arXiv:2303.06405v1 [cond-mat.stat-mech] 11 Mar 2023

关于二元溶液向非均匀相转变的理论

Yu.M. Poluektov* 和 A.A. Soroka

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology", 61108 Kharkov, Ukraine

在作者此前提出的二元溶液向空间非均匀态相变的理论模型框架内 [1], , 研究了考虑非线性效应时，自由能展开中的浓度三次项所起的作用。研究表明，考虑三次项有助于均匀态的稳定。 [1], 中讨论的各向同性介质中两种非均匀相的存在，仅在溶液浓度为一半时才有可能。计算了非均匀性效应对热力学量的贡献。从均匀态出发的相变以及非均匀相之间的相变均为二级相变。

关键词：二元溶液、浓度、相变、分层、浓度波、相图、自由能、熵、热容

PACS 分类号：05.70.– a, 05.70.Fh, 64.60.– i, 64.70.– p, 64.70.Kb, 64.75.+ g, 68.35.Rh, 81.30.Dz, 81.30.Hd

I. 引言

在 [1], 中，作者提出了一个描述二元溶液向非均匀态相变的模型，并研究了这一过程的热力学。这项工作发展了早先在文献 [2–5]中提出的方法。 [1] 中所研究模型的特点是，像真实条件下那样，它假设平均浓度固定。溶液的自由能被选为浓度涨落的四次多项式。在 [1] 中，作者详细分析了自由能展开中不存在三次项这一特殊情形，而这一情形可在具有特定晶体对称性的晶体中实现 [6]。研究表明，在这种情况下，溶液因空间均匀态失稳，可在任意浓度下转变为具有浓度波的状态（W 相），或转变为分层状态；后者可用"扭结"形式的溶液来描述（K 相）。

本文旨在研究自由能中关于浓度涨落的三次项对向非均匀态转变性质的影响。在各向同性介质模型框架内，研究表明，考虑三次项会使均匀态稳定化。只有在半浓度时，向非均匀态的转变才有可能发生，此时浓度三次项为零。在其他浓度下，理论上也存在坐标相关的解，但它们不满足粒子数守恒的要求，因此在物理上无法实现。本文研究了非均匀性对二元溶液热力学特性的贡献，并表明相间转变属于伴随热容跃变的二级相变。

II. 问题的表述

我们考虑一种由两类粒子组成的溶液，粒子数分别为 N_1 和 N_2，占据定容 V。在各向同性近似下，对于空间均匀态，这种溶液的热力学性质可以用自由能来描述。自由能是温度 T和体积 V的函数，并取决于各组分的粒子数：$F = F(T, V, N_1, N_2)$。有时，采用总粒子数 $N = N_1 + N_2$ 和其中一个组分的浓度$c_1 \equiv \overline{c} = N_1/N$ 来描述会更方便。众所周知， [7], 在空间均匀态下，单组分情形的自由能可表示为$F = N\varphi(n, T)$。对于两个组分，类似的关系可写为 $F = N\varphi(n, T, c)$，其中$n = N/V$ 为粒子数的总密度，假设其保持恒定。在空间非均匀态下，浓度 $c = c(\mathbf{r})$将被视为空间坐标的连续函数。

*电子邮箱：yuripoluektov@kipt.kharkov.ua (y.poluekt52@gmail.com)

此时，总自由能将写成如下形式

$$\overline{F} = n\int \varphi\big(T, n, \overline{c}; \delta c(\mathbf{r}), \nabla\delta c(\mathbf{r})\big)\, d\mathbf{r}. \tag{1}$$

热力学势 (1) 是一种未达到完全热力学平衡的势。其中的温度和密度假定为处于平衡状态且与坐标无关，而序参量——在本例中，它是浓度相对于其平衡平均值的偏差 $\delta c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - \overline{c}$——应通过对自由能 (1) 关于浓度进行变分，并满足条件 $\delta\overline{F} = 0$ 求得。这导出方程

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\delta c} - \nabla\frac{\partial\varphi}{\partial\nabla\delta c} = 0. \tag{2}$$

通常假定系统中的粒子数固定，因为它由样品的组成决定；因此，我们将平均浓度 $\overline{c} = N_1/N$ 视为固定参数。根据总粒子数守恒的要求，必须满足以下条件

$$\frac{1}{V}\int \delta c(\mathbf{r}; T, n, \overline{c})\, d\mathbf{r} = 0, \qquad \overline{c} = \frac{1}{V}\int c(\mathbf{r}; T, n, \overline{c})\, d\mathbf{r}. \tag{3}$$

方程 (2) 的解取决于温度、密度和平均浓度 $\delta c = \delta c(\mathbf{r};\, T, n, \overline{c})$，应代入自由能 (1) 的表达式中。由此得到平衡自由能的公式

$$F = n\int \varphi\big(T, n, \overline{c}; \delta c(\mathbf{r}; T, n, \overline{c}), \nabla\delta c(\mathbf{r}; T, n, \overline{c})\big)\, d\mathbf{r}. \tag{4}$$

溶液的总熵由平衡自由能（4）在参数 n 和 $\overline{c}$ 保持不变时对温度求导确定：

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -n\int \frac{\partial'\varphi}{\partial T}\, d\mathbf{r}. \tag{5}$$

在这种情况下，由于条件（2），求导时只需考虑 φ 对温度的显式依赖关系，这在（5）中用撇号标出。溶液的平衡总能量由通常的公式确定：

$$E = F + TS = n\int\left(\varphi - T\frac{\partial'\varphi}{\partial T}\right)d\mathbf{r}. \tag{6}$$

在所提出的模型中，我们将自由能密度选为浓度涨落的幂级数展开，最高保留至四次项：

$$\varphi = \varphi_0(T, n, \overline{c}) + \frac{K}{2}\big(\nabla\delta c\big)^2 + a_2\frac{(\delta c)^2}{2} + a_3\frac{(\delta c)^3}{3} + a_4\frac{(\delta c)^4}{4}. \tag{7}$$

（7）中的第一项 $\varphi_0(T, n, \overline{c})$ 描述均匀态对总自由能的贡献。下文将关注与状态非均匀性相关的效应。由于守恒条件（3），（7）中的线性项消失。一般而言，展开（7）的系数取决于温度、密度以及平均浓度 $a_i = a_i(T, n, \overline{c})$、$K = K(T, n, \overline{c})$。为确保均匀态在高温下稳定，应认为系数 K 和 a_4 为正，而系数 a_3 可正可负。假设系数 a_2 在某一温度 T_p 处变号，并在 $T < T_p$ 时变为负值。该温度也是平均浓度和密度的函数 $T_p = T_p(\overline{c}, n)$。后文将看到，可以采用线性近似 $a_2 = a_0\tau$，$\tau \equiv (T - T_p)/T_p$ $(a_0 > 0)$。对于形式如（7）的自由能密度，公式（2）导出方程

$$K\Delta\delta c = a_2\delta c + a_3(\delta c)^2 + a_4(\delta c)^3. \tag{8}$$

在这个非线性方程的所有可能解中，只有满足 $0 \le c(\mathbf{r}) \le 1$ 的解才具有物理意义。利用自由能的著名表示形式，可以求出展开式 (7) 中各唯象参数的显式形式及其对平均浓度、温度和密度的依赖关系；在所考虑的各向同性介质情形下，自由能可表示为

$$\overline{F} = \frac{n^2}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' V\big(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\big)c(\mathbf{r})c(\mathbf{r}') + nT\int d\mathbf{r}\Big[c(\mathbf{r})\ln c(\mathbf{r}) + \big(1 - c(\mathbf{r})\big)\ln\big(1 - c(\mathbf{r})\big)\Big], \tag{9}$$

其中 $V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ 是粒子间的相互作用势。按小涨落 $\delta c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - \overline{c}$ 展开式 (9)，并与式 (4)、(7) 对比，可得展开系数的以下表达式:

$$a_2 = nV_0 + \frac{T}{\overline{c}\,(1-\overline{c})}, \qquad a_3 = -\frac{(1-2\overline{c})}{2\,\overline{c}^{\,2}(1-\overline{c})^2}\,T, \qquad a_4 = \frac{(1-3\overline{c}+3\overline{c}^{\,2})}{3\,\overline{c}^{\,3}(1-\overline{c})^3}\,T,$$
$$K = -\frac{2\pi}{3}\,n\int dr\, r^4 V(r), \qquad \varphi_0(T,\overline{c}) = \frac{\overline{c}^{\,2}n}{2}\,V_0 + T\big[\overline{c}\ln\overline{c} + (1-\overline{c})\ln(1-\overline{c})\big], \tag{10}$$

其中 $V_0 = \int d\mathbf{r} V(r)$。系数 a_2 可在某一温度下改变符号并变为负值，但前提是 $V_0 < 0$，因此，失稳的可能性取决于原子 [1]之间相互作用的性质。系数 a_2 改变符号时的温度由下式给出

$$T_p = n|V_0|\,\overline{c}\,(1-\overline{c}). \tag{11}$$

系数 $a_2 = a_0\tau$ 包含参数

$$a_0 \equiv n|V_0|, \tag{12}$$

另外两个展开系数的形式为

$$a_3 = -\frac{(1-2\overline{c})}{2\,\overline{c}^{\,2}(1-\overline{c})^2}\,T, \qquad a_4 = \frac{(1-3\overline{c}+3\overline{c}^{\,2})}{3\,\overline{c}^{\,3}(1-\overline{c})^3}\,T. \tag{13}$$

在此模型中，系数 K 不依赖于温度。我们将系数 (13) 表示为 $a_3 \equiv -Tq_3(\overline{c}), a_4 \equiv Tq_4(\overline{c})$，其中引入了仅取决于平均浓度的函数:

$$q_3(\overline{c}) \equiv \frac{(1-2\overline{c})}{2\,\overline{c}^{\,2}(1-\overline{c})^2}, \qquad q_4(\overline{c}) \equiv \frac{(1-3\overline{c}+3\overline{c}^{\,2})}{3\,\overline{c}^{\,3}(1-\overline{c})^3}. \tag{14}$$

在文献 [1] 中，作者详细讨论了系数 $a_3 = 0$的情形。正如我们所见，在所考虑的均匀介质近似下，展开式 (7) 中三次项的系数仅在平均浓度为 $\overline{c} = 1/2$时才消失。

III. 向空间非均匀态的转变

我们来考察二元溶液向空间非均匀态的转变，并假设浓度仅依赖于一个空间坐标 x，其变化范围为 $-L/2 \le x \le L/2$。在这一维情形下，总自由能 (1) 可写为

$$\overline{F} = nA\int dx\left[\frac{K}{2}\left(\frac{d\,\delta c}{dx}\right)^2 + a_2\frac{(\delta c)^2}{2} + a_3\frac{(\delta c)^3}{3} + a_4\frac{(\delta c)^4}{4}\right], \tag{15}$$

其中， A 是一个样品的面积，其法线平行于 x 轴。在这种情况下，方程 (8) 可写为

$$K\frac{d^2\delta c}{dx^2} = a_2\delta c + a_3(\delta c)^2 + a_4(\delta c)^3. \tag{16}$$

该方程的第一积分为

$$\frac{K}{2}\left(\frac{d\,\delta c}{dx}\right)^2 = C - U(\delta c), \tag{17}$$

其中， C 是积分常数，并且

$$U(\delta c) = -a_4\frac{(\delta c)^4}{4} - a_3\frac{(\delta c)^3}{3} - a_2\frac{(\delta c)^2}{2}. \tag{18}$$

方程（17）类似于质点在外场 $U(\delta c)$（18）中的运动方程，其能量为 C。考虑公式（12）–（14），场（18）可表示为 $U(\delta c) \equiv Tq_4\bar{U}(c)/4$:

$$\bar{U}(c) = -\Big[(\delta c)^2 - 2q(\overline{c})(\delta c) + p(\overline{c})\frac{\tau}{1+\tau}\Big](\delta c)^2 = -(c-c_{01})(c-c_{02})(c-\overline{c})^2, \tag{19}$$

其中

$$q(\overline{c}) \equiv \frac{2}{3}\frac{q_3}{q_4} \equiv \frac{(1-2\overline{c})\,\overline{c}\,(1-\overline{c})}{(1-3\overline{c}+3\overline{c}^2)}, \qquad p(\overline{c}) = \frac{2a_0}{T_p q_4} \equiv \frac{6\overline{c}^2(1-\overline{c})^2}{(1-3\overline{c}+3\overline{c}^2)}. \tag{20}$$

场为零时对应的浓度由下列公式确定

$$c_0 = \overline{c}, \qquad c_{01} = \overline{c} + q - D, \qquad c_{02} = \overline{c} + Q + D, \tag{21}$$

其中

$$D \equiv D(\tau) \equiv \sqrt{\frac{p}{1+\tau_C}}\sqrt{\frac{\tau_C - \tau}{1+\tau}}, \tag{22}$$

而温度

$$\tau_C = \frac{6(1-3\overline{c}+3\overline{c}^2)}{(5-14\overline{c}+14\overline{c}^2)} - 1 \tag{23}$$

由条件 $(q^2/p) - \tau_C/(1+\tau_C) = 0$ 得出。温度为 $\tau < \tau_C$ 时，非均匀相可以存在，此时 (22) 中的根式为正。如前所述，当 $\overline{c} = 1/2$ 时，(18) 中的三次项消失，场 $U(\delta c)$ 关于轴 $c = \overline{c}$ 对称。此时 $\tau_C = 0$。作者此前已在 [1] 中详细讨论了这种情况。对于其他浓度 $q \neq 0$，场 $U(\delta c)$ 则是不对称的，且 $\tau_C \neq 0$。函数 $\bar{U}(c) = -(c-c_{01})(c-c_{02})(c-\overline{c})^2$ (19) 的形式如图1所示。其极大值位于以下各点

$$c_{m1} = \overline{c} + \frac{3}{4}\Big(q - \frac{1}{2}G\Big), \qquad c_{m2} = \overline{c} + \frac{3}{4}\Big(q + \frac{1}{2}G\Big), \tag{24}$$

其中 $G \equiv \frac{2}{3}\sqrt{q^2+8D^2}$。极大值处的场值：

$$\left.\begin{matrix}\bar{U}(c_{m1})\\ \bar{U}(c_{m2})\end{matrix}\right\} = \frac{9}{16}\left[D^2 - \frac{1}{16}\Big(q \pm \frac{3}{2}G\Big)^2\right]\Big(q \mp \frac{1}{2}G\Big)^2. \tag{25}$$

在对称情形（图1a）中，当 $\overline{c} = 1/2$ 时，若 $q = 0$，则有 $\bar{U}(c_{m1}) = \bar{U}(c_{m2}) = D^2/4$。

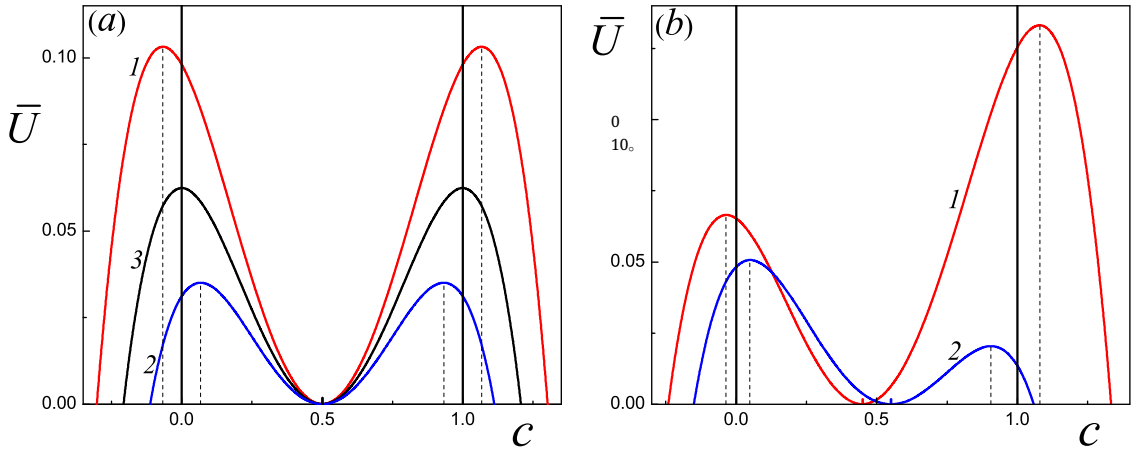


图1：场 $U(c)$ (19) 的形式：(*a*) 对称情形，温度为：(1) $\tau = -0.30$，(2) $\tau = -0.20$，(3) $\tau = -0.25$；(*b*) 非对称情形：(1) $\overline{c} = 0.45$, $\tau = -0.30$，(2) $\overline{c} = 0.55$, $\tau = -0.20$。

存在两个特征温度区域，其中的状态在性质上有所不同。在区域 I 中，场 (19) 达到极大值时对应的浓度位于允许值区域 $0 \le c_{m1} < c_{m2} \le 1$（图1，曲线 2）。在区域 II 中，极大值位于允许值区域之外，因此满足不等式 $c_{m1} < 0$ 和 $c_{m2} > 1$ （图1，曲线 1）。边界温度 T_1 由条件$c_{m1} = 0$、 $c_{m2} = 1$ 和 $\overline{c} = 1/2$确定，因此

$$\frac{T_1}{T_p} = \frac{3}{4}. \tag{26}$$

因此，应考虑两个状态在性质上有所不同的温度区域： $T_1 < T < T_p$ 处的区域 I，文献 [1], 称之为 K 相；以及 $0 < T < T_1$ 处的区域 II（W 相）。

方程（17）可表示为

$$\xi^2\left(\frac{dz}{dx}\right)^2 = (z-z_1)(z-z_2)(z-z_3)(z-z_4). \tag{27}$$

这里及下文中，我们使用记号 $z \equiv \delta c = c - \overline{c}$。在（27）中， $z_1 \le z_2 \le z_3 \le z_4$ 是代数方程的实根，并按升序排列

$$(z-q+D)(z-q-D)z^2 + \varepsilon = 0, \tag{28}$$

其中 $\varepsilon \equiv 4C/Tq_4$，而（27）中的关联长度 ξ 决定了非均匀区域的大小，由下式给出

$$\xi^2 \equiv \frac{2K}{Tq_4}. \tag{29}$$

如果所有 方程（28）的实根各不相同，则方程（27）有一个周期解 [9]

$$z(x) = z_1 + \frac{r(z_2-z_1)}{r - \mathrm{sn}^2\left(s\,\frac{x}{\xi}, m\right)}, \tag{30}$$

其中 $\mathrm{sn}\left(s\,\frac{x}{\xi}, m\right)$ 是椭圆正弦函数 [10], ，并且

$$s \equiv \frac{1}{2}\sqrt{(z_4-z_2)(z_3-z_1)}, \qquad r \equiv \frac{(z_3-z_1)}{(z_3-z_2)}, \qquad m = \frac{(z_3-z_2)(z_4-z_1)}{(z_4-z_2)(z_3-z_1)}. \tag{31}$$

溶液（30）的周期为

$$L_0 = \frac{2K(m)}{s}\,\xi, \tag{32}$$

其中， $K(m)$为第一类完全椭圆积分 [10]。

IV. 浓度不等于二分之一的情形。匹配条件

首先考虑平均浓度不同于$\overline{c} = 1/2$的情形。在这种情况下，自由能展开式（15）中的三次项不为零。此时存在呈浓度波（30）形式的周期解。为了使这类解描述真实的物理态，它们必须满足匹配条件（3）；该条件源于粒子数守恒的要求。在所讨论的一维情形下，这一条件的形式为

$$\int_0^{L_0} z(x)dx = 0, \tag{33}$$

其中， L_0 为周期（32）。利用方程（27），匹配条件（33）可表示为

$$J\big(\alpha,\beta\big) = J\big(\beta,\alpha\big), \tag{34}$$

其中

$$J\big(\alpha,\beta\big) \equiv \int_0^1 \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\big(\cos^{-1}\alpha - \lambda\big)\big(1-\lambda\big)\big(\psi(\alpha,\beta)+\lambda\big)\big(\cos^{-1}\beta\cdot\psi(\alpha,\beta)+\lambda\big)}}, \tag{35}$$

$\psi(\alpha,\beta) = 1 + \cos\frac{\beta}{1+\alpha}\cos$，且角 α,β由方程 (28) 的根的模之比定义

$$\frac{|z_2|}{|z_1|} = \cos\alpha, \qquad \frac{|z_3|}{|z_4|} = \cos\beta, \tag{36}$$

因此 $0 < \alpha, \beta < \pi/2$。分析表明，条件 (34) 仅在 $\alpha = \beta$ 这一种情形下成立，这对应于浓度为 $\overline{c} = 1/2$ 的对称情形。对于所有其他浓度，条件 (34) 均不成立，因此这类溶液不会实现。

此外，除周期解之外，当满足条件 $\varepsilon = U(z_{m1})$ 时，其中 $z_{m1} = c_{m1} - \overline{c}$，方程还存在一个在任意点 x_0 附近局域的解，可表示 (27) 为

$$\frac{1}{\sqrt{(a_- - a_m)(1 - a_m)}} \ln\left[\frac{\left[\sqrt{(1 - a_m)(a_- - \lambda)} - \sqrt{(a_- - a_m)(1 - \lambda)}\right]^2}{|\lambda - a_m|}\right] = \pm z_+ \frac{(x - x_0)}{\xi}, \tag{37}$$

其中 $\lambda \equiv z/z_+$、$a_m \equiv z_{m1}/z_+$、$a_- \equiv z_-/z_+$，这里

$$z_\pm = \frac{1}{4}\left(q + \frac{3}{2}G \pm 2\sqrt{q^2 + \frac{3}{2}qG}\right), \qquad z_{m1} = \frac{3}{8}(2q - G), \tag{38}$$

并且与前面一样，$G \equiv \frac{2}{3}\sqrt{q^2 + 8D^2}$。只有在样品长度趋于无穷大的极限下，这个解才满足匹配条件（33）。因此，在浓度为 $\overline{c} \neq 1/2$ 时，由于自由能中的三次项不为零，现有的空间非均匀周期解和局域解都不满足匹配条件，因而无法在物理上实现。

V. $\overline{c} = 1/2$时非均匀态的热力学

当平均浓度为 $\overline{c} = 1/2$ 时，展开式（18）中的三次项消失，因为 $q(1/2) = 0$，并且在这种情况下还有 $q_4(1/2) = 16/3$、$p(1/2) = 3/2$。作者在文献 [1] 中详细讨论了这一情形。本文采用略有不同的方法，给出主要结果，并对描述非均匀态热力学的方法作了一些改进。

在温度范围 $T_1 < T < T_p$（K 相）内，当 $\varepsilon = D^4/4$ 时，存在“扭结”形式的解

$$z(x) = c(x) - \frac{1}{2} = \pm\frac{D}{\sqrt{2}}\,\mathrm{th}\left(\frac{D}{\sqrt{2}}\frac{x}{\xi}\right), \tag{39}$$

它描述溶液分层为浓度富集区和浓度贫化区；此外，当$0 < \varepsilon < D^4/4$时，还存在浓度波形式的解

$$z(x) = c(x) - \frac{1}{2} = \pm\frac{D_-}{\sqrt{2}}\,\mathrm{sn}\left(\frac{D_+}{\sqrt{2}}\frac{x}{\xi}; m\right), \tag{40}$$

其中 $m = D_-^2/D_+^2$, $D_\pm \equiv \sqrt{D^2 \pm \sqrt{D^4 - 4\varepsilon}}$。在温度范围 $0 < T < T_1$（W 相）内，只有浓度波形式的解（40）是物理解。解（39）、（40）满足匹配条件（3）、（33）。由于 $\varepsilon = D^4 m/(1 + m)^2$，$D_+^2 = 2D^2/(1 + m)$，$D_-^2 = 2D^2 m/(1 + m)$，因此每个解都由参数 m 表征，该参数枚举了所有可能的非均匀态。对于 $m = 1$，解（40）转变为“扭结”（39）。各物理量的温度依赖性主要由函数（22）决定，在此情形下，该函数具有如下形式

$$D^2 \equiv D^2(\tau) = -\frac{3}{2}\frac{\tau}{(1 + \tau)}. \tag{41}$$

“扭结” $L_K(\tau)$中过渡区域的宽度以及浓度波 $L_0(m;\, \tau)$的周期由以下公式确定

$$L_K(T) = \sqrt{2}\frac{\xi_0}{\sqrt{1 - T/T_p}}, \qquad L_0(m; T) = 4K(m)\sqrt{1 + m}\frac{\xi_0}{\sqrt{1 - T/T_p}}, \tag{42}$$

其中，$\xi_0^2 = K/a_0$ 是与温度无关的关联长度，而 $\xi^2 = 3\xi_0^2/2(1 + \tau)$（29）。长度（42）的温度依赖关系如图2所示。当趋近均匀相 $T \to T_p$时，它们趋于无穷大；而当 $T \to 0$ 时，它们趋于有限值 $\sim \xi_0$。

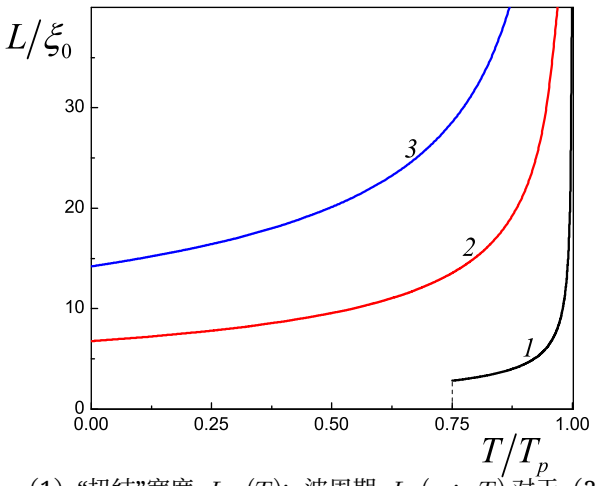


图2：非均匀性尺度的温度依赖关系：（1）“扭结”宽度 $L_K(T)$；波周期 $L_0(m;\ T)$ 对于（2） $m=0.1$ 和（3） $m=0.9$。

下面计算浓度为$\overline{c}=1/2$的溶液中非均匀性对热力学量的贡献。根据（5）、（6），熵和能量可表示为 $S=-N\left(\partial\varphi_0/\partial T\right)+\delta S$、$E=N\left(\varphi_0-T\partial\varphi_0/\partial T\right)+\delta E$。我们将关注非均匀性对这些量的贡献，其定义公式如下：

$$\delta S=-\frac{4}{3}nA\Big(\frac{3}{2}J_2+J_4\Big), \tag{43}$$

$$\delta E=2nAT_p\left(\xi_0^2J-J_2\right). \tag{44}$$

下面引入以下积分的记号：

$$J\equiv\int\left(\frac{dz}{dx}\right)^2dx,\qquad J_2\equiv\int z^2dx,\qquad J_4\equiv\int z^4dx. \tag{45}$$

对于长度为 L 的样品中的“扭结”（39），这些积分如下：

$$J=\frac{D^3}{\sqrt{2}\,\xi}\Big(\mathrm{th}y-\frac{1}{3}\,\mathrm{th}^3y\Big),\qquad J_2=\sqrt{2}D\xi\left(y-\mathrm{th}y\right),\qquad J_4=\frac{D^3}{\sqrt{2}}\,\xi\Big(y-\mathrm{th}y-\frac{1}{3}\,\mathrm{th}^3y\Big), \tag{46}$$

其中 $y\equiv\left(D/2\sqrt{2}\right)\left(L/\xi\right)$。对于浓度波，积分（45）可表示为以下公式 as

$$J=\frac{L}{\xi^2}D^4\frac{m}{(1+m)^2}\frac{I_0(m)}{K(m)},\qquad J_2=LD^2\frac{m}{(1+m)}\frac{I_2(m)}{K(m)},\qquad J_4=LD^4\frac{m^2}{(1+m)^2}\frac{I_4(m)}{K(m)}. \tag{47}$$

Here

$$\begin{aligned}I_0(m)&=\frac{1}{3m}\big[(m-1)K(m)+(m+1)E(m)\big],\\ I_2(m)&=\frac{1}{m}\big[K(m)+E(m)\big],\\ I_4(m)&=\frac{1}{3m^2}\big[(m+2)K(m)-2(m+1)E(m)\big],\end{aligned} \tag{48}$$

其中 $K(m)$ $E(m)$ 是第一类和第二类完全椭圆积分 [10].

对于“扭结”中每个粒子的熵和能量，在 $L\gg\xi$ 的情况下，我们得到：

$$s_K\equiv\frac{\delta S_K}{N}=-D^2-\frac{1}{3}D^4, \tag{49}$$

$$e_K\equiv\frac{\delta E_K}{N}=-T_pD^2. \tag{50}$$

“扭结”对自由能的贡献：

$$\psi_K \equiv \frac{\delta F_K}{N} = e_K - T s_K = (T - T_p)D^2 + \frac{T}{3}D^4. \tag{51}$$

考虑公式（47）、（48）给出的浓度波每个粒子的熵和能量，可得：

$$s(m) \equiv \frac{\delta S_W(m)}{N} = -2\Big[g(m)D^2 + \frac{2}{9}f(m)D^4\Big], \tag{52}$$

$$e(m) \equiv \frac{\delta E_W(m)}{N} = T_p\Big[-2g(m)D^2 + \frac{4}{9}(1+\tau)\big(3g(m) - 2f(m)\big)D^4\Big]. \tag{53}$$

这里引入了以下函数

$$f(m) \equiv \frac{(2+m)}{(1+m)^2} - \frac{2}{(1+m)}\frac{E(m)}{K(m)} \tag{54}$$

and

$$g(m) = \frac{1}{(1+m)}\left(1 - \frac{E(m)}{K(m)}\right). \tag{55}$$

这些函数之间存在关系 $f(m) = -m/(1+m)^2 + 2g(m)$。函数（54）、（55）的形式见图3。

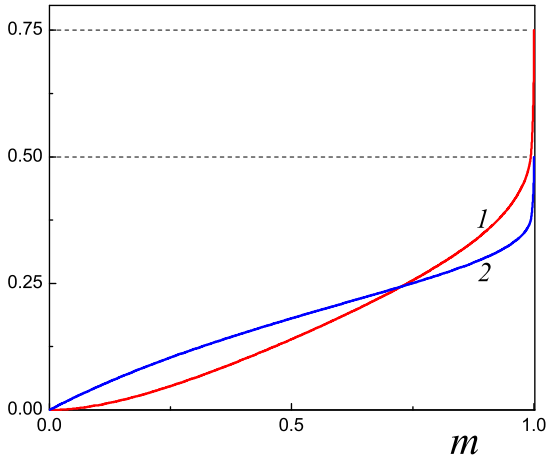


图3：函数：(1) $f(m)$（54），(2) $g(m)$（55）。

每个粒子的自由能：

$$\psi(m) \equiv \frac{\delta F_W(m)}{N} = e(m) - T s(m) = 2\,T_p g(m)\tau D^2 + \frac{4}{9}T_p(1+\tau)\big(3g(m) - f(m)\big)D^4. \tag{56}$$

自由能（56）可用一个函数（54）表示：

$$\psi(m) = -T_p\frac{\tau^2}{(1+\tau)}f(m). \tag{57}$$

注意，在转变为非均匀态的转变温度附近，熵 (49)、(52) 和能量 (50)、(53) 关于 τ 呈线性关系，而自由能 (51)、(56)、(57) 则呈二次关系。考虑到 $f(1) = 3/4$ 和 $g(1) = 1/2$，公式 (52)、(53)、(56) 可转化为“扭结”对应的公式 (49)、(50)、(51)。

公式 (49)–(57) 确定了非线性方程 (27) 的某个特定解对熵、能量和自由能的贡献。求总热力学量时，应考虑所有解的贡献。与某个解相关的自由能越低，该解的贡献就越显著。根据统计物理学的一般原理，系统处于

参数 m 处于区间 $m \div m + dm$ 内的状态的概率 m由各状态上的“单粒子”分布函数 $w(m;\ \tau)\ \sim \exp\left(-\ ^{\psi}(m;\quad \tau\ \right) =$) exp $\left(\ \ ^{\tau^2}_{1+\tau}(\ )^2\ ^{f}(m)\right)$确定。函数 $f(m)$ 单调递增，并在 $m = 1$处达到最大值 $f(1) = 3/4$（图 3，曲线 1）。当稍微偏离 $m = 1$时，它会从最大值迅速下降，如 $f(m) \approx f(1) - 2/\ln[16/(1-m)]$所示。因此，用差值 $\Delta f(m) \equiv f(m) - f(1)$ 来定义分布函数更为方便，于是令

$$w(m;\tau) = \frac{1}{Z(\tau)} \exp\left(\frac{\tau^2}{(1+\tau)^2}\Delta f(m)\right). \tag{58}$$

统计积分 $Z(\tau)$ 由归一化条件 $\int^{m_*(\tau)\,0} \quad w(m;\ \tau)dm = 1$ 定义：

$$Z(\tau) = \int_0^{m_*(\tau)} e^{\frac{\tau^2}{(1+\tau)^2}\Delta f(m)} dm, \tag{59}$$

其中，积分遍及参数 m 的所有允许值，其取值范围从零到最大值 m_*。由于 $f(m)$ 是递增函数，因此接近最大值 m_* 的解对热力学量贡献最大。在 K 相中，具有最大 $m_* = 1$ 的解是“扭结”（39）。考虑到 $\mathrm{sn}u \approx \mathrm{th}u$ [10] at $m \to 1$，在此极限下，解（40）趋于（39）。因此，在 K 相中，$m_* = 1$ 时，对热力学量贡献最大的是“扭结”形式的解。在 W 相中，参数 m 的最大值取决于温度

$$m_*(\tau) = \frac{1}{(4D^2 - 1)} = -\frac{(1+\tau)}{(1+7\tau)} = \frac{T/T_p}{6 - 7(T/T_p)}, \tag{60}$$

热力学仅由浓度波形式的解决定。参数 $m_*(\tau)$（60）的温度依赖性如图 4 所示。

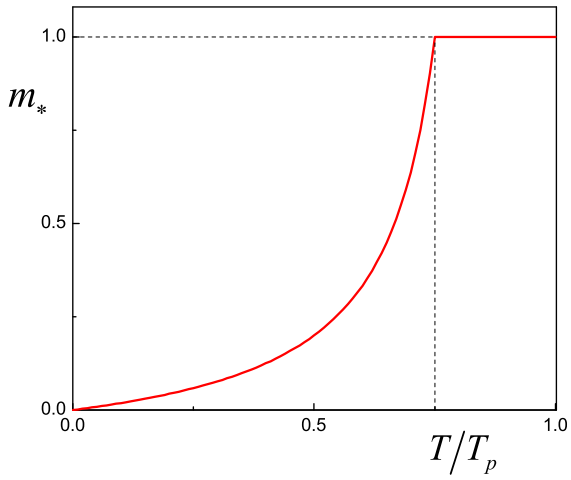


图4：参数 $m \equiv m_*(T)$ 的最大值随温度的变化。

图5展示了两种非均匀相中的分布函数形式。任意函数 $\Phi(m)$ 的平均值由下式求得

$$\langle\Phi\rangle = \int_0^{m_*} \Phi(m)\, w(m;\tau)\, dm. \tag{61}$$

对表达式 (52)、(53) 和 (57) 取平均，可得熵、能量和自由能的平均值，它们可用函数 (54)、(55) 的平均值表示：

$$\langle s\rangle = -2\Big[\langle g\rangle D^2 + \frac{2}{9}\langle f\rangle D^4\Big], \tag{62}$$

$$\langle e\rangle = T_p\Big[-2\langle g\rangle D^2 + \frac{4}{9}(1+\tau)\big(3\langle g\rangle - 2\langle f\rangle\big)D^4\Big], \tag{63}$$

$$\langle\psi\rangle = -T_p\frac{\tau^2}{(1+\tau)}\langle f\rangle. \tag{64}$$

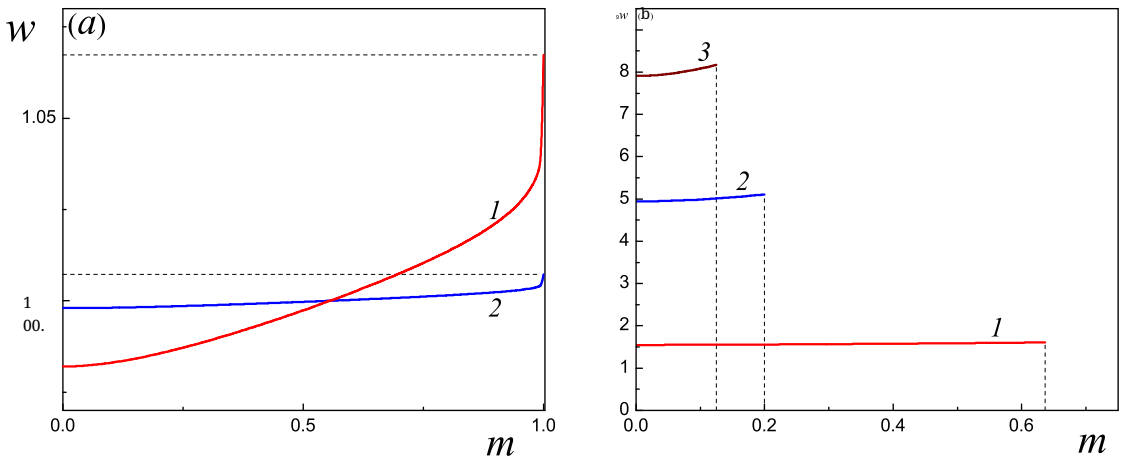


图5：特定温度下的分布函数 $w(m;\tau)$：(a)处于 K相时，(1) $\tau=-0.25$，(2) $\tau=-0.1$；(b)处于 W相时，(1) $\tau=-0.3$，(2) $\tau=-0.5$，(3) $\tau=-0.6$。

由熵的公式 (62) 可得定容下每个粒子的热容：

$$\frac{C_V}{N}=T\frac{d\langle s\rangle}{dT}=-\left\{2D^2\langle g\rangle\left[T\frac{d\ln\langle g\rangle}{dT}+\frac{1}{\tau}\right]+\frac{4}{9}D^4\langle f\rangle\left[T\frac{d\ln\langle f\rangle}{dT}+\frac{2}{\tau}\right]\right\}. \tag{65}$$

由公式 (62)–(64) 还可得出恒等式 $\langle\psi\rangle=\langle e\rangle-T\langle s\rangle$。请注意，在文献 [1] 中，熵是通过单粒子分布函数对数的平均值定义的，这符合稀薄气体理论 [11] 的惯例。然而，在这种情况下，基于自由能公式 (9) 直接计算熵表明，非均匀态的熵不能归结为分布函数对数的平均值。因此，在熵和热容的计算方面，我们修正了文献 [1] 的结果。根据公式 (62)、(65) 对熵和热容的温度依赖关系进行重新计算，所得结果见图6。

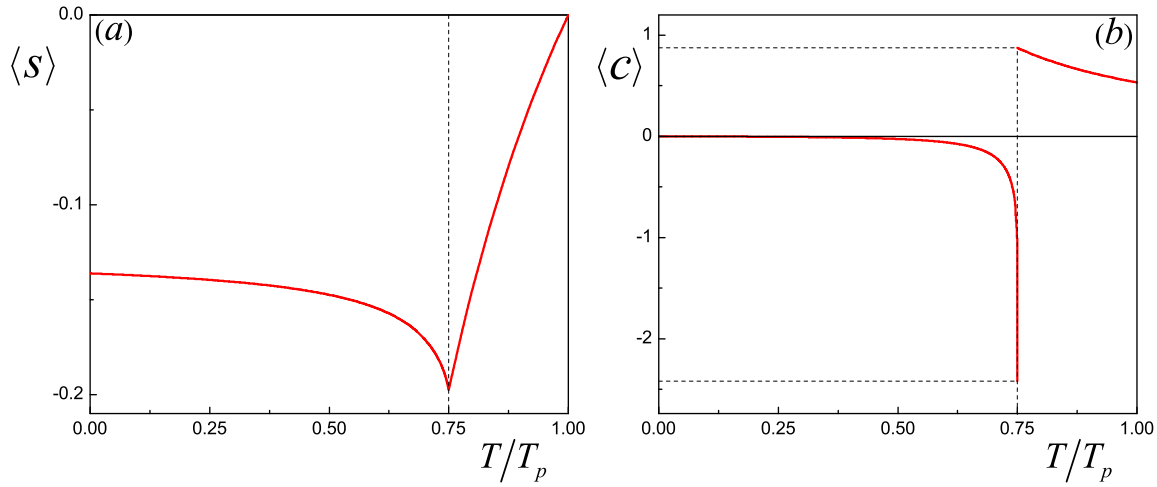


图6：温　　度对非均匀性贡献的依赖关系：对熵的贡献（a），对热容的贡献（b）。

VI. 相之间的转变。热容。

在温度 T_p 以上，溶液处于均匀态（H 相）。在温度范围 $T_1<T<T_p$ 内，会出现 K 相，其中既可能形成“扭结”（39）态，也可能形成浓度波（40）态。对于“扭结”，参数为 $m\equiv m_*=1$；对于该相中的浓度波，参数则在区间 $0\le m<1$ 内变化，但对热力学的主要贡献来自“扭结”。考虑从均匀态到 K 相的转变。在 $|\tau|\ll 1$ 处的转变温度附近，熵（62）

为 $\langle s\rangle \approx 3\langle g\rangle_0\tau$，其中 $\langle g\rangle_0 = \int_0^1 g(m)dm$。因此，从 H 相转变到 K 相时，热容会发生跃变

$$\frac{\Delta C}{N} = 3\langle g\rangle_0 \approx 0.533. \tag{66}$$

注意，每个粒子的定容热容（66）的跃变量是一个不依赖于系统参数和热力学量的数值。

在温度范围 $0 < T < T_1$ 内，存在 W 相，其中可能的状态仅为浓度波（40）的形式。在此相中，参数在区间 $0 \le m \le m_*$ 内变化，其中 m_* 由公式（60）定义（图 4）。当温度降低至 $T_1/T_p = 3/4$ 或 $\tau_1 = -1/4$时，会发生从 K 相到 W 相的相变。在这两个非均匀相之间的转变温度附近，熵可表示为

$$\langle s\rangle = \langle s\rangle_1 + \zeta_1\Delta\tau + \zeta_2\Delta m_*, \tag{67}$$

其中 $\Delta\tau = \tau - \tau_1$,

$$\Delta m_*(\tau) = 1 - m_*(\tau) = \begin{cases} 0, & \Delta\tau > 0, \\ \dfrac{32}{3}\Delta\tau, & \Delta\tau < 0, \end{cases} \tag{68}$$

并且

$$\langle s\rangle_1 = -\Big(\frac{7}{12} + \langle\Delta g\rangle_1 + \frac{1}{9}\langle\Delta f\rangle_1\Big), \tag{69}$$

$$\zeta_1 = \frac{32}{27}\Big[\Big(\big\langle\Delta f\Delta g\big\rangle_1 - \langle\Delta f\rangle_1\langle\Delta g\rangle_1\Big) + \frac{1}{9}\Big(\big\langle(\Delta f)^2\big\rangle_1 - \langle\Delta f\rangle_1^2\Big)\Big] + \frac{16}{3}\Big[\frac{2}{3} + \langle\Delta g\rangle_1 + \frac{2}{9}\langle\Delta f\rangle_1\Big], \tag{70}$$

$$\zeta_2 = w(1;\tau_1)\Big(\langle\Delta g\rangle_1 + \frac{1}{9}\langle\Delta f\rangle_1\Big). \tag{71}$$

这里，$\langle\ldots\rangle_1$ 表示根据分布函数 $w(m;\tau_1)$求平均，而 $w(1;\tau_1) = 1/Z(\tau_1)$。由公式（67）–（71）可知，在非均匀相之间发生转变时，热容会出现负跃变（图 6b）

$$\frac{\Delta C}{N} = \frac{\big(C_W - C_K\big)}{N} = 8\zeta_2. \tag{72}$$

与前一次计算相比，本次计算结果的定性差异在于：从均匀态到 K 相的转变是伴随热容跃变的二级相变。从高温非均匀 K 相到低温非均匀 W 相的转变仍然如 [1], 所示，是二级相变，但热容跃变为负值（图 6b）。

我们还来考察低温极限下熵和热容的行为 $T \to 0$，此时$1+\tau \equiv \alpha \ll 1$。由于此时 $m_* \ll 1$，因此有以下近似式 $f(m) \approx 9m^2/8, g(m) \approx 0.5\big(m - 7m^2/8\big)$。由此可得

$$\langle s\rangle = s_0 - s_0'\frac{T}{T_p}, \tag{73}$$

$$\frac{C}{N} = -s_0'\frac{T}{T_p}, \tag{74}$$

其中

$$s_0 = -\sqrt{2}\rho_1 - \rho_2, \qquad s_0' = \frac{\sqrt{2}\,e^{1/32}}{192\,r_0(0)}\Big[\big(1 - 4\sqrt{2}\rho_1\big) + \Big(\frac{1}{8} - 4\rho_2\Big)\Big], \tag{75}$$

这里还有 $\rho_n = r_n(0)/r_0(0)$, $r_n(0) = \int_0^{\sqrt{2}/8} e^{y^2} y^n\, dy$。因此，在 $T \to 0$ 处，非均匀性效应对热容的贡献随温度成比例趋于零，而熵则随温度线性趋近于常数值 s_0。请注意，这并不违背热力学的基本原理，因为在所采用的

经典描述中，熵的确定只能达到一个常数项，而熵差才具有物理意义。为了估算可以忽略量子效应影响的温度范围，我们要求热德布罗意波长 $\Lambda_B \sim \hbar/\sqrt{MT}$（$M$ 是溶液中粒子的约化质量）相较于浓度波的周期足够小。由于在低温极限下，波周期趋于关联长度 $\xi_0 = \sqrt{K/a_0}$，因此条件为 $\xi_0 \gg \Lambda_B$。由此可得经典描述适用时温度值的限制：

$$T \gg \frac{\hbar^2}{M\xi_0^2}. \tag{76}$$

对于 $M \sim 10^{-22}$ g 和 $\xi_0 \sim 10^{-8}$ cm，结果为 $T \gg 1$K。

VII. 结论

在本研究中，我们基于作者此前提出的描述二元溶液的理论方法，研究了自由能展开中的浓度三次项所起的作用，并对非均匀性对热力学量的贡献进行了更精确的计算。结果表明，考虑三次项有助于提高溶液空间均匀态的稳定性。在所研究的各向同性介质模型中，只有在浓度为二分之一时，才可能发生向非均匀态的相变。在其他浓度下，也存在浓度的方程以浓度波形式给出的解，但这些解不满足由粒子数守恒要求所导出的匹配条件，因此无法实现。不过需要指出的是，我们的计算是在假设总密度恒定的条件下进行的。考虑总密度的非均匀性，或许会扩大能够发生向非均匀相转变的浓度范围。

利用引入的非均匀态分布函数，计算了非均匀性对熵和热容的贡献。该计算对前一项工作 [1]中的相应计算进行了完善和修正。结果表明，从均匀态转变为非均匀态，以及两种非均匀相之间发生转变时，热容都会出现跃变，因此这些转变均为二级相变。当温度趋近于零时，非均匀性对热容的贡献随温度降低而线性减小。文中还估算了经典描述适用的温度范围。

---

[1] Yu.M. Poluektov、A.A. Soroka，《二元溶液向非均匀相的转变》，Phase Transition 95 (4), 267 (2022 10 1080 01411594 2022 2041015 2109 02404 [ ])。doi: . / . .；arXiv: . cond-mat.stat-mech [2] J.W. Cahn、J.E. Hilliard，《非均匀系统的自由能。一、界面自由能》，J. Chem. Phys. 28, 258 (1958)。doi: 10 1063 1 1744102 . / . J.W. Cahn 、 J.E. Hilliard，《非均匀系统的自由能。二、热力学基础》，J. Chem. Phys. 30, 1121 (1959)。[3] doi: 10 1063 1 1730145 . / . J.W. Cahn、J.E. Hilliard，《非均匀系统的自由能。三、二元不可压缩流体中的成核》，J. Chem. Phys. [4] **31**, 688 1959 10 1063 1 1730447 ( )。doi: . / . M. Hillert，《非均匀系统的固溶体模型》，Acta [5] Metallurgica 9, 525 (1961)。doi:10.1016/0001- 6160 61 90155 9 ( ) - A.G. Khachaturian，《相变理论与固溶体结构》，Nauka，莫斯科，384页（1974）。[7] L.D. Landau、E.M. [6] Lifshitz，《统计物理学：第5卷（第一部分）》，Butterworth-Heinemann，544页（1980）。[8] T. Muto、Yu. Takagi，《合金有序-无序转变理论》，Solid State Physics 1, 193 (1955)。doi:10.1016/S0081- 1947 08 60679 7 ( ) - I.S. Gradshteyn和I.M. Ryzhik，《积分、级数与乘积表》，Fizmatgiz，莫斯科，1100页（1963）。[10] M. [9] Abramowitz、I. Stegun（编），《数学函数手册》，美国国家标准局应用数学丛书55，1046页（1964）。[11] J.H. Ferziger、H.G. Kaper，《气体输运过程的数学理论》，North-Holland，阿姆斯特丹，579页（1972）。