Лекція 5

Фазові переходи в феромагнітний та антиферомагнітний стани.

Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, (Курс, Т.5)

Розподіл Гіббса.

Ми з вами досі розглядали досить загальну теорію фазових переходів другого роду – теорію Ландау, яка не позбавлена, на жаль, значних недоліків, які в попередніх лекціях теж досить детально зазначені. У цій теорії суттєву роль відіграють розкладення термодинамічного потенціалу Φ за параметром порядку η і полем h:

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0(P,T)+a(P)t\eta^2+B(P,T)\eta^4-\eta hV .$$

Зазначимо, що коефіцієнти таких розкладів $a(P)$, $B(P,T)$ і потенціал симетричної фази $\Phi_0(P,T)$ насправді нам відомі не були. Ми «підозрювали» їх властивості, наприклад, постулювали, що $a>0$ з тієї причини, що фазові переходи від несиметричної фази до симетричної в переважній кількості випадків відбуваються з підвищенням температури. Ми також показували, що коефіцієнт $B(P,T)$ повинен бути додатним, $B(P,T)>0$, що витікало з вимоги мінімуму термодинамічного потенціалу $\Phi(P,T,\eta)$. Насправді, вирази для термодинамічних потенціалів повнні обчислюватися, керуючись першими принципами, виходячи з мікроскопічних підходів опису. Іншими слвами, для цього треба використовувати методи статистичної фізики, що описують квантово-механічні системи багатьох частинок. У свою чергу, це вимагає вміння обчислювати велику статистичну суму системи. Як правило, в загальному випадку по’язані з цим аналітичні обчислення зтикаються з непереборними математичними труднощами. Однак, у часткових випадках наближені аналітичні методи дають задовільні відповіді. Таке можливе, наприклад, при розгляді фазових переходів типу парамагнетик – феромагнетик.

Ми при обчисленнях будемо використовувати статистичний розподіл Гіббса в тому вигляді, в якому він був сформульований автором у 1901 році (див. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, (Курс, Т.5)). Гіббс отримав його у наступному вигляді:

$$W_n = A\exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \tag{1}$$

де W_n - ймовірність стану системи, за якого дане тіло знаходиться в деякому певному стані (у нас - квантовому) з енергією E_n, тобто, стані, описаному мікроскопічним чином (n - набір індексів, які цей квантовий стан визначають). У цій формулі T - температура в енергетичних одиницях, а нормувальна постійна A визначається умовою

$$\sum_n W_n = 1,$$

тобто,

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T}\ . \tag{2}$$

Середнє значення будь-якої фізичної величини $\hat{f}$, яке є певною характеристикою даного тіла, може бути обчислене за допомогою розподілу Гіббса у відповідності з формулою

$$\overline{f} = \sum_n W_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}}, \tag{3}$$

де f_{nn} - діагональні матричні елементи величини $\hat{f}$ у базисі власних векторів стану $|n\rangle$ гамільтоніану системи $\hat{H}$

$$f_{mn} = \langle n|\,\hat{f}\,|m\rangle .$$

Саме ці принципи будемо надалі застосовувати для опису фазових переходів у феромагнетику. Але спершу наведемо класифікацію твердих тіл за їх магнітними властивостями.

Загальні поняття про магнітні властивості твердих тіл.

Причиною магнітних властивостей речовини є магнітний момент момент μ, що відноситься або до електрона, або до вузла кристалічної ґратки, де електрон локалізований. Кожному електрону у вузлі кристалічної ґратки можна приписати значення магнітного моменту $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ - (магнетон Бора). Помістимо тепер систему до зовнішнього магнітного поля $\mathbf{H}$. У попередній лекції ми вводили таку характеристику системи, як сприйнятливість до зовнішнього поля h:

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_{T,P,h \to 0}.$$

У відповідності з цим стосовно магнетика сприйнятливість надається формулою:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,P,H \to 0},$$

де M - намагніченість зразка. У випадку, коли зовнішнє магнітне поле слабке, наведений магнітний момент M виявляється пропорційним полю,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}.$$

Ясно із визначення, що саме сприйнятливість повинна бути коефіцієнтом пропорційності в цьому виразі. Істинне магнітне поле $\mathbf{B}$ в речовині (магнітна індукція) пов’язане з зовнішнім магнітним полем та намагніченістю виразом:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} = \mathbf{H}(1 + 4\pi\chi) = \mathbf{H}\mu,$$

де літерою μ в даному випадку історично позначено магнітну проникність,

$$\mu = 1 + 4\pi\chi .$$

Із магнітною проникністю пов'язано класифікацію речовин за їх магнітними властивостями. Ці речовини поділяються на:

1) парамагнетики, $\mu > 1$, магнітне поле всередині зразка підсилюється;
2) діамагнетики, $\mu < 1$, $\chi < 0$, магнітне поле всередині середовища послаблюється;
3) феромагнетики, за відсутності зовнішнього магнітного поля магнітна індукція $\mathbf{B} \neq 0$, тобто, $\mu = \infty$, $\chi = \infty$;
4) ідеальний діамагнетизм, повне екранування зовнішнього поля $\mathbf{H} \neq 0$, $\mathbf{B} = 0$, отже, $\mu = 0$, $\chi = -1/4\pi$, наприклад, ідеальний надпровідник;
5) немагнітні речовини, $\mu = 0$, $\chi = 0$.

Для початку вивчимо властивості системи локальних магнітних моментів без взаємодії. Іншими словами, будемо нехтувати взаємодією між вузловими магнітними моментами у порівнянні зі взаємодією цих магнітних моментів із зовнішнім магнітним полем.

Магнітні властивості системи локальних магнітних моментів без взаємодії.

Із цією метою розглянемо кристал $\mathbf{B}$ з вузлами, що мають магнітні моменти, у зовнішньому магнітному полі. Нехай температура системи $T \neq 0$ і магнітні моменти взаємодіють тількиз магнітним полем. У такому випадку гамільтоніан загального виду для системи

$$\hat{H} = -\mathbf{B}\sum_{\mathbf{n}} \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}} - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{m}} J(\mathbf{n}-\mathbf{m})\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}}\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}} ,$$

(де $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}}$ - оператор магнітного моменту електрона в кристалічному вузлі; нагадаємо також, що в цій формулі $J(\mathbf{n}-\mathbf{m}) = J(\mathbf{m}-\mathbf{n})$ - обмінний інтеграл між $\mathbf{n}$-м і $\mathbf{m}$-м вузлами кристалічної ґратки, який має розмірність енергії) спрощується до вигляду:

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{B},$$

де для зручності нами введено позначення:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} \equiv \sum_{\mathbf{n}} \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}}.$$

Оператор магнітного моменту електрона $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}}$ в окремому вузлі ґратки наближено можна записати в вигляді:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}} = 2\mu_0 \hat{\mathbf{S}}_z,$$

де $\hat{S}_{\mathbf{n}}^z$ - оператор проекції спіну в n - му вузлі на напрямок зовнішнього магнітного.

Енергія взаємодії моменту окремого вузла із зовнішнім магнітним полем має тільки два значення:

$$E_{\uparrow} = -\mu_0 H \text{ (уздовж поля)}, \; \mu = +\mu_0,$$

$$E_{\downarrow} = +\mu_0 H \text{ (проти поля)}, \; \mu = -\mu_0.$$

Згадаємо тепер про розподіл Гіббса. Ці значення вичерпують можливі енергетичні стани системи під розглядом. Вони тим самим, у відповідності з формулами (1), (2), визначають густину ймовірності розподілу енергетичних станів системи. За допомогою цього розподілу можна розрахувати повну середню намагніченість системи $\bar{M}$

$$\bar{M} = \sum_n \bar{\mu}_n = \sum_n \bar{\mu} = N\bar{\mu},$$

де N - число вузлів ґратки. При цьому $\bar{\mu}$ у відповідності з (3) визначається виразом

$$\bar{\mu}=\frac{\sum_n \mu_n e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}},$$

де індекс $n=1,2$ пробігає всього два значення, що нумерують енергії, визначені вище:

$$\mu_1=\mu_0, \quad \mu_2=-\mu_0 .$$

Використовуючи останні дві формули, маємо:

$$\bar{\mu}=\frac{\mu_0 e^{\mu_0 H/T}-\mu_0 e^{-\mu_0 H/T}}{e^{\mu_0 H/T}-e^{-\mu_0 H/T}}=\mu_0 th(\mu_0 H/T).$$

Отже, приходимо до наступного виразу для намагніченості зразка у даному наближенні:

$$\bar{M}=N\mu_0 th\left(\frac{\mu_0 H}{T}\right),$$

де N - число вузлів ґратки.

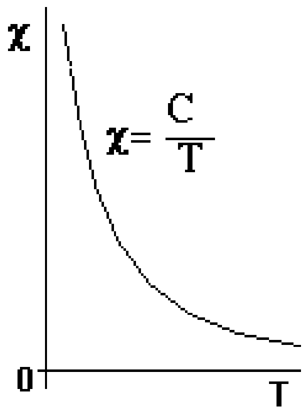
Тепер вивчимо здобутий вираз. При $H\to 0$, як легко бачити,

$$\bar{M}\approx\frac{N\mu_0^2}{T}H=\chi H ,$$

де магнітна сприйнятливість χ надається формулою:

$$\chi=\frac{N\mu_0^2}{T}>0 .$$

При $H=0$ середнє значення магнітного моменту теж дорівнює нулю, $\bar{M}=0$. Іншими словами, система локалізованих магнітних моментів демонструє парамагнітні властивості. Більш того, вона ніколи не відчує фазового переходу, див. Рис. 1.



Подібна поведінка, як ми пам’ятаємо, спостерігається на ізотермах ідеального газу. Як у згаданому прикладі, так і в розглянутому тільки-но, очевидно, необхідно враховувати взаємодію структурних одиниць системи для опису в ній фазового перетворення.

Урахування взаємодії в системі локальних магнітних моментів. Середнє поле Вейсса.

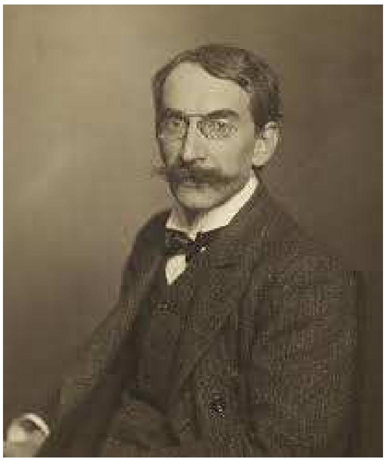
Давайте виправимо зазначений вище недолік, а саме, приймемо до уваги взаємодію між локалізованими магнітними моментами. Нехай магнітні моменти $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}}$ взаємодіють між собою, причому потенціальна енергія їх взаємодії має вигляд:

$$\hat{V} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{m}} J\left(\mathbf{n}-\mathbf{m}\right)\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}}\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}}.$$

Гамільтоніан системи, таким чином, дається виразом

$$\hat{H} = -\mathbf{B}\sum_{\mathbf{n}}\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}} - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{m}} J\left(\mathbf{n}-\mathbf{m}\right)\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{n}}\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}}.$$

Статистичну суму з таким гамільтоніаном не можна обчислити точно, тому застосовуються деякі спрощувальні міркування. Зокрема, застосовуються так зване **наближення середнього поля**, або **ефективного поля Вейсса**.


П’єр Ернест Вейсс

Це наближення ґрунтується на наступних міркуваннях. Ми як і перш будемо вважати, що в рівноважному стані магнітний момент у вузлі направлений уздовж або проти зовнішнього магнітного поля. Із виразу для взаємодії магнітних моментів видно, що енергетично вигідна ситуація, коли взаємодіючі моменти були направлені однаково. Тим самим магнітні моменти намагаються впорядкувати один одного. Із цієї причини можна вважати, що на кожний виділений магнітний момент у вузлі діє деяке середнє поле, яке складається із зовнішнього магнітного поля й поля всіх інших вузлових магнітних моментів. Оператор цього поля зображується у вигляді:

$$\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{B} + \sum_{\mathbf{m}} J\left(\mathbf{n}-\mathbf{m}\right)\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}}\,.$$

Усереднене значення цього поля дається виразом

$$\bar{\mathbf{H}} = \mathbf{B} + \sum_{\mathbf{m}} J\left(\mathbf{n}-\mathbf{m}\right)\bar{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}}\,.$$

У силу трансляційної інваріантності системи середнє значення магнітного моменту $\bar{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}}$ у вузлі не може залежати від номера вузла

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}} \equiv \boldsymbol{\mu}\,,$$

тому маємо:

$$\sum_{\mathbf{m}} J\left(\mathbf{n}-\mathbf{m}\right)\bar{\boldsymbol{\mu}}_{\mathbf{m}} = \boldsymbol{\mu}\sum_{\mathbf{m}} J\left(\mathbf{n}-\mathbf{m}\right) = \lambda N \boldsymbol{\mu}\,.$$

Приймаючи до уваги, що всі магнітні моменти у вузлах паралельні або антипаралельні по відношенню до поля, вираз для ефективного поля можна представити у вигляді

$$H_{eff} = H + \lambda N \mu \,.$$

Наближення Вейсса полягає в припущенні, що сумарне поле в n-му вузлі співпадає зі знайденим середнім полем і не залежить від орієнтації вузлового моменту, Як легко впевнитись, це дійсно є наближенням. Справді, при направленому n-му вузлі магнітного моменту вверх ймовірність для сусідніх магнітних моментів бути направленим до верху вища за середню. Іншими словами, наближення Вейсса нехтує кореляційними ефектами. Згадане наближення виконується тим краще, чим більше число сусідніх вузлів Z. При спрямуванні Z до нескінченності наближення Вейсса дає точний результат.

Маючи тепер вираз для ефективного поля, можна скористатися результатами попереднього розділу, присвяченого обчисленню намагніченості парамагнетика, замінивши в існуючих формулах напруженість зовнішнього магнітного поля ефективним (середнім) полем Вейсса:

$$\bar{M} = N\mu_0 th\left(\frac{\mu_0 H_{eff}}{T}\right) = N\mu_0 th\left\{\frac{\mu_0\left(H + \lambda N\mu\right)}{T}\right\}.$$

Оскільки

$$\bar{M} = N\mu \,,$$

приходимо до наступного рівняння для визначення μ:

$$\mu = \mu_0 th\left\{\frac{\mu_0\left(H + \lambda N\mu\right)}{T}\right\}.$$

Це рівняння носить назву рівняння Вейсса. В області досить високих температур тангенс гіперболічний може бути розкладений в ряд за аргументом. Тим самим з’являється можливість аналітичного розв’язку цього рівняння:

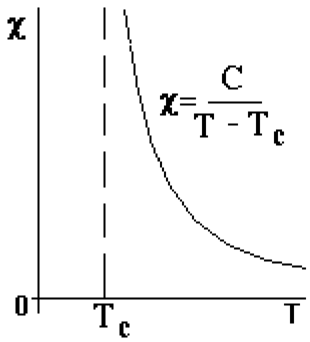
$$\mu = \frac{\mu_0^2 H}{T-\Theta},$$

де Θ - температура Кюрі, яка дається виразом:

$$\Theta \equiv \mu_0^2 \lambda N .$$

Магнітна сприйнятливість у цьому випадку має вигляд:

$$\chi = \frac{N\mu_0^2}{T-\Theta}.$$



Тепер можна визначити, що малося на увазі, коли говорилося про досить високі температури. Легко бачити, що це наближення реальне при $T \gg \Theta$. При $T \to \Theta$ сприйнятливість розходиться.

Для аналізу магнітних властивостей речовини при $T < \Theta$ і при $T \to \Theta$ необхідно більш детально вивчити вихідне рівняння Вейсса. Зробимо це при $H = 0$. Якщо ввести безрозмірний середній магнітний момент вузла

$$f = \frac{\mu}{\mu_0},$$

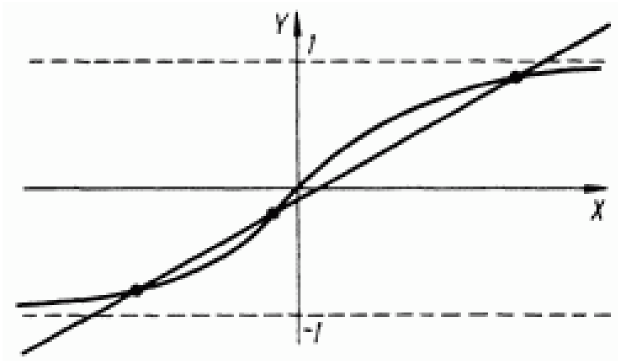
то рівняння Вейсса при $H = 0$ можна записати у вигляді:

$$f = th\left\{\frac{f\Theta}{T}\right\}.$$

Легко помітити, що $-1 < f < 1$. Позначаючи далі $\frac{f\Theta}{T} \equiv x$, маємо:

$$thx = \frac{T}{\Theta}x .$$

Очевидно, що в додатній області значень f при $T > \Theta$ є єдиний розв'язок цього рівняння $f = 0$. При $T < \Theta$ рівняння має нетривіальний розв'язок, який описує феромагнітний стан.



Поблизу точки фазового переходу, $T \sim \Theta$, як ми знаємо, параметр порядку f повинен бути малим, тому рівняння можна розкласти за f, в результаті чого маємо:

$$f \approx \frac{\Theta}{T} f - \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta}{T} f\right)^3.$$

Звідси легко прийти до наступного виразу для f

$$f = \sqrt{3\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right)}.$$

Можна, до речі, уже звідси зробити висновок, при $H = 0$ и $T > \Theta$ параметр порядку $f = \frac{\mu}{\mu_0}$ мусить дорівнювати нулю. Видно також, що поблизу точки переходу $T \sim \Theta$ похідна параметра порядку f за температурою обертається на нескінченність

$$\frac{df}{dT} \sim \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right)}}.$$

Як буде показано в подальшому, така поведінка параметра порядку при наближенні до температури переходу зумовлена роллю флуктуацій, про що, власне, ми й так знаємо із теорії фазових переходів Ландау.

Обчислимо тепер сприйнятливість системи поблизу точки переходу. Диференціюючи для цього вираз для середньої намагніченості речовини, записаний у вигляді:

$$\bar{M} = N\mu_0 th\left\{\frac{\mu_0\left(H+\lambda\bar{M}\right)}{T}\right\}$$

по магнітному полю, після чого покладаючи поле рівним нулю, здобудемо

$$\left(\frac{d\bar{M}}{dH}\right)_{H=0} = \chi = \frac{N\mu_0^2}{\Theta - T}$$

(при цьому необхідно врахувати, що $th^2\left\{\frac{\mu_0\lambda\bar{M}}{T}\right\} = f^2$). Приймаючи далі до уваги, що $T \sim \Theta$ і $f = \sqrt{3\left(\frac{\Theta}{T}-1\right)}$, прийдемо до наступного виразу для магнітної сприйнятливості поблизу точки переходу при $T < \Theta$

$$\chi = \frac{N\mu_0^2}{\Theta - T}.$$

Ураховуючи вираз для сприйнятливості вище точки переходу, можна зробити висновок, що поблизу точки переходу з обох її боків сприйнятливість може бути виражена формулою

$$\chi = \frac{N\mu_0^2}{\left|\Theta - T\right|}.$$

Тим самим нами здобуто так званий закон Кюрі-Вейсса.

В іншому граничному випадку, $T \to 0$, як неважко впевнитись, параметр порядку f міняється по закону

$$f \sim 1 - 2\exp\left(-2\Theta / T\right).$$

Експоненційно мале відхилення намагніченості від повної насиченості за низьких температур є наслідком того, що в даному інтервалі температур майже всі спіни зорієнтовані за полем.