Лекция 5

Фазовые переходы в ферромагнитное и антиферромагнитное состояние.

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

Распределение Гиббса.

Мы с вами рассматривали до сих пор достаточно общую теорию фазовых переходов – теорию Ландау, не лишенную, однако значительных недостатков, которые нами обсуждались. В этой теории существенную роль играют разложения термодинамического потенциала Φ по параметру порядка η:

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

Заметим, что коэффициенты этих разложений $a(P)$, $B(P,T)$ и потенциал симметричной фазы $\Phi_0(P,T)$ на самом деле нам известны не были. Мы «подозревали» их свойства, например, постулировали, что $a>0$ по той причине, что фазовые переходы от несимметричной фазы к симметричной в подавляющем большинстве случаев происходят с повышением температуры. Мы также показывали, что коэффициент $B(P,T)$ должен быть положительным $B(P,T)>0$, что следовало из требования минимума термодинамического потенциала $\Phi(P,T,\eta)$. На самом деле, выражения для термодинамических потенциалов должны вычисляться руководствуясь первыми принципами, исходя из микроскопических подходов, иными словами, для этого требуется использовать методы статистической физики, описывающих квантовомеханические системы многих частиц. В свою очередь, это требует умения вычислять большую статистическую сумму системы. Как правило, в общем случае связанные с этим аналитические вычисления встречаются с непреодолимыми математическими затруднениями. Однако, в частных случаях приближенные аналитические вычисления дают удовлетворительные ответы. Такое возможно, например, при рассмотрении переходов типа парамагнетик – ферромагнетик. Однако при вычислениях статистических сумм мы с вами будем использовать статистическое распределение Гиббса в том виде, в каком оно было сформулировано автором в 1901 году (см. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, (Курс, Т.5)). Гиббс получил его в следующем виде:

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

где W_n - вероятность состояния всей системы, при котором данное тело находится в некотором определенном квантовом состоянии с энергией E_n, то есть, состоянии, описанном микроскопическим образом (n - набор индексов, определяющих это квантовое состояние). В этой формуле T - температура в энергетических единицах, а нормировочная постоянная A определяется условием

$$\sum_n W_n = 1,$$

то есть,

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

Среднее значение любой физической величины $\hat{f}$, характеризующей данное тело, может быть вычислено с помощью распределения Гиббса по формуле

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

где f_{nn} - диагональные матричные элементы величины $\hat{f}$ в базисе собственных векторов состояния $|n\rangle$ гамильтониана системы $\hat{H}$

$$f_{mn} = \langle n|\,\hat{f}\,|m\rangle .0$$

Применим приведенные выше формулы для описания фазовых переходов в ферромагнетике. Однако прежде приведем классификацию твердых тел по магнитным их свойств.

Общие понятия о магнитных свойствах твердых тел.

Причиной магнитных свойств вещества является магнитный момент μ, относящийся либо к электрону, либо к узлу кристаллической решетки. Где локализован электрон. В этом случае будем говорить о локализованных магнитных моментах. Каждому электрону в узле кристаллической решетки приближенно можно приписать значение магнитного момента $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ - (магнетон Бора). Поместим теперь систему во внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$. В предыдущей лекции мы вводили такую характеристику системы, как восприимчивость к внешнему полю h

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

В соответствии с этим применительно к магнетику восприимчивость дается формулой

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

где M - намагниченность образца. В случае, когда внешнее магнитное поле слабое, то наведенный магнитный момент M оказывается пропорциональным этому полю,

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

Понятно из определения, что именно восприимчивость должна быть коэффициентом пропорциональности в этом выражении. Истинное магнитное поля $\mathbf{B}$ в веществе (магнитная индукция) связано с внешним полем и намагниченностью выражением

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

где буквой μ в данном случае обозначена магнитная проницаемость,

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

С магнитной проницаемостью связана классификация веществ по их магнитным свойствам. Эти вещества делятся на:

1) парамагнетики, $\mu > 1$, магнитное поле внутри образца усиливается;
2) диамагнетики, $\mu < 1$, $\chi < 0$, магнитное поле внутри образца ослабевает;
3) ферромагнетики, в отсутствии внешнего магнитного поля магнитная индукция $\mathbf{B} \neq 0$, то есть, $\mu = \infty$, $\chi = \infty$;
4) идеальный диамагнетизм, полная экранировка внешнего поля $\mathbf{H} \neq 0$, $\mathbf{B} = 0$, следовательно, $\mu = 0$, $\chi = -1/4\pi$, например, идеальный сверхпроводник;
5) немагнитные вещества, $\mu = 0$, $\chi = 0$.

Для начала изучим свойства системы локальных магнитных моментов без взаимодействия. Иными словами, мы будем пренебрегать взаимодействием между узловыми магнитными моментами по сравнению с взаимодействием этих магнитных моментов с внешним магнитным полем. Но прежде всего напомним классификацию твердых тел по их магнитным свойствам.

Магнитные свойства системы локальных магнитных моментов без взаимодействия

С целью рассмотрим кристалл во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}$ с узлами, имеющими магнитные моменты. Пусть температура системы $T \neq 0$ и магнитные моменты взаимодействуют только с магнитным полем. В этом случае гамильтониан системы

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

(где $\hat{\vec{\mu}}_{\mathbf{n}}$ - оператор магнитного момента электрона в кристаллическом узле; напомним также, что в этой формуле $J\left(\mathbf{n}-\mathbf{m}\right) = J\left(\mathbf{m}-\mathbf{n}\right)$ - обменный интеграл между $\mathbf{n}$-м и $\mathbf{m}$ узлами кристаллической решетки, имеющий размерность энергии) может быть записан в виде

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

где для удобства нами введено обозначение

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

Оператор магнитного момента электрона $\hat{\mu}_{\mathbf{n}}$ в отдельном узле решетки приближенно может быть записан в виде

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

где $\hat{S}^z_{\mathbf{n}}$ - оператор проекции спина в n - м узле на направление внешнего магнитного поля.

Энергия взаимодействия момента отдельного узла с внешним магнитным полем имеет только два значения:

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

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

Вспомним теперь о распределении Гиббса. Эти значения исчерпывают возможные энергетические состояния рассматриваемой системы. Они тем самым, в соответствии с формулами (1), (2), определяют плотность вероятности распределения энергетических состояний системы. С помощью этого распределения можно рассчитать полную среднюю намагниченность системы $\bar{M}$

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

где N - число узлов решетки. При этом $\bar{\mu}$ в соответствии с (3) определяется выражением

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

где индекс $n=1,2$ пробегает всего два значения, нумерующих энергии, определенные выше, причем, как мы установили выше,

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

Используя последние две формулы, имеем

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

Таким образом, имеем

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

Теперь изучим полученное выражение. При $H\to 0$, как легко видеть,

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

где магнитная восприимчивость χ дается формулой

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

При $H=0$ среднее значение магнитного момента тоже равно нулю, $\bar{M}=0$. Иными словами, система локализованных магнитных моментов демонстрирует парамагнитные свойства. Более того, она никогда не испытывает фазового перехода, см. Рис. 1.

Подобное поведение, как мы помним, наблюдается на изотермах идеального газа. Как в упомянутом примере, так и в рассматриваем случае, очевидно, необходимо учитывать взаимодействие структурных единиц системы для описания в ней фазового перехода.

Учет взаимодействия в системе локальных магнитных моментов. Среднее поле Вейсса.

Исправим отмеченный выше недостаток, а именно, примем во внимание взаимодействие между локализованными магнитными моментами. Пусть магнитные моменты $\hat{\vec{\mu}}_{\mathbf{n}}$ взаимодействуют друг с другом, причем потенциальная энергия их взаимодействия имеет вид

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

Гамильтониан системы, таким образом, дается выражением

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

Статистическую сумму с таким гамильтонианом нельзя вычислить точно, поэтому привлекаются некие упрощающие соображения. В частности, применяется так называемое **приближение среднего поля**, или **эффективного поля Вейсса**. Это приближение покоится на следующих соображениях. Мы по-прежнему будем считать, что в равновесном состоянии магнитный момент в узле направлен вдоль или против внешнего магнитного поля. Из выражения для взаимодействия магнитных моментов видно, что энергетически выгодно, чтобы взаимодействующие моменты были направлены одинаково. Тем самым, магнитные моменты стремятся упорядочивать друг друга. По этой причине можно считать, что на каждый выделенный магнитный момент в узле действует некое среднее поле, состоящее из внешнего магнитного поля и поля всех остальных узловых магнитных моментов. Оператор этого поля представляется в виде

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

Усредненное значение этого поля дается выражением

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

В силу трансляционной инвариантности системы среднее значение магнитного момента $\bar{\vec{\mu}}_{\mathbf{m}}$ в узле не может зависеть от номера узла

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

поэтому имеем

$$\sum_{\mathbf{m}} J(\mathbf{n}-\mathbf{m})\bar{\vec{\mu}}_{\mathbf{m}} = \vec{\mu}\sum_{\mathbf{m}} J(\mathbf{n}-\mathbf{m}) = \lambda N\vec{\mu}.$$

Принимая во внимание, что все магнитные моменты в узлах параллельны или антипараллельны по отношению к полю, выражение для эффективного поля можно представить в виде

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

Приближение Вейсса заключается в предположении, что суммарное поле в n-м узле совпадает с найденным средним полем и не зависит от ориентации узлового магнитного момента. Как легко убедиться, это действительно приближение. В самом деле, при направленном в n-м узле магнитного момента вверх вероятность для соседних магнитных моментов быть направленным вверх выше средней. Иными словами, приближение Вейсса пренебрегает корреляционными эффектами. Упомянутое приближение выполняется тем лучше, чем больше число соседних узлов Z. При стремлении Z к бесконечности приближение Вейсса дает точный результат.

Имея теперь выражение для эффективного поля, мы можем воспользоваться результатами предыдущего раздела, посвященного вычислению намагниченности парамагнетика, заменив в имеющихся формулах напряженность внешнего магнитного поля эффективным полем Вейсса:

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

Поскольку

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

приходим к следующему уравнению для определения μ

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

Это уравнение носит названия уравнения Вейсса. В области достаточно высоких температур тангенс гиперболический может быть разложен в ряд по аргументу. Тем самым появляется возможность решения этого уравнения

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

где Θ - температура Кюри дается выражением

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

Магнитная восприимчивость в этом случае имеет вид

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

Теперь можно определить, что имелось ввиду, когда говорилось о достаточно больших температурах. Легко видеть, что это приближение выполнимо при $T \gg \Theta$. При $T \to \Theta$ восприимчивость расходится. Для анализа магнитных свойств вещества при $T < \Theta$ и при $T \to \Theta$ необходимо более детально изучить исходное уравнение Вейсса. Сделаем это при $H = 0$. Если ввести безразмерный средний магнитный момент узла

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

то уравнение Вейсса при $H = 0$ можно записать в виде

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

Легко заметить, что $-1 < f < 1$. Обозначая далее $\frac{f\Theta}{T} \equiv x$, имеем

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

Очевидно, что в положительной области значений f при $T > \Theta$ имеется единственное решение этого уравнения $f = 0$. При $T < \Theta$ уравнение имеет нетривиальное решение, описывающее ферромагнитное состояние. Вблизи точки фазового перехода, $T \sim \Theta$, как мы знаем, параметр порядка f должен быть малым, поэтому уравнение можно разложить по f, в результате чего имеем

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

Отсюда легко прийти к следующему выражению для f

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

Можно, кстати, уже отсюда сделать вывод, что при $H = 0$ и $T > \Theta$ параметр порядка $f = \frac{\mu}{\mu_0}$ должен равняться нулю. Видно также, что вблизи точки перехода $T \sim \Theta$ производная параметра порядка f по температуре обращается в бесконечность

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

Как будет показано в дальнейшем, такое поведение параметра порядка при приближении к температуре перехода обусловлено ролью флуктуаций.

Вычислим теперь восприимчивость системы вблизи точки перехода. Дифференцируя для этого выражение для средней намагниченности образца, записанное в виде

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

по магнитному полю, после чего полагая его равным нулю, получим

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

(при этом необходимо учесть, что $th^2\left\{\frac{\mu_0\lambda\bar{M}}{T}\right\} = f^2$).

Принимая далее во внимание, что $T \sim \Theta$ и $f = \sqrt{3\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right)}$, придем к следующему выражению для магнитной восприимчивости вблизи точки перехода при $T < \Theta$

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

Учитывая выражение для восприимчивости выше точки переходы, можно сделать вывод, что вблизи точки перехода по обе ее стороны восприимчивость может быть выражена формулой

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

Тем самым нами получен так называемый закон Кюри-Вейсса.

В другом предельном случае, $T \to 0$, как нетрудно убедиться, параметр порядка f меняется по закону

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

Экспоненциально малое отклонение намагниченности от полного насыщения при низких температурах является следствием того, что в данном интервале температур почти все спины ориентированы по полю. Энергию, необходимую для поворота одного спина можно оценить как