Рассматривая функциональные зависимости $T(P,S)$, $V(P,S)$, $S(V,T)$, можно получить $\overline{(\Delta T)_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}$, $\overline{(\Delta T)_P^2} = \frac{kT^2}{C_P}$ и т.д. В принципе, используя разные варианты независимых переменных (V,T) , (P,S) , (P,T) , (S,T) , (S,V) , (P,V) , можно выразить средние квадраты флуктуаций термодинамических переменных через термодинамические коэффициенты и определить все встречающиеся комбинации между дисперсиями основных

термодинамических переменных S, V, T, P . Все дисперсионные соотношения, встречающиеся в принципе (только часть из которых можно обнаружить в литературе), можно свести к ограниченному числу компактных связей

$$\begin{aligned}
 \overline{(\Delta S)_T^2} \gamma &= \overline{(\Delta S)_P^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta S)_V^2} \gamma (\gamma - 1), \\
 \overline{(\Delta P)_V^2} \gamma &= \overline{(\Delta P)_S^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta P)_T^2} \gamma (\gamma - 1), \\
 \overline{(\Delta V)_P^2} \gamma &= \overline{(\Delta V)_T^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta V)_S^2} \gamma (\gamma - 1), \\
 \overline{(\Delta T)_S^2} \gamma &= \overline{(\Delta T)_V^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta T)_P^2} \gamma (\gamma - 1).
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Данные соотношения можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 \overline{(\Delta S)_T^2} &= \overline{(\Delta S)_P^2} - \overline{(\Delta S)_V^2}, & \overline{(\Delta P)_V^2} &= \overline{(\Delta P)_S^2} - \overline{(\Delta P)_T^2}, \\
 \overline{(\Delta V)_P^2} &= \overline{(\Delta V)_T^2} - \overline{(\Delta V)_S^2}, & \overline{(\Delta T)_S^2} &= \overline{(\Delta T)_V^2} - \overline{(\Delta T)_P^2}.
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

В правильности выведенных соотношений (11), (12) можно убедиться прямыми вычислениями с использованием зависимости между термодинамическими коэффициентами [6]. В упрощенной схеме для этого следует взять линейные разложения вариаций $\Delta S(V, T)$, $\Delta P(V, T)$, $\Delta V(P, S)$, $\Delta T(P, S)$, возвести их в квадрат и усреднить при условиях статистической независимости переменных (V, T) и (P, S) (условия $\overline{(\Delta T \Delta V)} = 0$, $\overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$). Полученные соотношения между средними надо согласовать с условиями связи, накладываемыми на систему, – постоянство тех или иных термодинамических переменных. Соотношения (11), (12) демонстрируют перестановочную симметрию в отношении термодинамических переменных. Наблюдается взаимозаменяемость T и P , S и V . Данная перестановочная симметрия в отношении термодинамических переменных – следствие термодинамического подхода, когда при описании взаимодействующих подсистем целой системы, разбиваемой на составные части, пренебрегают интерференционными слагаемыми. Это предполагает независимость поступательного, вращательного и колебательных движений или использование адиабатического принципа, в частности независимости электронных и ядерных степеней свободы движения. С позиции термодинамики это соответствует аддитивности термодинамических потенциалов, которые могут быть представлены при малых изменениях параметров, характеризующих равновесное состояние системы, полными дифференциалами.

Выражая SC через дисперсии основных термодинамических переменных (квадратичные флуктуации $\overline{(\Delta P)^2}$, $\overline{(\Delta S)^2}$, $\overline{(\Delta T)^2}$, $\overline{(\Delta V)^2}$):

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{K_T}{V} = \frac{\overline{(\Delta P)_T^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta V)_T^2}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \frac{\overline{(\Delta T)_V^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta S)_V^2}},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} = \frac{\overline{(\Delta T)_P^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta S)_P^2}}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{K_S}{V} = \frac{\overline{(\Delta P)_S^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta V)_S^2}},$$
(13)

функцию D^{st} согласно (9) можно записать в виде

$$D^{\text{st}} = \frac{\overline{(\Delta P)_T^2} \overline{(\Delta T)_V^2}}{(kT)^2} = \frac{\overline{(\Delta P)_S^2} \overline{(\Delta T)_P^2}}{(kT)^2} =$$

$$= \frac{(kT)^2}{\overline{(\Delta S)_V^2} \overline{(\Delta V)_T^2}} = \frac{(kT)^2}{\overline{(\Delta S)_P^2} \overline{(\Delta V)_S^2}}.$$
(14)

Соотношение (14) можно модифицировать, если учесть так называемые термодинамические «соотношения неопределенности»:

$$(kT)^2 = \overline{(\Delta S)_V^2} \overline{(\Delta T)_V^2} =$$

$$= \overline{(\Delta S)_P^2} \overline{(\Delta T)_P^2} = \overline{(\Delta V)_S^2} \overline{(\Delta P)_S^2} = \overline{(\Delta V)_T^2} \overline{(\Delta P)_T^2}.$$

В таком варианте

$$D^{\text{st}} = \frac{\overline{(\Delta P)_T^2}}{\overline{(\Delta S)_V^2}} = \frac{\overline{(\Delta P)_S^2}}{\overline{(\Delta S)_P^2}} = \frac{\overline{(\Delta T)_P^2}}{\overline{(\Delta V)_S^2}} = \frac{\overline{(\Delta T)_V^2}}{\overline{(\Delta V)_T^2}}.$$
(15)

Соотношения (14), (15), связывающие детерминант устойчивости с дисперсиями термодинамических переменных, можно рассматривать как связь дисперсий на своеобразном флуктуационном поле. В этом случае D^{st} выступает как некий коэффициент пропорциональности. Величина D^{st} в каждом конкретном случае определяет вес (вклад), вносимый в состояние устойчивости той или иной флуктуации, но не отдельно взятой, а через их соотношение. Флуктуационное представление SC и D^{st} является по сути «перенормировкой» проблемы устойчивости, представляя ее основные параметры в форме новых переменных. При этом наглядно видна характерная для термодинамики симметрия в отношении перестановки переменных (P, V) и (S, T) , а также соответствующих термодинамических сил P, T и координат S, V (см. (11), (12), (15)).

Обсуждение

С математических позиций по определению $0 \leq D^{\text{st}} \leq \infty$. Для реального критического состояния $D^{\text{st}} = 0$. Для фазовых переходов стандартного типа (ФП первого и второго родов) SC терпят разрыв (рис. 1), D^{st} как функция определенных термодинамических переменных в точке перехода может также характеризоваться разрывом [1,2]. Это объясняется тем, что ФП первого рода характеризуется разрывом первых производных потенциала Гиббса (скачки энтропии и объема), а для ФП второго рода характерны скачки вторых производных потенциала Гиббса (скачки теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и коэффициентов сжимаемости) при переходе системы из одной фазы в другую. Для закритического перехода (ЗП) $D^{\text{st}} > 0$ и $SC > 0$ (рис. 2–6). В целом закритические переходы можно характеризовать так [1,2,5]:

$$\begin{aligned} X'_i &= X''_i, \text{ т.е. } (T' = T'', P' = P''), \\ x'_i &= x''_i, \text{ т.е. } (S' = S'', V' = V''), \\ (\partial X_i / \partial x_i)_{X_j} &> 0, \text{ т.е. } \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P > 0 \text{ и т.д.}, \\ (\partial^2 X_i / \partial x_i^2)_{X_j} &= 0, \text{ т.е. } \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2} \right)_P = 0 \text{ и т.д.} \end{aligned} \quad (16)$$

В закритической области D^{st} и SC непрерывны и положительны, в основном оказываются плавными функциями, проходящими через экстремум [1,2,5]. Рис. 1–6 показывают соответствующие зависимости SC и D^{st} для некоторых веществ и характерные особенности соответствующих ФП. Каждая конкретная точка на кривых характеризуется как численным значением соответствующих SC и D^{st} , так и определенными флуктуационными соотношениями в соответствии с (13)–(15).

Кривые на рис. 1 наглядно демонстрируют докритические, критические и закритические превращения в веществе на примере воды. Вблизи

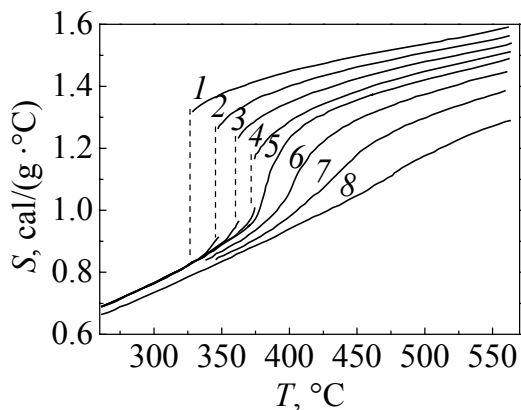


Рис. 1. Изобары термической зависимости энтропии S при докритическом (1–4), критическом и закритическом (5–8) переходах в воде для следующих значений давления P , ат [2]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400, 8 – 600

критической области до критической температуры наблюдается очень резкий подъем – это точечные ФП или ФП первого рода, которые характеризуются скачком энтропии через область полной неустойчивости. После критического перехода наблюдаются неточечные или ЗП, характеризующиеся отсутствием скачков энтропии (объема). Здесь наблюдаются непрерывные, постепенно и все более сглаживаемые кривые с уменьшением угла наклона по мере увеличения давления. Система проходит через область пониженной устойчивости, соответствующей точкам перегиба на графиках.

На рис. 2, 3 демонстрируются типичные температурные зависимости SC для веществ с ЗП. ЗП – это ФП, заключающийся в непрерывных изменениях свойств состояния вещества, которые происходят на некотором интервале температур (давлений). Он сопровождается прохождением через область пониженной устойчивости, соответствующей на графиках окрестности минимума кривой. Сама же величина минимума (ордината графиков в точке ЗП), с одной стороны, характеризует степень «закритичности» состояния вещества при данных термодинамических условиях или величину отклонения от критического состояния вещества, в котором $C_p(T_c) = \infty$, а с другой – степень устойчивости – чем выше минимум кривой над осью абсцисс, тем устойчивее система по отношению к состояниям, расположенным ниже минимума и не принадлежащим кривой. По отношению к другим состояниям, лежащим на кривой выше минимума, равновесие в точке ЗП, являясь флуктуационно динамическим, характеризуется пониженной устойчивостью.

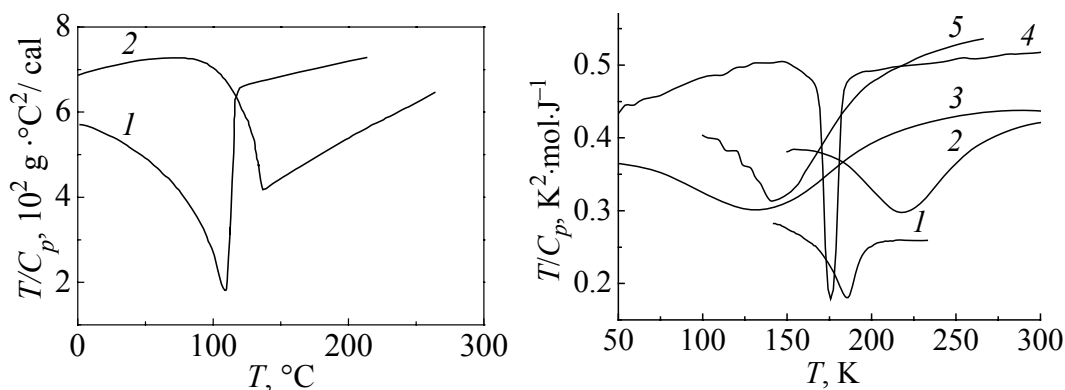


Рис. 2. Термическая зависимость SC для полиэтилена высокого (1) и низкого (2) давления [2], находящегося в закритической области

Рис. 3. Термическая зависимость SC спин-кроссоверных соединений [5]: 1 – $\text{Fe}(\text{hyptr})_3\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2$, 3 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$, 4 – $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, 5 – $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Наиболее наглядно изменение устойчивости в закритической области демонстрируют графики на рис. 4–6. Степени устойчивости равновесного состояния при переходе вещества из ферро- в парамагнитное состояние для Ni и Fe различны (рис. 6). У ферромагнетика Fe кривая D^{st} лежит ниже, чем у Ni. Процессы трансформации вещества при изменении температуры также

характеризуются формой кривой D^{st} , изменением ее кривизны, скоростью изменения формы и кривизны.

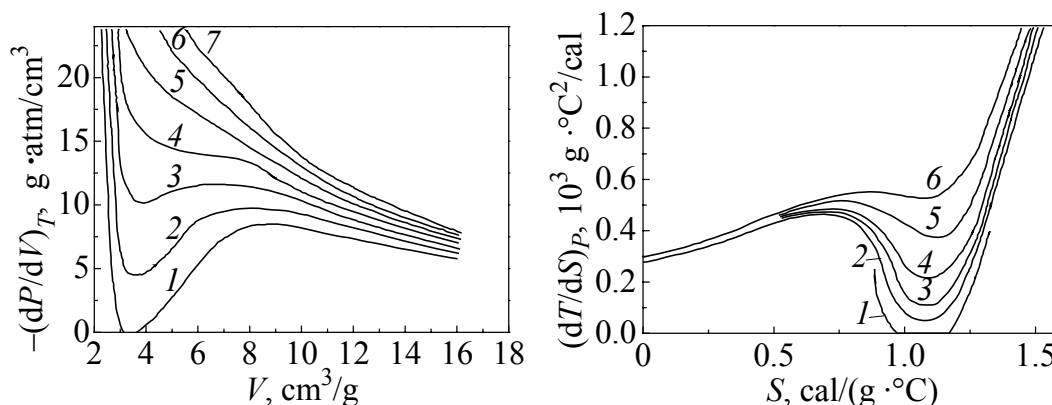


Рис. 4. Зависимость коэффициента устойчивости SC воды (коэффициент упругости) от объема при различных температурах T , °C [2]: 1 – 370, 2 – 380, 3 – 390, 4 – 400, 5 – 410, 6 – 420, 7 – 430. Разрыв на кривой 1 соответствует ФП первого рода. Величины минимумов кривых 2–7 характеризуют меру устойчивости системы в закритической области, где наблюдается максимум развития флуктуаций для данного состояния вещества (точки, в которых вторые производные равны нулю)

Рис. 5. Зависимость SC воды от энтропии при различных давлениях P , at [2]: 1 – 200, 2 – 240, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 600, 6 – 900. Величина $(\partial T/\partial S)_P > 0$ в точке минимума кривой характеризует степень устойчивости закритического превращения. Положительность второй производной соответствует максимальному развитию флуктуаций в закритической области

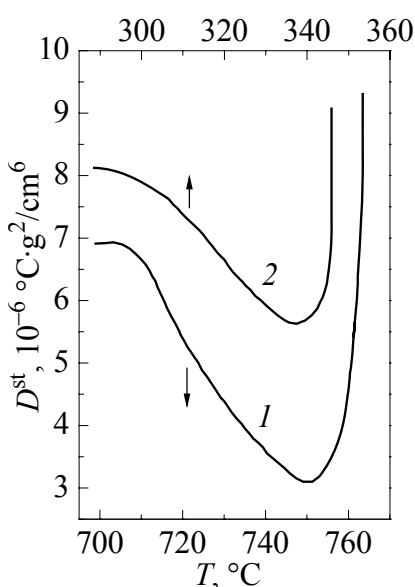


Рис. 6. Термическая зависимость D^{st} ферромагнитных веществ Fe (1) и Ni (2) для ЗП [2]

На рис. 4, 5 отчетливо выделены области пониженной устойчивости, соответствующие минимальным значениям графиков. Показана трансформация SC при переходе от ФП первого рода, когда наблюдается разрыв (при $T_1 = 370^\circ\text{C}$ – рис. 4; при $P_1 = 200$ at – рис. 5), к ЗП с ростом T и P в соответствующих случаях. С повышением величины термодинамических сил T , P наблюдается подъем минимума графика, что соответствует росту устойчивости данного ЗП по отношению к нижней ветви. Иными словами, с ростом термодинамических сил области пониженной устойчивости (минимумы графиков) сдвигаются вверх. Видно, что области пониженной устойчивости, в которых вторые производные графиков равны нулю, с изменением T или P трансформируются – изменяются их условные

границы (что фиксируется изменением графиков и кривизны кривых) таким образом, что область пониженной устойчивости расширяется, утрачивает четкие границы, при этом вторая производная становится отрицательной (рис. 4, 5).

Анализ D^{st} и SC в флуктуационном представлении позволяет более объективно судить о природе фазовых превращений, наблюдаемых в системе при определенных условиях, и более качественно оценивать ее физическое состояние с точки зрения кооперативных эффектов.

Закритические превращения характеризуются непрерывностью, плавностью и экстремальностью D^{st} и SC . Поэтому флуктуации системы хорошо описываются гауссовым распределением. Этого нельзя однозначно сказать о фазовых переходах первого и второго родов.

По сути изучение поведения SC и D^{st} позволяет полнее охарактеризовать тип ФП [1,2]. Например, по графику термической зависимости для одного из SC или D^{st} определяется температура перехода (рис. 2, 3, 6). Для ФП первого рода при этой температуре перехода будут наблюдаться скачки энтропии (рис. 1) и объема, для ФП второго рода – скачки теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и сжимаемости. В этих случаях SC и D^{st} также будут изменяться скачком. В то же время в критическом и закритическом переходах скачки термодинамических коэффициентов отсутствуют (рис. 1–3). Коэффициенты устойчивости и детерминант устойчивости в случае критического состояния будут проходить через нули (их экстремумы принадлежат оси абсцисс), а в случае закритического перехода – через минимумы (их экстремумы находятся всегда выше оси абсцисс, расстояние до которой количественно характеризует степень устойчивости системы) (рис. 2–6). SC и D^{st} ведут себя как функции соответствующих термодинамических переменных, поскольку отражают зависимость от них через такие термодинамические функции, как теплоемкость и др. Общее состояние системы, природа ФП отражаются в форме и особенностях кривых SC и D^{st} : в их симметрии/асимметрии относительно оси, перпендикулярной оси абсцисс и проходящей через экстремум данной функции; в их непрерывности, гладкости, плавности и кривизне; в «пространственном» расположении экстремумов относительно осей координат и наличии таких особых точек кривых, как точки перегиба, если они присутствуют [1,2,5]. Поскольку ФП первого и второго родов являются точечными с характерной кривизной SC , то, в отличие от закритических превращений, не являющихся точечными (для SC в закритической области характерно стремление к гауссообразной зависимости [5]), вполне объяснимы мотивы исследовать ЗП с точки зрения флуктуаций, описываемых нормальным распределением.

Прослеживается определенная симметрия в отношении перестановок термодинамических сил P , T и координат S , V , что на самом деле является следствием приближения малости флуктуаций и описания их на основе нормального распределения. Асимметрия в действии на систему термоди-

намических сил T и P состоит в том, что последовательное малое действие их на систему возвращает ее в исходное состояние. В реальности при больших отклонениях от равновесия данная «симметрия» нарушается. В общем случае «равноправие» между T и P не соблюдается, как и между термодинамическими координатами S и V . В принципе этого и следует ожидать, поскольку переменные P , V отвечают за пространственные характеристики системы, а переменные S , T – за временные характеристики. Согласно принципам термодинамики S , V – это экстенсивные переменные, а P , T – интенсивные.

Величины P , V в термодинамике обуславливают работу по изменению расстояний между энергетическими уровнями, тогда как величины S , T характеризуют распределение частиц по этим уровням и способ такого распределения. Энтропия согласно принципу Больцмана отражает число способов реализации данного распределения. Наблюдаемая же симметрия – это следствие термодинамических постулатов, когда пренебрегают взаимодействиями, которые перемешивают считающиеся в термодинамике независимыми определенные степени свободы системы. В термодинамике выделенные объемы взаимодействуют через границу, но при этом граничными взаимодействиями пренебрегается. Данное существенное приближение позволяет наполнить определенные переменные таким конкретным механическим и классическим содержанием, как координаты и силы. Из термодинамических принципов следует, что закон сохранения энергии $dE = TdS + PdV$ в математическом смысле соответствует полному дифференциалу. Это положение эквивалентно условию равенства смешанных производных по переменным S , V , являющимся естественными переменными термодинамического потен-

циала – внутренней энергии $E(S, V)$. Данное условие $\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$, демонстрирующее симметрию в перестановке (S, V) , приводит к эквивалентному соотношению Максвелла $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$, которое можно записать, используя свойства якобианов, в виде $\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)}$ или, при условии, что

$\partial(P, V)/\partial(S, V) \neq 0$, в форме калибровки $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = -1$. Соотношение Максвелла или калибровка в энергетическом (S, V) -представлении демонстрирует определенные соотношения симметрии, наблюдаемые в термодинамике (инвариантность полученных соотношений при одновременной замене $P \leftrightarrow V$ и $S \leftrightarrow T$, а также $T \leftrightarrow P$ и $S \leftrightarrow V$).

Необходимо отметить, что при самом общем подходе, согласно рассмотрению Гиббса, определение дисперсии давления включает факторы, неучтенные в данном подходе, которые существенно проявляют себя в замкну-

той системе. В реальности при рассмотрении «газа», заключенного в замкнутом объеме [13]:

$$\overline{(\Delta P)_{S,T}^2} = -kT \left[\left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} \right)_{S,T} - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,T} \right]. \quad (17)$$

Обычно обращают внимание на первый член в (17). Тогда как второй член при определенных условиях может быть сколь угодно большим ввиду того, что он зависит от крутизны потенциального барьера, обусловленного границей, а не от уравнения состояния $P(V,T)$ как для первого слагаемого. Второе

слагаемое в (17), определяемое как $kT \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} \right)_{S,T}$, имеет природу, существ-

венно отличную от природы первого члена $-kT \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} \right)_{S,T}$, зависящего от

состояния «газа», а не от качества стенок «сосуда» (границ). Рассматриваемые в работе флуктуации давления обусловлены именно первым членом в (17) и только. Второе слагаемое в (17) имеет особое значение для спинкроссовых систем, содержащих координированные ионы переходных металлов. По своей природе он имеет знак, противоположный первому члену, а по величине может и превосходить первый. При всем при этом в результате изменения условий первый и второй члены в (17), изменяясь в некотором пространстве термодинамических переменных по собственному закону, могут в принципе компенсировать друг друга, определяя тем самым особое состояние системы в целом. Именно второе слагаемое в (17) и определяет своеобразный характер вибронной связи в металлосодержащих спинкроссовых (SCO) системах.

Смысл величины $\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ можно выяснить только при детальном

рассмотрении закона сил, действующих на «частицы газа» со стороны «стенок сосуда», границы которого можно аппроксимировать потенциалом с очень крутым подъемом. Очевидно, радиус действия этих сил очень мал. В то же время обстоятельства, формирующие эти силы, могут носить кооперативный характер, как, например, в SCO-системах [4,5,9,10]. Роль границы для локальной электронной подсистемы, формирующей спиновое состояние (валентных $3d$ -электронов переходного металла, помещенного в матрицу), играет потенциал, действующий со стороны как внешнего окружения (лиганды первой координационной сферы и другие), так и остова.

Демонстрация примера «газ в сосуде» свидетельствует о роли факторов, ограничивающих свободное передвижение частиц (притяжение между ними, поверхность и др.), которые в определенном смысле можно представить как некий средний потенциал, действующий на частицу. В этом же смысле потенциал можно рассматривать как моделирующий «границу» с определенными свойствами. В принципе условия, накладываемые на движение частиц, можно аппроксимировать самыми экзотическими потенциалами с нелокальными свойствами. Поэтому любая модификация «границы» как ограничивающего свободное движение частиц фактора в форме некоего потенциала – вполне разумная процедура. В этом контексте вполне разумным, по мнению авторов, является положение о роли обменно-корреляционного потенциала, действующего на валентные $3d$ -электроны спинактивного иона металла в спин-кроссоверных системах со стороны остовных электронов. Более того, авторы полагают, что обменно-корреляционные взаимодействия в электронной оболочке переходного металла играют во многих случаях более существенную роль, чем принято считать. А разделение электронов в этих структурных единицах на остовные и валентные более чем условно.

Отсутствие перекрестных членов в квадратичной форме величины ΔG , когда в (2) одни термодинамические переменные зависят от других (в (V,T) -представлении функции $P = P(V,T)$ и $S = S(V,T)$, а также в (P,S) -представлении функции $V = V(P,S)$ и $T = T(P,S)$), говорит об ортогональности (независимости) переменных соответствующей квадратичной формы. В термодинамическом смысле данная ортогональность трактуется как независимость флуктуаций при заданных условиях. Так, равенство $\overline{(\Delta V \Delta T)} = 0$ отражает факт независимости величин $\overline{(\Delta V)}_T$ и $\overline{(\Delta T)}_V$. Аналогично этому в термодинамике независимыми являются флуктуации числа частиц, содержащихся в объеме, и самого объема. В то же время равенство $\overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$ отражает факт независимости флуктуаций $\overline{(\Delta P)}_S$ и $\overline{(\Delta S)}_P$, что, в свою очередь, говорит о независимости распределения частиц по энергетическим уровням при изменении расстояний между уровнями, и наоборот.

Общая концепция термодинамики устойчивости, выраженная в положительности так называемого детерминанта матрицы устойчивости $\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0$, позволяет получить объективную информацию о поведении термодинамических коэффициентов при рассмотрении системы в конкретных заданных условиях постоянства каких-либо термодинамических переменных [1]. Подчеркнем, неравенство (2) отражает наиболее общее положение термодинамики устойчивости однородной системы. Условия устойчивости произвольного состояния однородной системы можно найти, используя данное неравенство для определителя матрицы устойчивости, вы-

ражающее необходимое и достаточное условие устойчивости системы. При таком фундаментальном подходе отклонения термодинамических переменных от равновесных (или средних) учитывают степени любого порядка [1]. В то же время квадратичная форма для соответствующих термодинамических переменных (3) учитывает только второй порядок, что является лишь следствием более общего положения. В этом контексте, используя основную формулировку термодинамики устойчивости, можно получить как уже известные условия устойчивости, так и дополнительную информацию о состоянии системы, находящейся в определенных условиях (докритических, критических, закритических) в форме соответствующих неравенств. В принципе данные неравенства можно перевести и на язык флуктуаций.

Приведем примеры использования фундаментального неравенства (2) [1]. Так, если выбрать в качестве независимых переменных параметры V и T , тогда $P = P(V, T)$, и при $T = \text{const}$ из исходного неравенства получим

$$\Delta P \Delta V = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots < 0.$$

Если рассматривать критическое состояние, в котором $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$, то

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots < 0. \text{ Это неравенство будет справедливо при любом } \Delta V \leq 0, \text{ если}$$

$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0$. По сути это определение критической точки в переменных P, V . Поэтому, если приближаться к критической точке со стороны закритической области по кривой, которая характеризуется условиями $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ и $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$, то в закритической

области большей устойчивости системы соответствует условие $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0$.

В то же время у третьей производной может быть и обратный знак неравенства. Это говорит о некоторой асимметрии устойчивости точек в закритической области, которые характеризуются различным знаком третьей производной.

Заметим, что среднеквадратичная флуктуация объема в стандартной ситуации, когда применимо нормальное распределение переменных, $\overline{(\Delta V)^2}_T = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, тогда как в критической точке $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$ и флуктуации объема стремятся к бесконечности. В этом случае вышеприведенное соотношение для флуктуации не имеет места. В критической точке необходи-

мо учитывать третью производную по давлению и считать

$$\overline{(\Delta V)^2}_T = \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \sqrt{-\frac{6kT}{\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T}} \quad [11].$$

Тем не менее вопрос о применимости ка-

кого-либо разложения в критической точке, по нашему мнению, не снимается и является дискуссионным [1–3, 12–14]. Более того, как следует из формулы (17), правильное описание флуктуаций внутреннего давления требует знания сил короткодействия, которые в критических областях могут вызывать большие изменения физических макроскопических характеристик системы. Задача полноценного описания флуктуационных процессов в областях аномального поведения вещества требует фундаментального подхода, связанного с вопросами корреляций определенных степеней свободы, которые характеризуют кооперативные связи микро- и макросистемы. Это касается не только чисто критического состояния вещества, но и таких явлений, как ФП точечного типа (ФП первого и второго родов), ФП неточечного типа (закритических превращений), а также ФП, которые принято относить к смешанному типу.

Если характеризовать однородную систему независимыми переменными S, P , тогда $T = T(S, P)$, и из неравенства детерминанта матрицы устойчивости

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0 \quad \text{при } P = \text{const} \quad \text{получаем} \quad \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P (\Delta S)^2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P (\Delta S)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P (\Delta S)^4 + \dots > 0.$$

При этом, если $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 0$, то

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P (\Delta S)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P (\Delta S)^4 + \dots > 0.$$

Для того чтобы неравенство было

справедливо, при любом $\Delta S \leq 0$ должно быть $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P = 0$, $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P > 0$. Это

условия устойчивости критической точки. Однако, если первая производная

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0, \quad \text{то при условии } \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P = 0 \quad \text{возможны оба знака третьей произ-$$

водной $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P \leq 0$, что соответствует закритической области. Состояния с

положительным знаком третьей производной более устойчивые. Наблюдается некая асимметрия устойчивости состояний, которые характеризуются разным знаком третьей производной в закритической области.

В заключение подчеркнем, что флуктуации информативны не только как некоторая количественная мера, выраженная через величины термодинамических коэффициентов, определяющих, в свою очередь, SC и D^{st} , отражая

тем самым степень устойчивости состояния вещества. Кроме этого, флуктуации выступают как характеристика внутреннего движения системы, отражая специфику ее внутренних микроскопических свойств. По своей сути флуктуации, будучи проявлением на макроуровне внутренних степеней свободы движения системы, опосредованно через величину и характер зависимости термодинамических переменных и потенциалов раскрывают на макроуровне внутреннее квантово-механическое содержание исследуемых объектов. В то же время использование классического определения флуктуаций неявно предполагает пренебрежение квантовыми флуктуациями. Это означает, что время релаксаций τ или характерное время изменения некоторой величины x , подчиняющееся условию $dx/dt \sim x/\tau$, отвечает такому неравновесному значению Δx , которое удовлетворяет условию квантовой неопределенности $\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}$. Условие $\Delta x \ll x$ приводит к таким ограничениям, накладываемым на изменение энергии и энтропии, что в конечном итоге приводит к условию $\tau \gg \frac{\hbar}{kT}$ [3].

Исследование свойств вещества с точки зрения флуктуационных особенностей затрагивает важные фундаментальные принципы. Термодинамика устойчивости опирается на концепцию аддитивных и неаддитивных переменных, разделяя их на обобщенные координаты и термодинамические силы, отвечающие, в свою очередь, за механические свойства и временные зависимости. Основное допущение термодинамики состоит в пренебрежении или исключении энергии взаимодействия между двумя подсистемами, хотя именно она является единственной причиной, обуславливающей обмен энергией между подсистемами и установление между ними термодинамического равновесия. Подразумевается наличие некоторой энергии взаимодействия, однако столь малой, что ею можно пренебречь, считая подсистемы в некотором смысле независимыми. Понятно, что существование взаимодействий и связей с разной инерционной способностью себя реализовывать предполагает существование в системе корреляционных связей, приводящих к перемешиванию внутренних степеней свободы. В этом случае подобное состояние системы должно быть отражено через флуктуации перекрестного типа. Но с точки зрения термодинамических концепций некоторые флуктуации при определенных условиях считаются ортогональными или в статистическом смысле – статистически независимыми. Многие физические явления предполагают участие корреляционных связей в системе, которые должны быть отражены через флуктуации перекрестного типа, обусловленные перемешиванием внутренних степеней свободы.

В принципе особенности внутреннего состояния системы, обуславливающие ее макроскопические свойства, в той или иной мере отражены SC и D^{st} . В том числе специфика внутренних связей может быть отображена графически через их функциональную зависимость от одних термодинамиче-

ских переменных при постоянстве других. При этом форма кривых обладает большой информативностью, раскрывая свойства соединений с точки зрения термодинамики устойчивости через их симметрию относительно прямых, проходящих через минимумы исходных графиков параллельно осям ординат; наличие экстремумов и точек перегиба на кривых, их относительное расположение; кривизну кривых.

Флуктуационный подход в концепции термодинамики устойчивости обладает существенной мобильностью. Существует шесть квадратичных форм вариаций двух термодинамических переменных, выбираемых из четырех (S, V, T, P). Каждая квадратичная форма – это одно из шести представлений, отличающихся выбором двух независимых переменных. Каждой из них соответствует определенный детерминант устойчивости. Последний определяется через три коэффициента устойчивости, которые можно принять за независимые. Остальные девять SC находятся согласно существующим соотношениям между термодинамическими коэффициентами.

Выводы

Определена компактная связь между основными термодинамическими квадратичными флуктуациями (11), (12). Выявлена симметрия в флуктуационных соотношениях (11), (12) по отношению к перестановкам интенсивных (T, P) и экстенсивных (S, V) переменных. Подобная симметрия является следствием таких термодинамических принципов, как рассмотрение системы с позиции независимости внутренних степеней свободы движения системы (независимости поступательного, вращательного, колебательного движения) и их аддитивного вклада в ее макроскопические характеристики (термодинамические и калориметрические коэффициенты – коэффициент объемного расширения, теплоемкость и т.д.). С позиций статистической физики это следствие применения в расчетах нормального гауссового распределения и пренебрежения корреляционными связями, что влечет независимость флуктуаций давления энтропии ($\overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$), объема и температуры ($\overline{(\Delta V \Delta T)} = 0$).

В выведенных соотношениях (14), (15), связывающих детерминант устойчивости с дисперсиями термодинамических переменных, D^{st} можно рассматривать как определенный коэффициент пропорциональности или связи между дисперсиями. Величина D^{st} в каждом конкретном случае определяет вес (вклад), вносимый в состояние устойчивости той или иной флуктуации, но не отдельно взятой, а через их парное соотношение. Это является следствием определения D^{st} в диагональной форме как произведения двух SC, каждый из которых определяется через соответствующий термодинамический коэффициент, связанный с определенной квадратичной флуктуацией (13).

Анализ D^{st} и SC в флуктуационном представлении позволяет более объективно оценивать принадлежность определенного фазового превращения к

соответствующему типу [1,2,5] (рис. 1–6). По определению устойчивости $0 \leq D^{st} \leq \infty$. Для закритических переходов $D^{st} > 0$ и $SC > 0$ [2,5]. Системы с закритическими переходами рассматриваются как «газ» соответствующих флуктуирующих зародышевых состояний, превращающихся друг в друга и находящихся по отношению друг к другу в определенном термодинамическом равновесии, характерном для соответствующей однородной среды [2,5]. В точке критического перехода $D^{st} = 0$, $SC = 0$. Для ФП первого и второго родов D^{st} в точке перехода может быть не определен и может иметь разрыв совместно с некоторыми SC [2]. Это обусловлено характерными обстоятельствами: для ФП первого рода – разрыв первых производных энергии Гиббса (скачки энтропий и объема); для ФП второго рода – разрыв вторых производных энергии Гиббса (скачки теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и сжимаемости).

Флуктуационное представление параметров, характеризующих термодинамическую устойчивость системы, оттеняет те качественные особенности системы, которые проявляются при ее аномальном поведении. С позиции термодинамики устойчивости анализ особенностей таких аномальных состояний, как ФП докритического, критического, закритического и смешанного типов становится наглядным, объективно предметным, приобретая в большей степени фундаментальный смысл.

1. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. *В.К. Семенченко*, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
3. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
4. *В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко*, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001); ФТВД **11**, № 4, 42 (2001); ФТВД **16**, № 2, 28 (2006); ФТВД **18**, № 2, 42 (2008); Тезисы Междунар. конф. «Высокие давления – 2008», 196 (2008); Proc. of First Inter. Symp. «Supramolecular and nanochemistry: toward applications. SNCTA–2008», 20 (2008).
5. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, Труды Междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2009», 243 (2009); ФТВД **21**, № 3, 39 (2011).
6. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
7. *М.А. Леонтович*, Введение в термодинамику. Статистическая физика, Наука, Москва (1983).
8. *Задачи по термодинамике и статистической физике*, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
9. *Г.Г. Левченко, А.В. Христов*, Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин, «Ноулидж», Донецк (2010).
10. *P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering*, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994); *P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin*, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
11. *К.Б. Толыго*, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киев. ун-та, Киев (1966).

12. Уравнения состояния газов и жидкостей. Сб. статей АН СССР, Наука, Москва (1975).
13. Я.П. Терлецкий, Статистическая физика, Высшая школа, Москва (1973).
14. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).

В.В. Шелест, О.В. Христов, В.В. Кузнецова

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ТЕРМОДИНАМІКИ СТІЙКОСТІ У ФЛУКТУАЦІЙНОМУ УЯВЛЕННІ

Розглядається концепція термодинаміки стійкості з позицій, які допускаються в системі флуктуаційних співвідношень. Використовується додатне для аналізу найбільш загальне уявлення стійкості у формі так би мовити матриці стійкості. Виведено компактні співвідношення, що зв'язують дисперсії основних термодинамічних змінних. Показано, яким чином і які флуктуації, що визначаються накладеними на систему умовами зв'язку, обумовлюють стійкий стан системи, характеризуючи опосередковано через детермінант стійкості і тип фазового переходу.

Ключові слова: термодинаміка стійкості, флуктуації, фазові переходи, детермінант стійкості

V.V. Shelest, A.V. Khristov, V.V. Kuznetsova

SOME ASPECTS OF THERMODYNAMICS OF STABILITY IN FUNCTIONAL REPRESENTATION

The concept of thermodynamic stability is considered from the point of view of fluctuation relations allowed in the system. The most common view for stability is used in the easily analyzed form of so-called matrix of stability. We derive compact relations connecting the dispersion of the basic thermodynamic variables. It is shown, how and what fluctuations, defined by conditions of bonds imposed on the system, cause the steady state of the system, describing it indirectly through the determinant of stability and the type of the phase transition.

Keywords: stability thermodynamics, fluctuation, phase transitions, stability determinant

Fig. 1. Isobars of thermal dependence of the entropy S under subcritical (1–3), critical (4) and post-critical (5–8) transitions in the water for the following values of pressure P , at [2]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400, 8 – 600

Fig. 2. The thermal dependence of the SC for polyethylene of high (1) and low (2) pressure [2] in the post-critical region

Fig. 3. The thermal dependence of the SC spincrossover compounds [5]: 1 – $\text{Fe}(\text{hyptr})_3\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$, 3 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$, 4 – $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, 5 – $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Fig. 4. The volume dependence of stability factor of the water SC (the coefficient of elasticity) at different temperatures T , °C [2]: 1 – 370, 2 – 380, 3 – 390, 4 – 400, 5 – 410, 6 –

420, 7 – 430. The break in the curve 1 corresponds to the first order phase transition. The values of the minima of curves 2–7 characterize the measure of stability of the system in the supercritical region, where the maximum of evolution of fluctuations is observed for the given state of substance (the points where the second derivatives are equal to zero)

Fig. 5. The entropy dependence of the water SC at different pressures P , at [2]: 1 – 200, 2 – 240, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 600, 6 – 900. The value $(\partial T/\partial S)_P > 0$ at the minimum of the curve characterizes the degree of stability of the supercritical transformation. The positivity of the second derivative corresponds to the maximum evolution of fluctuations in the supercritical region

Fig. 6. The thermal dependence of D^{st} of ferromagnetic substances Fe (1) and Ni (2) for post-critical transition [2]