Лекція 4

Головне джерело: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, (Курс теоретичної фізики, Т.5)

Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід.

Розглянемо тепер, як зміняться властивості фазового переходу в теорії Ландау при впливі на тіло зовнішнього поля h, дія якого пов’язана з параметром порядку η і залежить від нього. Не уточнюючи фізичної природи цього поля (як, власне, і параметра порядку η в теорії), сформулюємо в загальному вигляді припущення, які робляться відносно його характеру. Вони зводяться до твердження, що накладання такого поля описується появою в гамільтоніані системи збурюючого доданку типу

$$\hat{H}_h = -\eta h V ,$$

лінійного по напруженості поля h, параметру порядку η, де V - об’єм системи. Так, для феромагнетика (поблизу його точки Кюрі – точки переходу в парамагнітну фазу) параметром η є густина макроскопічного магнітного моменту, а полем h - магнітне поле. Для сегнетоелектриків параметр η є електричний дипольний момент одиниці об’єму, а поле h - електричне поле. В інших випадках поле h може й не мати прямого фізичного трактування, але його формальне введення допомагає більш глибоко прояснити властивості фазового переходу.

Як ми знаємо, термодинамічний потенціал Φ визначений як функція P,T,η. У випадку наявності зовнішнього поля до цих змінних слід додати напруженість цього поля h

$$\Phi = \Phi(P,T,\eta,h).$$

Причому, параметр η не є рівноправним з параметрами P,T,h. Він повинен знаходитися з умови мінімуму термодинамічного потенціалу Φ.

Як ми, певно, пам’ятаємо, поблизу точки фазового переходу другого роду параметр порядку η є малим, що й дозволяло нам розкладати термодинамічний потенціал Φ за цим параметром в ряд теорії збурень. Тут саме вчасно слід згадати ті міркування, які дозволили обмежитись в цьому розкладі членами нульового, другого й четвертого порядку по η:

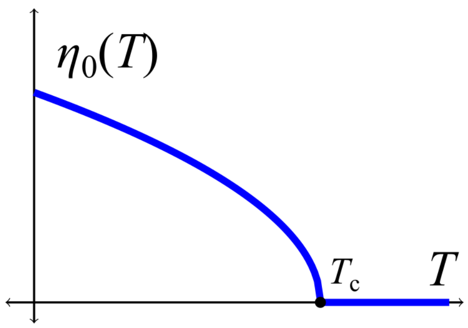
$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0(P,T)+A(P,T)\eta^2+B(P,T)\eta^4+\dots$$

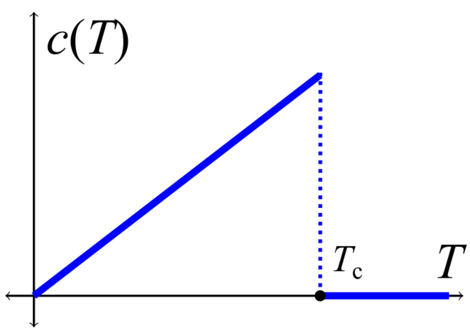
Розв’язок задачі на мінімум такого термодинамічного потенціалу приводив до наступного результату - виразу, що визначає залежність рівноважного параметра порядку від температури поблизу критичної точки:

$$\eta_0^2=\frac{a}{2B}(T_C-T),$$

і, як наслідок, стрибок теплоємності за постійного тиску в точці переходу:

$$C_P=C_{P0}+\frac{a^2T_C}{2B}.$$





Будемо тепер вважати зовнішнє поле h теж малим. Тоді якщо обмежитись першим порядком теорії збурень по h, до попереднього розкладу досить додати член $-\eta h V$

$$\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0(P,T) + A(P,T)\eta^2 + B(P,T)\eta^4 - \eta h V$$

Згадуючи далі, що поблизу точки переходу

$$A(P,T) = a(P)t, \quad t \equiv (T - T_C), \quad T_C = T_C(P),$$

розклад термодинамічного потенціалу може бути записано у вигляді:

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

Зазначимо перш за все, що вже яке завгодно мале поле приводить до того, що параметр η стає відмінним від нуля у всій області температур. Іншими словами, поле знижує симетрію більш симетричної фази, так що різниця між фазами зникає. Зникає також і дискретна точка фазового переходу, перехід «розмивається». Зокрема, замість різкого скачка теплоємності виникає аномалія, розтягнута по деякому температурному інтервалі. Порядок величини цього інтервалу можна оцінити із вимоги

$$at\eta^2 \sim \eta h V .$$

Якщо взяти η, знайдене на попередній лекції

$$\eta = \sqrt{\frac{a}{2B}t} ,$$

здобудемо

$$at\sqrt{\frac{a}{2B}t} \sim hV \, ,$$

звідки

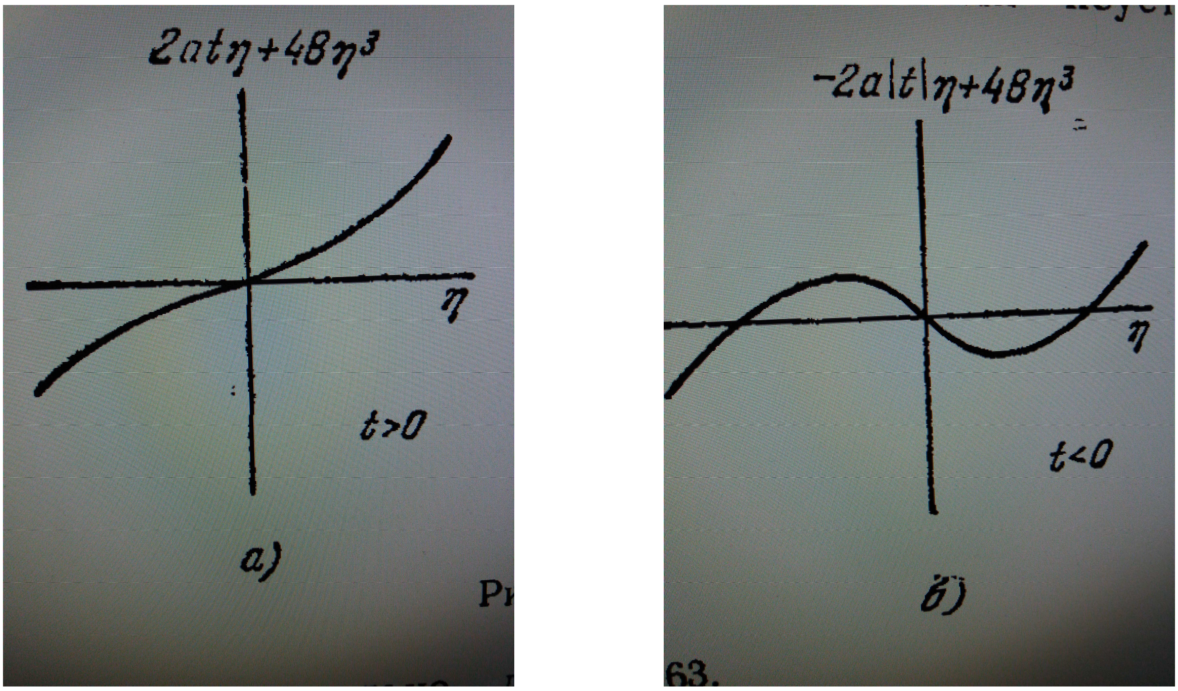
$$t \sim h^{2/3}\frac{B^{1/3}V^{2/3}}{a} \, .$$

Для більш детального кількісного дослідження переходу запишемо умову рівноваги

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{P,T,h} = 0, \quad 2at\eta + 4B\eta^3 = hV \, .$$

Залежність параметра порядку η від поля h має різний характер при температурах вищих і нижчих T_C. Нагадаємо, що ми умовились вважати, що $a > 0$, так що симетричній фазі ($\eta = 0$ при $h = 0$) відповідає температура $t > 0$, або $T > T_C$.

При $t > 0$ ліва сторона рівняння – монотонно зростаюча функція від от η (Рис. 1а).

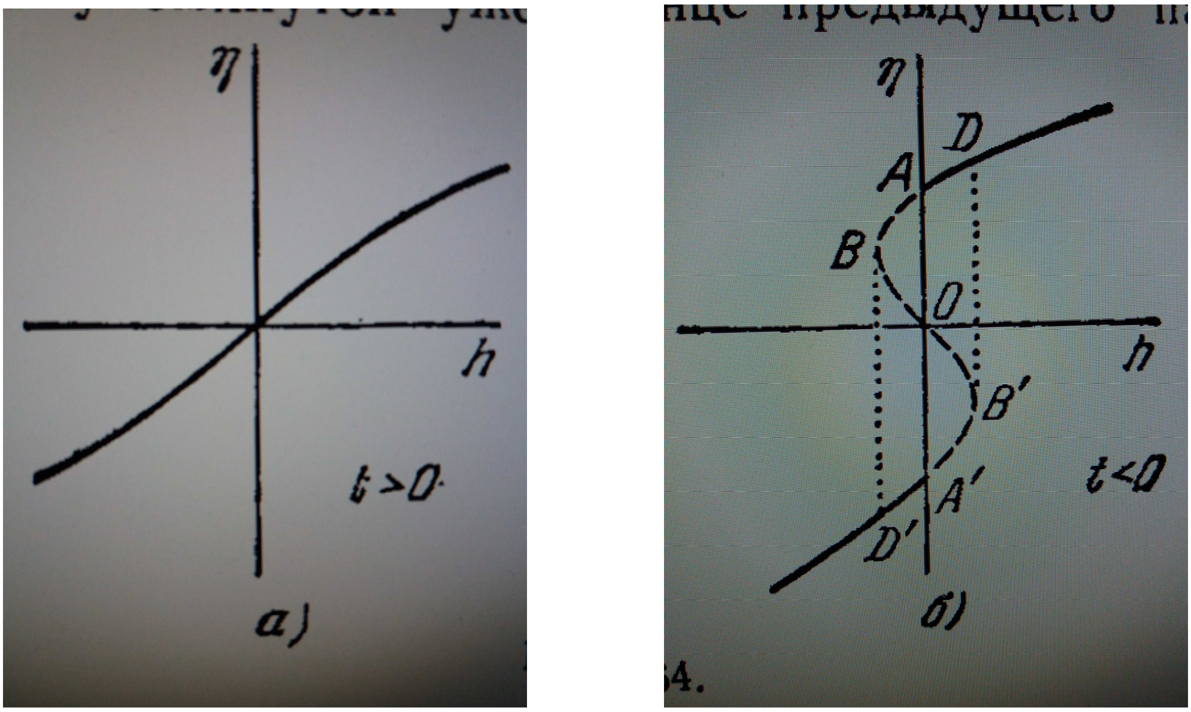


а) б)

Рис.1

Тому рівняння має при кожному значенні h усього один дійсний корінь, що обертається на нуль при $h=0$. Функція $\eta(h)$ однозначна, причому знак η співпадає із h (рис. 2а).

Якщо ж $t<0$, то ліва сторона рівняння – не монотонна функція η (Рис. 1б), в результаті чого в певному інтервалі значень h рівняння має три різних дійсних кореня, так що функція $\eta(h)$ стає неоднозначною, як це зображено на Рис. 2б.



а) б)

Рис.2

Межі цього інтервалу визначаються, очевидно, умовою

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(2at\eta+4B\eta^3\right)=2at+12B\eta^2=0,$$

й задаються нерівністю

$$-h_t<h<h_t,\quad h_t=\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2}\frac{\left(a|t|\right)^{3/2}}{VB^{1/2}}.$$

Легко, однак, бачити, що вся ділянка кривої BB', на якій $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, відповідає термодинамічно нестійким станам. Дійсно, диференціюючи вихідне рівняння по h, знаходимо

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{T,h} = V .$$

Звідси видно, що

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{T,h} < 0 \text{ при } (\partial\eta/\partial h)_T < 0 .$$

Тобто, термодинамічний потенціал Φ має тут не мінімум, а максимум.

На дільницях же AB й $A'B'$ термодинамічний потенціал мінімальний, але величина цього мінімуму перевищує мінімуми, що відповідають дільницям AD і $A'D'$. У цьому легко впевнитись прямими обчисленнями, але результат є відразу очевидним: оскільки поле входить до Φ у вигляді члена $-\eta hV$, то термодинамічно вигідніше, щоби знак η співпадав зі знаком h. Іншими словами, дільниці AB і $A'B'$ відповідають метастабільним станам системи. Таким чином, істинний рівноважний хід функції $\eta(h)$ дається суцільною лінією $DAA'D'$ на Рис. 2б, усі точки якої відповідають термодинамічно стійким станам. Якщо при заданій температурі $t < 0$ змінювати поле, то при проходженні ним значення $h = 0$ виникає фазовий перехід першого роду: у цій точці знаходяться у рівновазі одна з одною фази з протилежними за знаком значеннями

$$\eta = \pm\left(a|t|/2B\right)^{1/2} .$$

Визначимо тепер сприйнятливість тіла як похідну

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

Диференціюючи вихідну рівність за h, здобудемо:

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{V}{2at + 12B\eta^2}.$$

Підставляючи сюди при $h \to 0$ $\eta^2 = 0$ для $t > 0$ або $\eta^2 = -at/2B$ для $t < 0$, отримаємо

$$\chi = \frac{V}{2at} \quad при \quad t > 0, \quad \chi = \frac{V}{-4at} \quad при \quad t < 0.$$

Слід звернути увагу на обертання χ в нескінченність у точці $t \to 0$. Як легко бачити із розкладення термодинамічного потенціалу в ряд за параметром порядку, при $t \to 0$ спостерігається все більша положистість мінімуму цього потенціалу. З огляду на цю положистість уже невелике збурення сильно змінює рівноважне значення η.

Величина

$$h_t = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{\left(a|t|\right)^{3/2}}{VB^{1/2}}$$

дає значення поля, за якого індукований полем параметр $\eta_{ind} \sim \chi h$ стає того ж порядку, що й характерна величина спонтанного (тобто, без поля) $\eta_{spont} \sim \left(a|t|/B\right)^{1/2}$. Поля $h \ll h_t$ є «слабкими» в тому сенсі, що в першому наближенні не впливають на термодинамічні властивості тіла. Поля ж $h \gg h_t$ складають область «сильних» полів, в яких значення термодинамічних величин у першому наближенні визначаються полем; при $t = 0$, очевидно, будь-яке поле у цьому сенсі є сильним. В області сильних полів параметр порядку визначається виразом:

$$\eta = \left(\frac{hV}{4B}\right)^{1/3}.$$

Флуктуації параметра порядку.

Уже неодноразово нами підкреслювалось, що точка фазового переходу другого роду є насправді особливою точкою для термодинамічних функцій тіла. Фізична природа її особливості полягає в аномальному зростанні флуктуацій параметра порядку. Знайдемо закон такого зростання в рамках теорії Ландау. При цьому будемо вважати, що зміна симетрії при переході описується всього одним параметром η.

Мінімальна робота, необхідна для виведення системи зі стану рівноваги за заданих постійних значеннях тиску й температури, дорівнює зміні $\Delta\Phi$ її термодинамічного потенціалу. Тому ймовірність флуктуації за постійних P,T визначається виразом

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{T}\right).$$

Будемо позначати рівноважне значення параметра порядку η як $\bar{\eta}$. За малих відхилень η від рівноваги, $\delta\eta = \eta - \bar{\eta}$

$$\Phi = \Phi_0 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{P,T,\eta=\bar{\eta}} (\eta - \bar{\eta}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{P,T,\eta=\bar{\eta}} (\eta - \bar{\eta})^2 .$$

Оскільки в стані рівноваги

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{P,T,\eta=\bar{\eta}} = 0,$$

для $\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0$ отримуємо вираз

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{P,T,\eta=\bar{\eta}} (\eta - \bar{\eta})^2 .$$

Згадуючи далі, що

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{T,h} = V,$$

а $\chi = \left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_{T,P,h\to 0}$, рівноважне значення другої похідної від термодинамічного потенціалу можна виразити через сприйнятливість

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{P,T,h=0} = \frac{V}{\chi},$$

а, отже,

$$w = A\exp\left(-\frac{(\eta-\bar{\eta})^2 V}{2T\chi}\right).$$

Константа A може бути визначена з умови нормування

$$A\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp\left(-\frac{(\eta-\bar{\eta})^2 V}{2T\chi}\right) = 1.$$

Тепер є можливість обчислити середній квадрат флуктуації параметра порядку поблизу точки переходу

$$\left\langle(\eta-\bar{\eta})^2\right\rangle = A\int_{-\infty}^{\infty} d\eta (\eta-\bar{\eta})^2 \exp\left(-\frac{(\eta-\bar{\eta})^2 V}{2T_C\chi}\right) = \frac{T_C\chi}{V}.$$

Як ми вже впевнились, сприйнятливість поблизу точки переходу ($T \to T_C$) різко зростає, як $1/\left(T_C - T\right)$.

Таким чином, із-за флуктуацій в безпосередньому околі точки переходу теорія Ландау, строго кажучи, є непридатною, оскільки флуктуацій не враховує.

Справедливість теорії Ландау визначається справедливістю розкладень, використаних нами вище. Сама ж застосовність теорії обмежується вимогою, щоби середній квадрат флуктуації параметра порядку був малим у порівнянні з квадратом середнього значення параметра порядку ($\bar{\eta}^2$ - див. попередню лекцію)

$$\left\langle(\eta-\bar{\eta})^2\right\rangle \ll \bar{\eta}^2, \quad \bar{\eta}^2 = \frac{a}{2B}(T_C - T).$$

або

$$\frac{T_C\chi}{V_{corr}} \ll \frac{a}{2B}(T_C - T), \quad |T_C - T| \ll T_C,$$

де $V_{CORR} \sim r_{CORR}^3, \quad r_{CORR} \sim \dfrac{1}{\sqrt{|T_C - T|}}$.

Із сумісності цих нерівностей витікає, що насправді існує вузька область температур поблизу T_C, де теорія Ландау непридатна. Висновки теорії, отже, треба відносити до стану обох фаз поза цим інтервалом температур. Наприклад, здобуті нами раніше вирази для стрибків температур треба розуміти як різниці їх значень на границях цього інтервалу. Безпосередній окіл точки T_C, обмежений зазначеним інтервалом, називають флуктуаційним околом.

Фазові переходи в кристалах і теорія Ландау.

Слід також відмітити, що ця теорія повинна бути переформульована таким чином, щоби враховувати наявність просторових неоднорідностей, оскільки такі неоднорідності породжуються самими флуктуаціями. Крім того, у викладених обчисленнях ніде не враховувалась специфіка пружних властивостей твердого тіла, яке відрізняється від рідини. Не враховувався також ефект деформації тіла, який з'являється в результаті появи в ньому порядку. Цей ефект називається **стрикцією**. В рамках теорії Ландау ці ефекти не відображуються на висновках, зроблених у попередніх лекціях. Спільна дія обох відмічених факторів може, однак, суттєво відобразитись на флуктуаціях параметра порядку, а тим самим і на характері фазового переходу. Дослідження цього питання вимагає широкого застосування теорії пружності, тому в рамках цього курсу розглядатися не буде. Обмежимось лише вказівкою на деякі результати.

Стрикційна деформація може бути (у залежності від симетрії кристалу) лінійна або квадратична за параметром порядку. Характер впливу пружних властивостей тіла на фазовий перехід у цих випадках різний.

У випадку лінійної стрикції позначимо посередництвом γ коефіцієнт пропорційності між тензором деформації u_{ik} й параметром порядку η

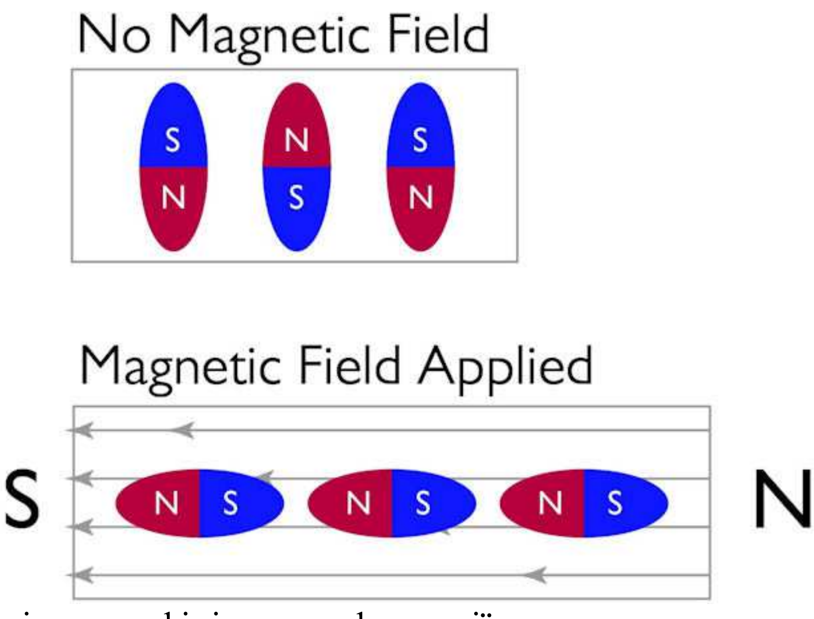
$$u_{ik} \sim \gamma\eta .$$

Вплив цього ефекту на флуктуації малий і проявляється в тому околі точки переходу, де

$$at \lesssim \gamma^2 / \lambda, \qquad (\eta = \pm (a|t| / 2B)^{1/2}),$$

λ - порядок величини модулів пружності твердого тіла. У випадку, коли стрикція представляє слабкий ефект (мале γ), указана область температур вузька й лежить усередині флуктуаційної області. Тим самим на якісних висновках теорії Ландау даний ефект не відображується.

До інших результатів приводить квадратична стрикція. Цей випадок має місце, наприклад, для переходу із пара- до феромагнітного стану, де параметром порядку є вектор намагніченості кристалу. Сам ефект магнітострикції було відкрито Джоулем у 1842р. Полягає в тому, що при зміні стану намагніченості тіла його об'єм і лінійні розміри змінюються. **Прояви** – наприклад, дзижчання й вібрація приладів (трансформатори). **Застосування:** генерація ультра- і гіперзвуку. Для гіперзвуку з частотою порядку 1 ГГц магнітострикція залишаються практично єдиним реальним методом його отримання. На рисунку схематично продемонстровано причину зміни об'єму магнетику (може як зменшуватися, так і збільшуватися об'єм).



Лінійна залежність коефіцієнту деформації виключається вимогою симетрії відносно обернення часу, що лишає незмінним деформацію, але змінює знак магнітного моменту. Як магнітострикційні матеріали застосовують нікель, пермендюри (сплави Fe-Co, що відрізняються найвищою намагніченістю насичення), альфери (сплави Fe-Al), нікелевий і нікелькобальтовий ферити тощо. Зворотній ефект – ефект **Вілларі**. Ефе́кт Ві́лларі (магнетопружний ефект) — вплив механічних деформацій (розтягання, кручення, згину тощо) на намагніченість феромагнетика. Відкритий (1865) італійським фізиком Е. Вілларі. Ефект Віларі пояснюється тим, що при дії механічних напружень змінюється доменна структура феромагнетика, що визначає його намагніченість. Він знаходить застосування у техніці при створенні матеріалів із заданими магнітними властивостями.

Зазначений ефект квадратичної стрикції також пригнічує флуктуації, але в більш слабкій степені. Якщо без урахування стрикції в точці переходу теплоємність прямувала би до нескінченності, то квадратична стрикція приводить замість цього до появи невеликого стрибка ентропії. Іншими словами, фазовий перехід стає фазовим переходом першого роду, близьким до другого: теплоємність лишається скінченною, але досягає аномально великих значень.