Лекция 4

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

Влияние внешнего поля на фазовый переход.

Рассмотрим теперь, как меняются свойства фазового перехода при наложении на тело внешнего поля h, действие которого зависит от величины параметра порядка η. Не уточняя физической природы этого поля, сформулируем в общем виде предположения, делаемые относительно его характера. Они сводятся к утверждению, что наложение такого поля описывается появлением в гамильтониане тела возмущающего слагаемого типа

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

линейного по напряженности поля h, параметру порядка η, V - объем тела. Так, для ферромагнетика (вблизи его точки Кюри – точки перехода в парамагнитную фазу) параметром η является плотность макроскопического магнитного момента, а полем h - магнитное поле. Для сегнетоэлектриков параметр η есть электрический дипольный момент единицы объема, а поле h - электрическое поле. В других случаях поле h может и не иметь прямого физического случая, но его формальное введение помогает более глубоко уяснить свойства фазового перехода.

Как мы уже знаем, термодинамический потенциал Φ определен как функция P,T,η. В случае наличия внешнего поля к этим переменным надо добавить напряженность этого поля h

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

Причем, параметр η не является равноправным с параметрами P,T,h. Он должен находиться из условия минимальности термодинамического потенциала Φ.

Как мы помним, вблизи точки фазового перехода второго рода параметр порядка η является малым, что позволяло нам раскладывать термодинамический потенциал Φ в ряд по этому параметру. Следует вспомнить при этом те соображения, которые позволили нам ограничиться в этом разложении членами нулевого, второго и четвертого порядка по η:

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

Будем теперь считать внешнее поле h тоже малым. Тогда если ограничиться первым порядком по h, к предыдущему разложению достаточно добавить слагаемое $-\eta h V$

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

Вспоминая далее, что вблизи точки перехода

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

разложение термодинамического потенциала может быть записано в виде:

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

Отметим прежде всего, что уже сколь угодно слабое поле приводит к тому, что параметр η становится отличным от нуля во всей области температур. Другими словами, поле понижает симметрию более симметричной фазы, так что разница между фазами исчезает. Исчезает также и дискретная точка фазового перехода, переход «размывается». В частности, вместо резкого скачка теплоемкости возникает аномалия, растянутая по некоторому температурному интервалу. Порядок величины этого интервала можно оценить из требования

$$at\eta^2\sim\eta hV\ .$$

Если взять η, найденное на предыдущей лекции

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

получим

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

откуда

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

Для более детального количественного исследования перехода запишем условие равновесия

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

Зависимость параметра порядка η от поля h имеет различный характер при температурах выше и ниже T_C. Напомним, что мы условились считать, что $a > 0$, так что симметричной фазе ($\eta = 0$ при $h = 0$) отвечает температура $t > 0$, или $T > T_C$.

При $t > 0$ левая сторона уравнения – монотонно возрастающая функция от η (Рис. 1а).

Поэтому уравнение имеет при каждом заданном значении h всего один вещественный корень, обращающийся в нуль при $h = 0$. Функция $\eta(h)$ однозначна, причем знак η совпадает со знаком h (рис. 2а).

Если же $t < 0$, то левая сторона уравнения – не монотонная функция η (Рис. 1б), в результате чего в определенном интервале значений h уравнение имеет три различных вещественных корня, так что функция $\eta(h)$ становится неоднозначной, как это изображено на Рис. 2б. Границы этого интервала определяются, очевидно, условием

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

и задаются неравенством

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

Легко, однако, видеть, что весь участок кривой BB', на котором $\left(\partial\eta/\partial h\right)_T<0$, отвечает термодинамически неустойчивым состояниям. Действительно, дифференцируя исходное уравнение по h, находим

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

Отсюда видно, что

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

То есть, термодинамический потенциал Φ имеет здесь не минимум, а максимум.

На участках же AB и $A'B'$ термодинамический потенциал минимален, но величина этого минимума превышает минимумы, отвечающие участкам AD и $A'D'$. В этом легко убедиться прямым вычислением, но результат заранее очевиден: поскольку поле входит в Φ в виде члена $-\eta hV$, то термодинамически выгоднее, чтобы знак η совпадал со знаком h. Другими словами, участки AB и $A'B'$ отвечают метастабильным состояниям тела. Таким образом, истинный равновесный ход функции $\eta(h)$ дается сплошной линией $DAA'D'$ на Рис. 2б, все точки которой отвечают термодинамически устойчивым состояниям. Если при заданной температуре $t<0$ менять поле, то при прохождении им значений $h=0$ возникает фазовый переход первого рода: в этой точке находятся в равновесии друг с другом фазы с противоположными по знаку значениями

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

Определим восприимчивость тела как производную

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

Дифференцируя исходное равенство по h, получим

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

Подставляя сюда при $h \to 0$ $\eta^2 = 0$ для $t > 0$ или $\eta^2 = -at/2B$ для $t < 0$, получим

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

Следует обратить внимание на обращение χ в бесконечность в точке $t \to 0$. Как легко видеть из разложения термодинамического потенциала в ряд по параметру порядка, при $t \to 0$ наблюдается все большая пологость минимума этого потенциала. Ввиду этой пологости уже небольшое возмущение сильно меняет равновесное значение η.

Величина

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

дает значение поля, при котором индуцированный полем параметр $\eta_{ind} \sim \chi h$ становится того же порядка, что и характерная величина спонтанного (то есть, без поля) $\eta_{spont} \sim \left(a|t|/B\right)^{1/2}$. Поля $h \ll h_t$ являются слабыми «слабыми» в том смысле, что в первом приближении не влияют на термодинамические величины тела. Поля же $h \gg h_t$ составляют область «сильных» полей, в которых значения термодинамических величин в первом приближении определяются полем; при $t = 0$, очевидно, всякое поле в этом смысле является сильным. В области сильных полей параметр порядка определяется выражением

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

Флуктуации параметра порядка.

Уже неоднократно нами подчеркивалось, что точка фазового перехода второго рода является в действительности особой точкой для термодинамических функций тела. Физическая природа этой особенности состоит в аномальном возрастании флуктуаций параметра порядка. Найдем закон этого возрастания в рамках рассматриваемой теории Ландау. При этом будем считать, что изменение симметрии при переходе описывается всего одним параметром η.

Минимальная работа, требуемая для вывода системы из состояния равновесия при заданных постоянных значениях давления и температуры, равна изменению $\Delta\Phi$ ее термодинамического потенциала. Поэтому вероятность флуктуации при постоянных P,T определяется выражением

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

Будем обозначать равновесное значение параметра порядка η как $\bar{\eta}$. При малом отклонении η от равновесия, $\delta\eta = \eta - \bar{\eta}$

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

Поскольку в состоянии равновесия

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

для $\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0$ получаем выражение

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

Вспоминая далее, что

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

а $\chi = \left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_{T,P,h\to 0}$, равновесное значение второй производной от термодинамического потенциала можно выразить через восприимчивость

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

и, следовательно,

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

Константа A может быть определена из условия нормировки

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

Теперь есть возможность вычислить средний квадрат флуктуации параметра порядка вблизи точки перехода

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

Как мы уже убедились, восприимчивость вблизи точки перехода ($T \to T_C$) резко возрастает, как $1/\left(T_C - T\right)$.

Таким образом, из-за флуктуаций в непосредственной окрестности точки перехода теория Ландау, строго говоря, неприменима, поскольку флуктуаций не учитывает.

Справедливость теории Ландау определяется применимостью разложений, использованных нами выше. Сама же применимость ограничивается требованием, чтобы средний квадрат флуктуации параметра порядка был мал по сравнению с квадратом среднего значения параметра порядка ($\bar{\eta}^2$ - см. предыдущую лекцию)

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

или

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

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

Из совместности таких неравенств следует, что имеется узкая область температур вблизи T_C, где теория Ландау неприменима. Выводы этой теории, следовательно, надо относить к состоянию обеих фаз вне этого интервала температур. Например, полученные нами ранее выражения для скачков термодинамических величин надо понимать как разности их значений на границах этого интервала. Непосредственную окрестность точки T_C, ограниченную отмеченным интервалом температур, называют флуктуационной окрестностью.

Фазовые переходы в кристаллах и теория Ландау.

Следует также отметить, что эта теория должна быть переформулирована таким образом, чтобы учитывать возможность наличия пространственных неоднородностей, поскольку такие неоднородности порождаются самими флуктуациями. Кроме того, в изложенных вычислениях не учитывалась нигде специфика упругих свойств твердого тела, отличающегося от жидкости. Не учитывался также эффект деформации тела, появляющийся результате возникновения в нем порядка. Этот эффект называется **стрикцией**. В рамках теории Ландау эти эффекты не отражаются на выводах, изложенных в предыдущих лекциях. Совместное действие обоих отмеченных факторов может, однако, существенно отразиться на флуктуациях параметра порядка, а тем самым и на характере фазового перехода. Исследование этого вопроса требует широкого применения теории упругости, поэтому в рамках данного курса рассматриваться не будет. Ограничимся лишь указанием некоторых результатов.

Стрикционная деформация может быть (в зависимости от симметрии кристалла) линейна или квадратична по параметру порядка. Характер влияния упругих свойств тела на фазовый переход в этих случаях различен.

В случае линейной стрикции обозначим посредством γ коэффициент пропорциональности между тензором деформации u_{ik} и параметром порядка η

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

Влияние этого эффекта на флуктуации мало и проявляется в той окрестности точки перехода, где

$$at \lesssim \gamma^2 / \lambda ,$$

λ - порядок величины модулей упругости твердого тела. В случае, когда стрикция представляет собой слабый эффект (малое γ), указанная область температур узка и лежит внутри флуктуационной области. Тем самым на качественных выводах теории Ландау данный эффект не сказывается.

К другим результатам приводит квадратичная стрикция. Этот случай имеет место, например, для перехода из пара- в ферромагнитное состояние, где параметром порядка является вектор намагниченности кристалла. Линейная зависимость деформации от намагниченности исключается требованием симметрии относительно обращения времени, оставляющего неизменным деформацию, но меняющего знак магнитного момента. Этот эффект также подавляет флуктуации, но в более слабой степени. Если без учета стрикции в точке перехода теплоемкость обращалась бы в бесконечность, то квадартичная срикция приводит вместо этого к появлению небольшого скачка энтропии. Иными словами, фазовый переход становится фазовым переходом первого рода, близким ко второму: теплоемкость остается при этом конечной, но достигает аномально больших значений.