ЛЕКЦИЯ 3

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Теперь, когда идеальные газы уже рассмотрены, перейдём к конденсированным средам. Наиболее простой пример конденсированных сред — это **магнитные среды**, и, прежде всего, такое явление, как **ферромагнетизм**. Кроме ферромагнетизма есть и **антиферромагнетизм**, и другие модификации основного состояния магнитных систем со спином, но для простоты будем рассматривать только ферромагнетизм. В ферромагнетике при $T = 0$ все спины могут быть направлены в одну сторону даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Если есть сколь угодно слабое внешнее поле, то в идеализированном случае все спины направлены по этому полю. Усложнения, связанные, например, с образованием доменов, пока что опускаются.

Начнём изучать ферромагнетизм как яркий пример **фазовых переходов второго рода** с точки зрения термодинамики. Ферромагнетик может находиться в двух фазах — в упорядоченной, или ферромагнитной, и парамагнитной, когда намагниченность отсутствует.

Химический потенциал есть функция от температуры. Он является одним из термодинамических потенциалов, поэтому все свойства термодинамических потенциалов, в частности, принцип минимальности термодинамических потенциалов, к нему применимы. При увеличении температуры ход процесса сначала отражает кривая, соответствующей первой фазе, а после достижения температуры фазового перехода процесс отражается кривой, соответствующей второй фазе.

Например, в случае воды при $T < T_c$ нагревание происходит в жидкой фазе, а в случае $T > T_c$ — в газообразной (рис. 3.1). Легко показать, используя закон Клапейрона–Клаузиуса, что при таком фазовом переходе происходит выделение тепла, т. е. скачком меняется энтропия, и в окрестности точки перехода обе фазы «не знают» о существовании другой. Только в точке перехода состояние скачкообразно меняется, причём новое состояние по свойствам сильно отличается от первоначального.

Рассмотренный пример с водой — это пример **фазового перехода первого рода**, о которых в этой лекции речь идти не будет. Наиболее интересная задача в случае фазового перехода воды — как растут пузырьки воды при конденсации. Это задача относится

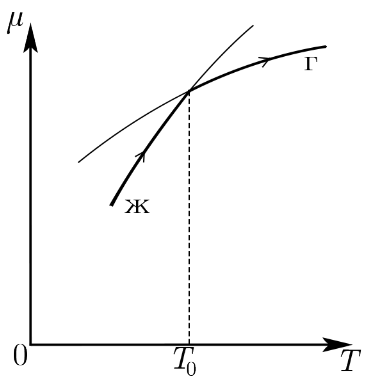

Рис. 3.1

не к статистической физике, а к кинетике, и будет рассматриваться в соответствующем курсе теоретической физики.

Совершенно другой род фазового перехода показан на рис. 3.2. Имеется ферромагнетик с т. н. **точкой Кюри** T_c, в которой газ из ферромагнитного состояния переходит в парамагнитную. В точке перехода происходит излом линии процесса. Энтропия при этом меняется плавно, выделение тепла отсутствует, но вторая производная, то есть теплоёмкость $C = T\dfrac{dS}{dT}$, претерпевает разрыв. Такие переходы называются **фазовыми переходами второго рода**. В данной лекции такие переходы будут рассматриваться только в ферромагнетиках, хотя, например, в учебнике Ландау – Лившица эти переходы изучаются на кристаллических средах, когда фаза кубической структуры с понижением температуры переходит в фазу некубической, например, ортогональной огранки, и там бывают переходы и первого, и второго рода.

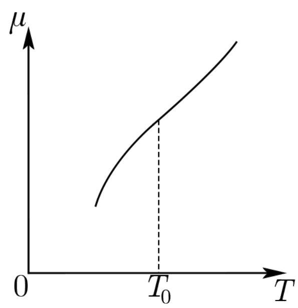

Рис. 3.2

До настоящего момента в этом курсе лекций основными термодинамическими величинами были энтропия S, объём V, число частиц N. Другие величины, в том числе энергия, были функциями от этих трёх параметров. В ферромагнетике, кроме этого, добавляется ещё одна важная величина — **магнитный момент** M. Принято относить магнитный момент к единице объёма, и тогда эта величина называется **намагниченностью**. В парамагнитной фазе намагниченность равна нулю при отсутствии внешнего магнитного поля, а если магнитное поле есть, то она отлична от нуля. В ферромагнитной фазе, напротив, имеется т. н. **спонтанная намагниченность**, заключающаяся в том, что намагниченность не исчезает и при отсутствии внешнего магнитного поля. Внешнее электрическое поле рассматривать не будем, это — тема для изучения сегнетоэлектриков и параэлектриков, являющихся объектом исследования в других курсах теоретической физики.

Запишем уравнение Максвелла:

$$dE = \frac{1}{4\pi}(HdB). \tag{3.1}$$

Член $\frac{1}{4\pi}EdD$ отсутствует, поскольку электрического поля нет. E в формуле (3.1) — это энергия единицы объёма. Напомним, что H — **напряжённость магнитного поля**, B — **индукция магнитного поля**. Поскольку вещество магнитное, то $B \neq H$.

В общей физике основной величиной считается H, а $B = 4\pi M$. В теоретической физике роль основной величины переходит к B, поскольку именно она действует на электроны в среде. А $H = B + 4\pi M$ — достаточно формальная величина. Величина B является псевдовектором. Это значит, что при поворотах она ведёт себя как обычный полярный вектор, но при отражениях не меняется, поскольку, как следует из уравнений Максвелла, $B = \nabla \times A$, где A — векторный потенциал. A — полярный вектор, а поскольку в левой части стоит произведение двух полярных векторов, то величина B при инверсии не меняется.

Поскольку изучается релятивистская физика, важно, как ведёт себя B при обращении времени. $\operatorname{rot}\vec{H} = \frac{4\pi}{c}j$. Ток j при обращении времени меняет знак, поэтому, в силу уравнения Максвелла, также себя должна вести и величина H. Кроме того, в равенстве (3.1) B и H стоят в сумме, поэтому B тоже меняет знак при обращении времени.

Будем считать, то объём и число частиц фиксированы. С учётом термодинамики,

$$dE = TdS + \frac{1}{4\pi}HdB. \tag{3.2}$$

Поскольку энтропию мерить сложно, вместо энергии можно использовать свободную энергию:

$$dF = -SdT + \frac{1}{4\pi}HdB. \tag{3.3}$$

Выбор термодинамического потенциала F обуславливается тем, что объём постоянен. Если бы газ находился под поршнем под постоянным давлением p, а объём менялся, вместо этого нужно было бы использовать термодинамический потенциал, в дифференциале которого стоит pdV.

Связь между H и B сложная, она зависит от формы ферромагнетика. В статистической физике не интересно определение магнитных свойств вещества, этим занимаются технические науки. Чтобы упростить задачу, возьмём для конкретности длинный цилиндр (рис. 3.3). Поле H направлено по оси цилиндра. Тогда из уравнений Максвелла следует, что при переходе через границу сред H не меняется, $\vec{H} = \vec{H}_0$, а B претерпевает скачок. Поэтому нужно перейти в (3.3) к дифференциалу dH.

$$\begin{aligned} d(F - \frac{1}{4\pi}HB) &= -SdT + \frac{1}{4\pi}HdB - \frac{1}{4\pi}BdH - \frac{1}{4\pi}HdB = \\ &= -SdT - \frac{1}{4\pi}(H + 4\pi M)dH = -SdT - \frac{1}{4\pi}HdH - MdH. \end{aligned} \tag{3.4}$$

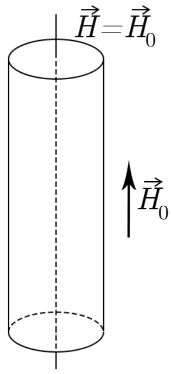

Рис. 3.3

$$d\tilde{F} = -SdT - MdH, \tag{3.5}$$

где

$$\tilde{F} \stackrel{\text{def}}{=} F - \frac{1}{4\pi}H(H+4\pi M) + \frac{H^2}{8\pi} = F - \frac{H^2}{8\pi} - HM. \tag{3.6}$$

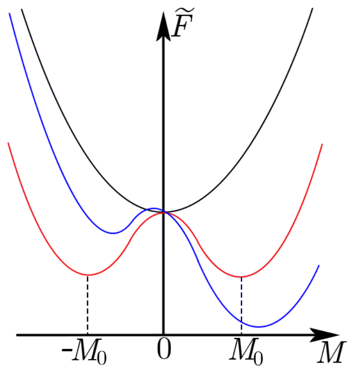

Рис. 3.4

Итак, теперь независимыми переменными являются T и H, которые легко измеряются. Величина $\tilde{F}$ должна иметь минимум в равновесии. На этом строится теория фазовых переходов Ландау. Она говорит, что в парамагнитной фазе $\tilde{F}$ как функция намагниченности должна иметь минимум в нуле, как показано на рис. 3.4, чёрная кривая.

В ферромагнитной фазе при отсутствии внешнего поля функция $\tilde{F}(M)$ имеет вид, показанный на рис. 3.4, красная кривая. Минимумы этой функции достигаются в точках M_0 и $-M_0$, $M_0 > 0$ — спонтанный магнитный момент, обуславливающий отличную от нуля намагниченность даже при отсутствии внешнего поля. Если добавить внешнее магнитное поле, то одна сторона функции $\tilde{F}(M)$ понизится, другая — повысится (рис. 3.4, синяя кривая). Пока локальный минимум в точке $-M_0$ существует, состояние с намагниченностью $-M_0$ стабильно, хотя M направлено против поля. Если внешнее поле достаточно велико, минимум в $-M_0$ исчезнет, и единственным стабильным состоянием будет состояние с намагниченностью M_0.

Сначала рассмотрим спонтанную намагниченность при отсутствии внешнего поля.

Поскольку переход из ферромагнитной фазы в парамагнитную при отсутствии внешнего поля, как показывает эксперимент, происходит без выделения тепла, это фазовый переход второго рода. Следовательно, он должен характеризоваться тем, что свободная энергия $\tilde{F}$ вместо минимума в нуле имеет два минимума с отличной от нуля намагниченностью.

Обозначим $\tilde{F}$ для парамагнетика как F_0. Теория Ландау работает только в окрестности точки Кюри, когда намагниченность мала. Если это не так, M_0 велика, и свободная энергия как функция намагниченности имеет сложный вид, который требует экспериментального исследования.

Представим функцию $\tilde{F}(M)$ в виде ряда Тейлора. Примем для простоты, что изучаемое тело изотропно. Раз все направления эквивалентны, а магнитного поля нет, значит, разложение не должно содержать нечётных по M слагаемых:

$$\tilde{F}(M) = F_0(T) + aM^2 + \frac{1}{2}bM^4 + ... \tag{3.7}$$

Коэффициенты a и b тоже есть функции от температуры. Причём вблизи температуры Кюри кривая должна плавно переходить от парамагнитной кривой к ферромагнитной. Большие значения намагниченности энергетически невыгодны, следовательно, $b > 0$. Поскольку рассматривается небольшой интервал температур, будем считать, что b не зависит от температуры. Теперь определимся с видом зависимости коэффициента a от температуры. Чтобы фазовый переход был плавным, нужно, чтобы при $T = T_c$ $a = 0$. Простейший вид такой зависимости:

$$a = \alpha(T - T_c), \tag{3.8}$$

где $\alpha = \text{const}$. При этом $a > 0$ в парамагнитной фазе ($T > T_c$) и $a < 0$ в ферромагнитной фазе ($T < T_c$). Если считать, что $a(T)$, $b(T)$ — аналитические функции, то найденная зависимость однозначна.

Оказывается, что теория Ландау не соответствует эксперименту. Лучше представить коэффициент a в виде $\alpha'(T - T_c)^\gamma$, где $\gamma < 1$ — **критический индекс**. Эта зависимость сложнее, чем предположил Ландау, но для качественных соображений можно использовать и простую форму (3.8). В данном курсе лекций теория критических индексов рассматриваться не будет.

Теперь найдём энтропию и теплоёмкость.

$$S = -\frac{d\tilde{F}}{dT}, \quad C = T\frac{dS}{dT}. \tag{3.9}$$

Если магнитного поля нет, теплоёмкость — единственная величина, которую нужно изучить. Минимум свободной энергии достигается в точке, где $\dfrac{d\tilde{F}}{dM} = 0$.

$$\frac{d\tilde{F}}{dM} = 2aM + 2bM^3 = 0, \tag{3.10}$$

$$M(2a + 2bM^2) = 0, \tag{3.11}$$

В парамагнитной области значение $M = 0$ соответствует точке минимума, но в ферромагнитной — точке максимума, значит, это неустойчивое состояние. Решения $M_0 = \sqrt{-\dfrac{a}{b}}$ соответствуют искомому минимуму.

$$\tilde{F} = F_0 + aM_0^2 + \frac{1}{2}bM_0^4 = 0, \tag{3.12}$$

$$\tilde{F} = F_0 - \frac{a^2}{b} + \frac{1}{2}b\frac{a^2}{b} = F_0 - \frac{a^2}{2b} = F_0 - \frac{1}{2}\alpha^2(T_c - T)^2. \tag{3.13}$$

$$S = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = \begin{cases} -F_0{}' + \frac{1}{2}\alpha^2(T - T_c), & \text{если } T \leqslant T_c \\ -F_0{}', & \text{если } T > T_c. \end{cases} \tag{3.14}$$

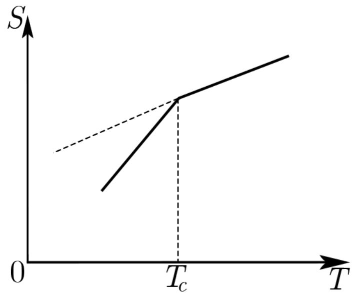

Рис. 3.5

Итак, энтропия непрерывна в точке T_c, но из-за добавки $\alpha^2(T - T_c)$ функция претерпевает излом в точке T_c. Поэтому она не дифференцируема в этой точке. Также следует обратить внимание, что в ферромагнитной фазе энтропия меньше, чем если бы при равной температуре находился парамагнетик. Причина этого в том, что в ферромагнетике спины частично или полностью упорядочены, а порядок уменьшает энтропию: чем больше порядка, тем меньше энтропии.

Функция $C(T)$, как видно из рисунка **??**, испытывает скачок в точке Кюри. Теория Ландау хороша, когда флуктуации средних значений физических величин малы. Если же близко подойти к температуре Кюри, флуктуации увеличиваются. Так что в этой области следует учесть выводы теории критических индексов. Сама теория достаточно сложна, поэтому в данном курсе рассматриваться не будет.

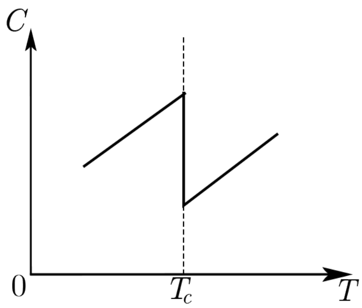

Рис. 3.6

В действительности теплоёмкость ведёт себя, как показано на рисунке 3.7. При $T \to T_c$ $C \to +\infty$. Такой вид функции $c(T)$ имеет экспериментальное подтверждение. Он напоминает греческую букву «лямбда», поэтому называется **лямбда-переходом**.

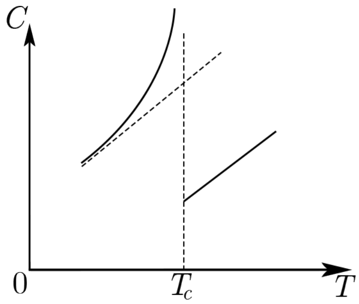

Рис. 3.7

Теория Ландау при присутствии магнитного поля на лекции рассматриваться не будет. Скажем вкратце только то, что к левой части уравнения (3.7) нужно прибавить $-MH$. Поскольку возникает зависимость $\tilde{F}$ от H, то оказывается, что скачок теплоёмкости в присутствии внешних полей сглаживается.

Магнитная восприимчивость, равная $\dfrac{\partial M}{\partial H}$, в парамагнитной области подчиняется закону Кюри: $\chi = \dfrac{1}{T_c - T}$, т. е. восприимчивость падает. В ферромагнитной области восприимчивость уменьшается с уменьшением температуры, таким образом, зависимость имеет вид, изображённый на рис. 3.8. С обеих сторон от точки Кюри зависимость напоминает гиперболическую, обращающуюся в бесконечность при T_{c}.

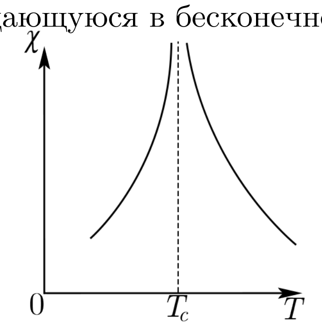

Рис. 3.8

Теперь речь пойдёт о статистический физике ферромагнетиков. В первую очередь, нужно получить энергию ферромагнетика во внешнем магнитном поле и без него с учётом существования магнитных моментов. Ограничимся простейшим случаем, когда каждый магнитный момент — это спин $\dfrac{1}{2}$.

Запишем гамильтониан системы спинов, т. н. гамильтониан Гейзенберга, описывающий обменное взаимодействие:

$$H = H_0 - \frac{1}{2} J \sum_{1,2} \vec{S}_1 \vec{S}_2, \tag{3.15}$$

где S_1, S_2 — пара спинов, $J > 0$. Суммирование производится по всем парам соседних спинов. Вид гамильтониана показывает, что ферромагнетизм энергетически выгоден.