

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

М. А. Микулинский

СОДЕРЖАНИЕ

I.	Введение	213
II.	Термодинамически равновесные возмущения	215
	1. Термодинамически равновесные примеси (216). 2. Влияние акустических фононов (221). 3. Влияние доменной структуры (224). 4. Влияние поля тяжести (228). 5. Влияние малых возмущений на сдвиг критической точки. Об изоморфности фазовых переходов (232).	
III.	Неравновесные примеси и неоднородности	235
	6. Термодинамический потенциал неоднородных сред (236). 7. Длинноволновые неоднородности (237). а) Упорядоченная фаза (237). б) Неупорядоченная фаза (237). 8. Среднее значение параметра порядка и теплоемкости (238). 9. Коротковолновые неоднородности (239). 10. Учет флуктуаций параметра порядка (241). 11. Применение модели Изинга к проблеме «замороженных» примесей. Сравнение с экспериментом (242).	
IV.	Заключение	244
	Приложения 1—5	245
	Список обозначений	249
	Цитированная литература	250

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время очень интенсивно изучали картину фазового перехода в идеальных системах. Под идеальной системой мы будем понимать несжимаемый ферромагнетик с жестко фиксированными в узлах спинами, образующими правильную решетку. Такой ферромагнетик может быть описан известными моделями Гейзенберга или Изинга. Модель решеточного газа, описывающая переход жидкость — пар вблизи критической точки, оказывается эквивалентной модели Изинга для ферромагнетика, помещенного во внешнее магнитное поле, и тоже может служить примером фазового перехода в идеальной системе.

Точное решение двумерной модели Изинга, впервые полученное Онсагером¹, а также вычисления на ЭВМ показали, что свободная энергия таких систем в точке фазового перехода является неаналитической функцией температуры и магнитного поля. В настоящее время из вычислений на ЭВМ довольно точно количественно известно поведение всех термодинамических величин вблизи точки Кюри в двумерной и трехмерной моделях Изинга и Гейзенберга.

Однако в реальных экспериментах картина фазового перехода сильно искажается (по сравнению с соответствующей картиной в идеальных системах) большим количеством побочных факторов, от которых невозможно или весьма трудно избавиться. Так, в твердых телах всегда присутствуют

колебания решетки (фононы), которые не учитываются в χ в рамках идеальных моделей.

Настоящий обзор посвящен анализу влияния типичных факторов, присутствующих в реальном эксперименте, на поведение термодинамических величин вблизи точки фазового перехода II рода.

Предложена следующая классификация возможных возмущений:

1) Возмущения, при которых процесс измерения проводится настолько медленно, что система успевает придти к состоянию термодинамического равновесия по всем переменным системы. (Этот случай рассматривается в гл. II.)

2) Возмущения, при которых процесс измерения проводится таким образом, что равновесие не успевает устанавливаться по переменной, характеризующей возмущение (гл. III).

Если рассматривать влияние примесей на термодинамику фазового перехода, то в зависимости от скорости проведения эксперимента может иметь место как первый случай, так и второй.

Трудность решения сформулированных выше задач заключается в отсутствие малого параметра даже в том случае, когда возмущение (порядка $\bar{\epsilon}$) мало по сравнению с kT_c , где $k = 1$ — постоянная Больцмана, T_c — температура фазового перехода. В самом деле, если мы находимся вблизи особой точки T_c , то параметром разложения статистической суммы или свободной энергии в ряд Тейлора будет не $\bar{\epsilon}$, а $\bar{\epsilon}/\tau^{\bar{c}}$ *), где \bar{c} — константа.

В области температур $\tau \ll \bar{\epsilon}^{1/\bar{c}}$ вблизи критической точки малые возмущения могут приводить к сильным изменениям термодинамических величин. Интервал «размазки» $\bar{\tau} \sim \bar{\epsilon}^{1/\bar{c}}$ является важной характеристикой влияния возмущения на картину фазового перехода.

Мы будем широко использовать методы теории подобия, сформулированные Вайдомом, Паташинским, Покровским и Кадановым ²⁻⁵. Теория подобия аппроксимирует особенности термодинамических величин степенными функциями. Определение критических индексов дано в табл. I.

Таблица I

Определение критических индексов ($h = \mu_B H/kT_c$ — безразмерное магнитное поле, где μ_B — магнетон Бора)

Теплоемкость C	Восприимчивость χ	Намагниченность m	Радиус корреляции r_c	Функция корреляции $G(R)$
$\tau^{-\alpha}$ $ h ^{-\epsilon}$	$ \tau ^{-\gamma}$ $ h ^{-\lambda}$	$(-\tau)^{\beta}$ $ h ^{1/\delta}$	$ \tau ^{-\mu}$	$R^{-\nu}$

Предполагается, что единственным параметром длины является радиус корреляции параметра порядка, который стремится к бесконечности при приближении температуры к точке фазового перехода. Это предположение позволяет выразить все индексы, приведенные в табл. I, через два независимых параметра x и y (табл. II).

*) См. список обозначений в конце статьи (стр. 249). (Прим. ред.)

Таблица II

Выражение критических индексов через два независимых параметра x и y

α	β	γ	δ	ϵ	λ	μ	ν
$2 - \frac{d}{y}$	$\frac{d-x}{y}$	$\frac{2x-d}{y}$	$\frac{x}{d-x}$	$\alpha \frac{y}{x}$	$\gamma \frac{y}{x}$	$\frac{1}{y}$	$2(d-x)$

В случаях, когда не удается получить точные решения, мы будем использовать метод самосогласованного поля в наиболее общей форме, данной Ландау⁶.

Настоящий обзор относится к классическим системам (магнетикам, сегнетоэлектрикам, критической точке жидкость — газ и жидкость — жидкость); многочисленные результаты, полученные для квантовых систем (жидкого гелия и сверхпроводников), здесь не рассматриваются.

Для удобства чтения длинные математические выкладки вынесены в приложения; в конце каждого раздела приведены выводы. Желающие бегло ознакомиться с затронутыми здесь вопросами могут ограничиться чтением введения, выводов и заключения.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫЕ ВОЗМУЩЕНИЯ

В настоящей главе мы рассмотрим системы, находящиеся в термодинамическом равновесии по всем термодинамическим переменным. Решение задач, рассматриваемых в этой главе, разбивается на два этапа. На первом этапе термодинамический потенциал возмущенной системы сводится к потенциалу идеальной системы. Такое сведение достигается удачным выбором термодинамических переменных. Если удастся выбором переменных свести термодинамический потенциал возмущенной системы к соответствующему потенциалу идеальной системы, мы будем говорить об изоморфности фазового перехода возмущенной и невозмущенной систем, а переменные называть *изоморфными*^{7, 8}. Изоморфными могут быть такие переменные, которые определяют условия термодинамического равновесия. Так, в случае смесей изоморфными переменными являются температура и химический потенциал, так как постоянство этих переменных по образцу определяет условия термодинамического равновесия. При наличии доменной структуры, когда внешнее поле направлено по оси легкого намагничивания в одноосном кристалле, изоморфными переменными являются температура и внутреннее магнитное поле, постоянное вдоль образца. Однако часто бывает трудно или невозможно проводить эксперимент при сохранении изоморфных переменных постоянными. Например, в растворах весьма трудно измерять термодинамические величины при постоянном химическом потенциале; измерения ведутся при постоянной концентрации. Поэтому второй этап будет состоять в переходе от изоморфных переменных к «экспериментальным» переменным, в которых удобно проводить эксперимент. Изоморфные переменные выделены тем, что они определяют термодинамические условия равновесия, «экспериментальные» же переменные являются случайными. Поэтому в то время как в изоморфных переменных термодинамический потенциал имеет одинаковый вид для различных типов возмущений, при переходе к «экспериментальным» переменным мы будем иметь различные типы особенностей для разных возмущений.

Как мы увидим ниже, раствор при постоянной концентрации имеет фазовый переход по температуре III рода, в то время как взаимодействие фононов с параметром порядка при постоянном давлении приводит к фазовому переходу I рода.

1. Термодинамически равновесные примеси. Вычисление термодинамических величин в системе с примесями разделим на три этапа. На первом — вычислим термодинамический потенциал системы в переменной химического потенциала в рамках так называемой *декорированной модели*. Важным результатом этого этапа является доказательство изоморфности фазового перехода системы с примесями и идеальной системы. На втором этапе получим зависимость химического потенциала от концентрации и температуры и на последнем этапе вычислим теплоемкость системы при постоянной концентрации. В заключение этого раздела мы обсудим некоторые предположения, позволяющие получить выражение для термодинамического потенциала без использования моделей.

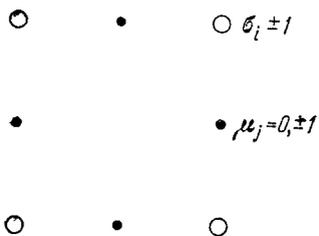


Рис. 1. Декорированная модель Сюзии.

С использованием термодинамического неравенства $(\partial \bar{g} / \partial c)_T > 0$ легко доказать, что теплоемкость при постоянном химическом потенциале $C_{\bar{g}}$ больше теплоемкости при постоянной концентрации C_c ($C_{\bar{g}} > C_c$). (Это неравенство аналогично соотношению $C_p > C_v$ § 16 в книге ⁹.) Представив вблизи критической точки теплоемкости в виде $C_{\bar{g}} \sim \tau^{-\alpha_{\bar{g}}}$, $C_c \sim \tau^{-\alpha_c}$, получим $\alpha_{\bar{g}} \geq \alpha_c$. Как мы увидим ниже, $\alpha_{\bar{g}} = \alpha$, $\alpha_c = -\alpha / (1 - \alpha)$ (α — показатель теплоемкости чистого вещества), и приведенное выше неравенство выполняется.

а) Рассмотрим вначале «декорированную» модель ферромагнетика с примесями ⁹⁻¹¹, изображенную на рис. 1. Светлыми кружками изображены атомы основного вещества со спином σ_i (i — номер узла), принимающим два значения ± 1 . Точками изображены узлы, в которых могут находиться магнитные примеси. Состояние этого узла характеризуется переменной μ_j , принимающей три значения: состоянию $\mu_j = 0$ соответствует отсутствие примеси, $\mu_j = \pm 1$ означает, что в данном узле находится атом примеси с соответствующим спином.

Энергию такой системы запишем в виде

$$E = -(I_1/2) \sum (\sigma_i + \sigma_{i'}) \mu_j - (I_2/2) \sum \sigma_i \sigma_{i'} - (\Delta I/2) \sum \sigma_i \sigma_{i'} \mu_j^2. \quad (1.1)$$

Первый член описывает взаимодействие примесных атомов с атомами основного вещества (i, i' — номера узлов ближайших соседей основного вещества). Второй член описывает взаимодействие атомов основного вещества, а третий член характеризует изменение прямого взаимодействия атомов основного вещества, если между ними попадает примесь.

Эта модель является обобщением моделей, рассмотренных в работах ⁹⁻¹¹. В частном случае $I_2 = \Delta I = 0$ получается модель Сюзии ⁹, а при $I_1 = 0$ — случай, рассмотренный Лушниковым ¹⁰ и Шаповалом ¹¹.

Статистическая сумма \bar{Z} в переменных температуры, магнитного поля и химического потенциала g имеет вид ($g = \bar{g}/T$)

$$\bar{Z}(T, H, g) = \sum_{(\sigma, \mu)} \exp [\theta_1 \sum_{i,j} (\sigma_i + \sigma_{i'}) \mu_j + \theta_2 \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_{i'} + \theta \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_{i'} \mu_j^2 + g \sum_j \mu_j^2 + h (\sum_i \sigma_i + \sum_j \mu_j)], \quad (1.2)$$

где $\theta_i = J_i/2T$, $\theta = \Delta J/2T$. Суммируя выражение (1.2) по μ_j при малых концентрациях примеси ($c \ll 1$), вблизи произвольной точки g_0 на критической кривой получим (см. приложение 1)

$$\Omega/T = -A_1 e^g - A_2 \tau(g) + \Phi_0[\tau(g)] + O(e^{2g}, \tau^2(g), e^g \tau(g)), \quad (1.3)$$

где $\Phi_0[\tau(g)] = -A\tau(g)^{2-\alpha}$ — термодинамический потенциал невозмущенной системы, $A > 0$, A_i — константы порядка единицы,

$$\tau(g) = \tau - (1/T_0) (dT_c/dg) \Delta g, \quad \tau = (T - T_c(g))/T_0,$$

$\Delta g = g - g_0$, $O(e^{2g}, \tau^2(g), e^g \tau(g))$ — совокупность величин порядка e^{2g} , $\tau^2(g)$, $e^g \tau(g)$.

Таким образом, Ω можно представить в виде суммы регулярной по $\tau(g)$ (первый член) и сингулярной (второй член) частей. Важным свойством этой модели является изоморфность сингулярных частей термодинамического потенциала смеси (в переменной g) и термодинамического потенциала идеальной системы.

б) Зависимость между концентрацией и химическим потенциалом определяется уравнением

$$c = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial g} \right)_T = A_1 e^g - \frac{A_2}{T_0} \frac{dT_c}{dg} - A(2-\alpha) \text{sign } \tau(g) |\tau(g)|^{1-\alpha} \frac{1}{T_0} \frac{dT_c}{dg}. \quad (1.4)$$

Воспользовавшись формулой $(1/T_0) dT_c/dg = A_4 e^g$, которая вытекает из (П1.7), в нулевом приближении получаем уравнение

$$c = A_5 e^{g_0}, \quad A_5 = A_1 - A_2 A_4, \quad (1.5)$$

откуда находим зависимость химического потенциала от концентрации в главном приближении

$$g = \ln c, \quad (1.6)$$

что совпадает с аналогичной формулой для слабых растворов вдали от критической точки. Воспользовавшись последней формулой, найдем

$$(1/T_0) dT_c/dg = (c/T_0) dT_c/dc. \quad (1.7)$$

Из (1.4), (1.5) и (1.7) в следующем приближении получаем уравнение

$$\Delta g = A(2-\alpha) \text{sign } \tau(g) |\tau(g)|^{1-\alpha} (1/T_0) dT_c/dc. \quad (1.8)$$

При очень малых τ и $\Delta g \tau(g)^{1-\alpha} \gg \Delta g$, поэтому в первом приближении $\tau(g) = 0$, откуда

$$\Delta g^{(1)} = \tau [(c/T_0) dT_c/dc]^{-1}. \quad (1.9)$$

Во втором приближении имеем уравнение

$$\tau \left(\frac{c}{T_0} \frac{dT_c}{dc} \right)^{-1} = A(2-\alpha) (\text{sign } \tau(g)) \frac{1}{T_0} \frac{dT_c}{dc} \left| \frac{c}{T_0} \frac{dT_c}{dc} \Delta g^{(2)} \right|^{1-\alpha}. \quad (1.10)$$

Это уравнение имеет решение, если знак τ совпадает со знаком $\tau(g)$, откуда

$$\text{sign } \tau(g) = -\text{sign} [(1/T_0) dT_c/dc] \text{sign } \Delta g^{(2)} = \text{sign } \tau$$

и

$$\text{sign } \Delta g^{(2)} = -\text{sign } \tau \cdot \text{sign} [(1/T_0) dT_c/dc].$$

Из (1.10) получаем выражение для $\Delta g^{(2)}$:

$$\Delta g^{(2)} = -\Delta g^{(1)} \text{sign } \tau \text{sign} [(1/T_0) dT_c/dc] \tilde{\tau}^{\alpha/(1-\alpha)}, \quad (1.11)$$

где

$$\tilde{\tau} = \tau/\bar{\tau}, \quad \bar{\tau} = [(2 - \alpha) A c (1/T_0)^2 (dT_c/dc)^2]^{1/\alpha}.$$

Условие применимости теории возмущений $\Delta g^{(2)}/\Delta g^{(1)} \ll 1$ имеет вид

$$\tau \ll \bar{\tau}. \quad (1.12)$$

Рассмотрим теперь уравнение (1.8) в области $|\tau| \gg \bar{\tau}$, обратной (1.12). Как мы увидим ниже, в этой области теплоемкость ведет себя, как в чистом веществе, поэтому в первом приближении концентрацию можно устремить к нулю, откуда

$$\Delta g^{(1)} = A (2 - \alpha) \text{sign } \tau (g) |\tau|^{1-\alpha} (1/T_0) dT_c/dc. \quad (1.13)$$

Во втором приближении

$$\Delta g^{(2)} = -\Delta g^{(1)} (1 - \alpha) |\tilde{\tau}|^{-\alpha}. \quad (1.14)$$

в) Вычислим теперь теплоемкость при постоянной концентрации. Энтропия вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\bar{g}} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} \right)_g - c g = \\ &= A (2 - \alpha) (\text{sign } \tau) |\tau (g)|^{1-\alpha} - c g_0 - c \Delta g = \\ &= \left[\left(\frac{1}{T_0} \frac{dT_c}{dc} \right)^{-1} - c \right] \Delta g = \Delta g \left(\frac{1}{T_0} \frac{dT_c}{dc} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

При выводе окончательной формулы мы воспользовались уравнением (1.8), пренебрегли членом $c g_0$, который приводит к регулярной части теплоемкости, и предположили, что в разбавленных растворах $(c/T_0) dT_c/dc \ll 1$.

Подставляя (1.9) и (1.11) в (1.15), получим выражение для теплоемкости в области $\tau \ll \bar{\tau}$

$$C_s/B = 1 - (1 - \alpha)^{-1} \tilde{\tau}^{\alpha/(1-\alpha)}, \quad (1.16)$$

а в области $\tau \gg \bar{\tau}$

$$\begin{aligned} C_s/B &= (1 - \alpha) |\tilde{\tau}|^{-\alpha} [1 - (1 - 2\alpha) \tilde{\tau}^{-\alpha}], \\ \bar{\tau} &= [(1 - \alpha)^{-1} C_0 c (1/T_0)^2 (dT_c/dc)^2]^{1/\alpha}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где

$$B = 1 \left[c \left(\frac{1}{T_0} \frac{dT_c}{dc} \right)^2 \right]^{-1}, \quad C_0 = A (1 - \alpha) (2 - \alpha)$$

(в чистом веществе $C_s = C_0 |\tau|^{-\alpha}$).

Величина $\bar{\tau}$, характеризующая температурный интервал «размазки» фазового перехода примесями, была вычислена Анисимовым, Воронелем и Городецким⁸.

Можно предположить, что во всей области

$$C_s/B = f(\tilde{\tau}), \quad f(\tilde{\tau}) = (1 + \tilde{\tau}^\alpha)^{-1}, \quad (1.18)$$

где $f(\tilde{\tau})$ — универсальная для всех смесей функция одной переменной. При малых α интерполяционная формула для $f(\tilde{\tau})$ правильно передает обе асимптотики (1.16) и (1.17).

До сих пор мы вычисляли особую часть теплоемкости C_s . Для численного сравнения теории с экспериментом надо знать также регулярную часть теплоемкости. Не проводя вычислений, укажем, что регулярную

часть можно описать различными константами \bar{C}_0 и C_1 (не зависящими от температуры и концентрации) в областях $\tau \gg \bar{\tau}$ и $\tau \ll \bar{\tau}$ соответственно. Для пояснения причин различия констант в обеих областях рассмотрим отброшенный ранее член $\tau(g)$ в энтропии. В области $\tau \gg \bar{\tau}$ $\tau(g) = \tau$ и этот член дает константу в теплоемкости. В области же $\tau \ll \bar{\tau}$ этот член не приводит к константе, а дает малую поправку (по параметру c $(1/T_0)^2 (dT_c/dc)^2$) ко второму члену в (1.16).

Если исходить из вышесказанного, регулярную часть теплоемкости качественно можно передать простейшей интерполяционной формулой типа

$$C_r = (\bar{C}_0 - C_1) [\bar{\tau}/(1 + \bar{\tau})] + C_1.$$

Константа \bar{C}_0 должна приближенно совпадать с соответствующей константой, описывающей регулярную часть чистого вещества. C_1 — параметр, который нужно определить из эксперимента. Воспользовавшись формулой (1.18), запишем полное выражение для теплоемкости

$$C = C_s + C_r = Bf(\bar{\tau}) + (\bar{C}_0 - C_1) [\bar{\tau}/(1 + \bar{\tau})] + C_1. \quad (1.19)$$

Таким образом, в области $|\tau| \gg \bar{\tau}$ поведение теплоемкости близко к поведению в идеальной системе. Роль примесей сводится к малым добавкам. В области $|\tau| \ll \bar{\tau}$ примеси существенно влияют на теплоемкость. При конечной концентрации примесей и при стремлении температуры к критической теплоемкость стремится к конечному пределу. Воспользовавшись общим выражением для статистической суммы системы в магнитном поле (П1.2), можно получить поведение магнитного момента, восприимчивости и т. д., как функций всех переменных. Приведем окончательные результаты, полученные Эссамом и Гореликом¹². При $H = 0$ и фиксированной концентрации

$$m \sim \tau^{\beta/(1-\alpha)}, \quad \chi \sim \tau^{-\nu/(1-\alpha)}, \quad (1.20)$$

а при фиксированной температуре $T = T_c(c_0)$ при стремлении концентрации c к c_0 имеем

$$m \sim \Delta c^{\beta/(1-\alpha)}, \quad \chi \sim \Delta c^{-\nu/(1-\alpha)}, \quad \Delta c = c - c_0. \quad (1.21)$$

г) Рассмотрим теперь предположения, приводящие к выражению (1.3) для термодинамического потенциала без использования приведенной выше модели.

Фишер предположил⁷, что особенности термодинамических величин остаются такими же, как в идеальной системе, при включении возмущения, описываемого «обобщенной координатой», если проводить вычисления при фиксированном значении сопряженной «обобщенной силы». В рассмотренном выше примере «обобщенной координатой» является концентрация примесей, а «обобщенной силой» — химический потенциал. Это предположение эквивалентно гипотезе изоморфности. Из предположения Фишера сразу следует особая часть термодинамического потенциала в переменных T, g :

$$\Omega_s \sim |\tau(g)|^{2-\alpha}.$$

Добавляя к этому выражению регулярную часть, разложенную в ряд Тейлора по $\tau(g)$, получим выражение (1.3). Повторяя приведенные выше выкладки, придем к выражениям (1.18), (1.19) и (1.20).

В работах^{8, 13} рассматривались термодинамические величины вблизи критической точки жидкость — пар и жидкость — жидкость двухкомпонентных смесей. В таких системах нужно учесть, что не только крити-

ческая температура, но и критический объем являются функциями химического потенциала. При постоянном объеме, равном критическому, и постоянной концентрации теплоемкость имеет вид (1.18), (1.19). Результаты вычислений других величин, которые мы здесь не приводим, подробно изложены в работах ^{8, 13}. Отметим только, что величина $(\partial c/\partial \bar{g})_p, T$ описывается теми же формулами, что и восприимчивость, соответственно — (1.20), (1.21). В большинстве смесей параметр $\bar{\tau} < 10^{-6} - 10^{-8}$, поэтому «размазка» теплоемкости за счет равновесных примесей в экспериментах с современной точностью не должна наблюдаться. В жидком гелии ввиду малого значения T_0 , входящего в выражение для $\bar{\tau}$, область «размазки» достаточно велика для наблюдения.

В работе ¹⁴ Гаспарини и Молодовер изучали поведение теплоемкости C_p, c (p — давление) в смеси $He^4 - He^3$. При наличии примесей теплоемкость становится конечной величиной. В то же время величина $\alpha/(1-\alpha)$, определенная из экспериментов ¹⁴, оказалась равной примерно 0,2 (в чистом веществе $\alpha \approx 0$), поэтому количественного согласия теории с экспериментом в этой работе не наблюдалось.

В работе ¹⁵ исследовалось влияние примеси воды на поведение C_p (при постоянной концентрации всех компонент) вблизи точки расслоения смеси метанол — циклогексан. Величина $\bar{\tau}$, найденная экспериментально в этой работе, и рассчитанная теоретически величина, находятся в удовлетворительном согласии. Результаты измерений теплоемкости при постоянной концентрации в соответствии с формулой (1.18) удобно обрабатывать в координатах C/B и $\tau/\bar{\tau}$, так как, если выполняется гипотеза изоморфности, связь между этими координатами дается универсальной зависимостью для всех веществ и всех концентраций. Воронель, Шмаков и Горбунова ¹⁶ изучали поведение теплоемкости смеси этан — гептан при 3 и 1% гептана. Эта смесь имеет аномально большое значение $dT_c/dc \approx 600$ град/моль, поэтому область «размазки» теплоемкости хорошо наблюдается. Результаты измерений обрабатывались в координатах $C/B, \tau/\bar{\tau}$. Согласно формуле (1.19) две кривые, соответствующие 3 и 1% гептана, должны совместиться. В эксперименте же наблюдалось отклонение одной кривой от другой порядка 20%.

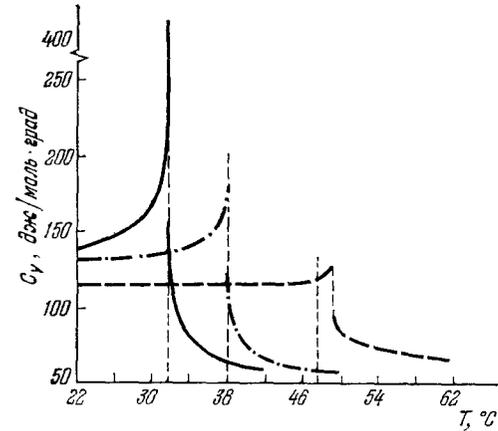


Рис. 2. Теплоемкость термодинамически равновесной смеси ¹⁶.

Теплоемкость чистого этана — сплошная кривая, теплоемкость смеси этана и гептана при концентрации гептана 0,94% — штрих-пунктирная кривая, при 3,16% — штриховая.

Таким образом, при изучении влияния примесей на поведение теплоемкости наблюдается качественное согласие теории с экспериментом. В то же время имеется заметное количественное расхождение. На рис. 2 представлены графики теплоемкости смеси этан — гептан, взятые из работы ¹⁶.

Выводы. 1) Некоторые точно решаемые модели систем с термодинамически равновесными примесями показывают, что особенность термодинамического потенциала Ω в переменной химического потенциала та же, что в идеальной системе.

Выводы. 1) Некоторые точно решаемые модели систем с термодинамически равновесными примесями показывают, что особенность термодинамического потенциала Ω в переменной химического потенциала та же, что в идеальной системе.

2) Теплоемкость системы с примесями может быть описана формулой (1.19). При конечной концентрации и при стремлении температуры к критической теплоемкость стремится к конечному пределу (в то время как в идеальной системе теплоемкость стремится к бесконечности).

3) Магнитный момент и восприимчивость или $(\partial c / \partial \bar{g})_{P, T}$, как функции температуры (или концентрации), вблизи T_c описываются формулами (1.20), (1.21).

4) Имеется качественное согласие теории с экспериментом.

5) Температурный интервал «размазки» теплоемкости примесями дается выражением $\bar{\tau} = [(1 - \alpha)^{-1} C_0 c (1/T_0)^2 (dT_c/dc)^2]^{1/\alpha}$.

6) Для проверки гипотезы изоморфности результаты измерений теплоемкости удобно обрабатывать в координатах $\tau/\bar{\tau}$, так как, согласно формуле (1.19), теплоемкость выражается через универсальную для всех веществ функцию, зависящую от $\tilde{\tau} = \tau/\bar{\tau}$.

2. Влияние акустических фононов. Райс¹⁷ впервые обратил внимание на неустойчивость вблизи точки фазового перехода, связанную со сжимаемостью решетки. Он предположил, что особая часть свободной энергии может быть записана в изоморфном виде

$$F = F_T(V) - A(T - T_c(V))^{2-\alpha}. \quad (2.1)$$

Из условия положительности теплоемкости $A > 0$; точка перехода T_c зависит от объема систем. Из (2.1) получаем главный член в выражении $(\partial p / \partial V)_T$ вблизи точки перехода:

$$(\partial p / \partial V)_T = A(2 - \alpha)(1 - \alpha)(T - T_c(V))^{-\alpha} (dT/dV)^2 > 0,$$

что противоречит условию термодинамической устойчивости.

Однако предположение Райса, ведущее к формуле (2.1), неверно, так как наряду с однородной сжимаемостью необходимо учесть неоднородные колебания решетки (фононы). Объем системы не определяет условия термодинамической устойчивости и не может быть изоморфной переменной.

а) Наиболее последовательная классическая теория влияния акустических фононов на поведение термодинамических величин вблизи точки фазового перехода II рода была развита Ларкиным и Пикиным¹⁸. В соответствии с общей методикой на первом этапе мы выразим термодинамический потенциал возмущенной системы через соответствующий потенциал идеальной системы. На втором этапе перейдем от изоморфных переменных к «экспериментальным»: температуре и давлению. При учете как поперечной, так и продольной ветви фононного спектра получим переход I рода. Если не учитывать поперечной ветви, то будет иметь место переход II рода.

Следуя работе¹⁸, выделим в каждой ячейке кристалла обобщенную координату η_i . Например, в сегнетоэлектриках параметр η_i пропорционален расстоянию центрального атома до центра элементарной ячейки. Без учета фононов при равной нулю деформации энергия системы имеет вид

$$E_0 = \sum_i (-\bar{a}\eta_i^2 + (1/2)b\eta_i^4) + \sum_{i,j} V_{ij}(\eta_i - \eta_j)^2; \quad (2.2)$$

здесь \bar{a} , b и V_{ij} — константы, при $\bar{a} = b \gg T$ существенные значения η_i близки к ± 1 и энергия (2.2) переходит в гамильтониан модели Изинга.

Ниже предполагается, что система, описываемая гамильтонианом (2.2), имеет точку перехода II рода T_0 с бесконечной теплоемкостью.

Вблизи T_0 особая часть термодинамического потенциала имеет вид $\Phi_1(\bar{a}, b) = NT_0\Phi_0(\tau_0)$, $\Phi_0(\tau) = -A|\tau|^{2-\alpha}$, $\tau_0 = (T - T_0)/T_0$, (2.3) где $A > 0$ — константа порядка единицы.

Запишем энергию упруго-изотропного твердого тела с учетом взаимодействия η_i с длинноволновыми фононами, которые описываются векторным полем $U_\alpha(\mathbf{r})$:

$$E = \sum_i \left[\frac{K_0}{2} \left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial r_\alpha} \right)^2 + \mu \left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial r_\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial U_\alpha}{\partial r_\alpha} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(-\bar{a} - q \frac{\partial U_\alpha}{\partial r_\alpha} \right) \eta_i^2 + \frac{b}{2} \eta_i^4 + \sum_j V_{ij} (\eta_i - \eta_j)^2 \right], \quad (2.4)$$

где K_0 и μ — неособая часть модулей всестороннего сжатия и сдвига; константу связи q в дальнейшем мы выразим через экспериментально измеряемую величину — производную от температуры перехода по давлению.

б) Термодинамический потенциал определяется формулой

$$\Phi = -T \ln \int \exp [-(1/T) (E - \sigma_{\alpha\beta} \sum_i \partial U_\alpha / \partial r_\beta)] d\eta_i dU_\alpha(\mathbf{r}); \quad (2.5)$$

здесь $\sigma_{\alpha\beta}$ — тензор напряжений, знак произведения по i , α и β опущен.

Для тензора деформации имеем выражение

$$U_{\alpha\beta} = (\partial U_\alpha / \partial r_\beta + \partial U_\beta / \partial r_\alpha) / 2 = \\ = \bar{U}_{\alpha\beta} + (1/2N) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} i (k_\beta U_\alpha + k_\alpha U_\beta) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

где $\bar{U}_{\alpha\beta}$ — однородная часть тензора, N — число частиц в системе. После вычислений, проведенных в приложении 2, получим выражение для Φ :

$$\Phi = \Phi_r + \Phi_0[\tau(v)] + (T_0/2\bar{\lambda}) (\tau_0 - \bar{c}p - \tau(v))^2, \quad \partial\Phi/\partial\tau(v) = 0, \quad (2.7)$$

где Φ_r — регулярная часть термодинамического потенциала, не зависящая от v

$$\tau(v) = \tau_0 - (q/T_0 K_0) (dT_c/d\bar{a})(v - p), \quad \bar{\lambda} = 4\mu K_0 \bar{c}^2 T_0 / (3K_0 + 4\mu).$$

Ниже будет показано, что константа \bar{c} равна производной от температуры по давлению ($\bar{c} = (1/T_0) dT_c/dp$).

Мы привели термодинамический потенциал к изоморфному виду. Раскрывая второе уравнение (2.7) и воспользовавшись выражением (2.3) для Φ_0 , получим связь между v и экспериментальными переменными p и T :

$$(q/T_0 K_0) (dT_c/d\bar{a})(v - p) - \bar{c}p = -\bar{\lambda} A (2 - \alpha) |\tau(v)|^{2-\alpha} \text{sign } \tau(v).$$

При $p = 0$ это уравнение отличается от соответствующего уравнения (1.8) знаком перед выражением в правой части, что приводит к качественно иному решению последнего уравнения.

в) Если ввести $\tau(v) = \bar{x}$, выражения (2.7) можно переписать в виде

$$\Phi/T_0 = (\Phi_r/T_0) + \Phi_0(\bar{x}) + (\bar{\lambda}/2) \Phi_0^2(\bar{x}), \quad \tau_0 - \bar{c}p = \bar{x} + \bar{\lambda} \Phi_0'(\bar{x}). \quad (2.8)$$

Если теплоемкость системы без учета фононов стремится к бесконечности, т. е. $-\Phi_0''(\bar{x})$ неограниченно возрастает при малых \bar{x} , то из второго уравнения (2.8) следует, что T — немонотонная функция \bar{x} . Поэтому \bar{x} и Φ являются неоднозначными функциями T . Зависимости \bar{x} и Φ от $\tau = (T - T_0 - \bar{c}p)/T_0$ изображены на рис. 3 и 4. Особая точка Φ , соответствующая $\bar{x} = 0$, находится в области абсолютной неустойчивости. Функции \bar{x} и Φ неоднозначны в области $-\bar{x}_{\min} < \bar{x} < \bar{x}_{\min}$, где $\bar{x}_{\min} \sim \bar{\lambda}^{1/\alpha}$

определяется из уравнения

$$\bar{\lambda}\Phi_0''(\bar{x}_{min}) = -1. \quad (2.9)$$

Максимальное значение температурного гистерезиса равно $-\tau_0 < \tau < \tau_0$, где

$$\tau_0 = |\bar{x}_{min} + \bar{\lambda}\Phi_0'(\bar{x}_{min})| \sim \bar{\lambda}^{1/\alpha}. \quad (2.10)$$

Температура перехода I рода находится как точка пересечения двух

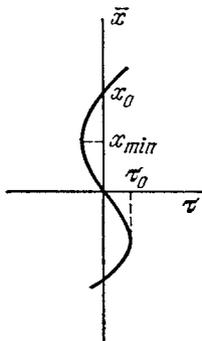


Рис. 3. Зависимость \bar{x} от τ .

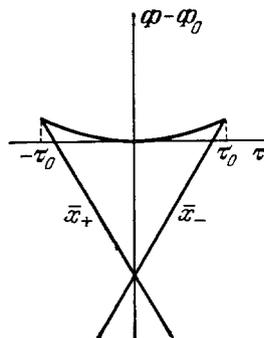


Рис. 4. Зависимость термодинамического потенциала от температуры.

ветвей термодинамического потенциала, изображенных на рис. 4 сплошными линиями, и определяется из системы уравнений

$$T(\bar{x}_-) = T(\bar{x}_+), \quad \Phi(\bar{x}_-) = \Phi(\bar{x}_+).$$

Так как \bar{x}_+ и \bar{x}_- не зависят от p , константа c в (2.7) равна производной от температуры перехода по давлению, т. е.

$$T_c = T_0 + cp.$$

Если положить $\mu = \bar{\lambda} = 0$, то, как видно из уравнения (2.9) и (2.10), области гистерезиса нет и будет иметь место фазовый переход II рода, такой же, как в невозмущенной системе.

г) В кварце, KN_2PO_4 , NH_4Cl теплоемкость близка к логарифмической, величина $\bar{A}\bar{\lambda} \approx 1/5$, при этом температурный гистерезис $\delta I \sim \sim 0,1^\circ\text{K}$, что согласуется с экспериментальными данными. Изменение адиабатических модулей в этих веществах порядка самих модулей. В триглицинсульфате и некоторых магнетиках величина $\bar{A}\bar{\lambda} \ll 1$, поэтому при существующей точности измерений теплоемкость ведет себя так же, как при фазовом переходе II рода, а аномальные добавки к упругим модулям малы.

В настоящем разделе рассмотрен случай изотропной модели, малая анизотропия приводит к малым поправкам в полученных формулах. Можно думать, что в случае большой анизотропии основные результаты качественно не меняются.

В работах ¹⁹⁻²¹ также рассматривалось влияние сжимаемости решетки на поведение термодинамических величин вблизи точки Кюри. Однако в работе ¹⁹ не учитывались сдвиговые силы, поэтому при фиксированном давлении особенности термодинамических величин не изменились, как это следует из уравнения (2.8), если положить $\mu = \bar{\lambda} = 0$. При постоянном объеме тем же методом, что и в разделе 1, можно получить особую

часть термодинамических величин

$$C_V \sim |\tau|^{\alpha/(1-\alpha)}, \quad m \sim (-\tau)^{\beta/(1-\alpha)}, \quad \chi \sim |\tau|^{-\gamma/(1-\alpha)},$$

где α , β и γ — соответствующие индексы идеальной системы.

В работе ²⁰ учитывалась только однородная часть сдвиговых сил. (Неоднородная часть, в отличие от работы ¹⁸, изложенной выше, не учитывалась.) Однородная часть сдвиговых сил сводится к граничным условиям и для бесконечных образцов не меняет ответа, полученного в работе ¹⁹. На рис. 5 представлен график теплоемкости функции температуры для NH_4Br ,

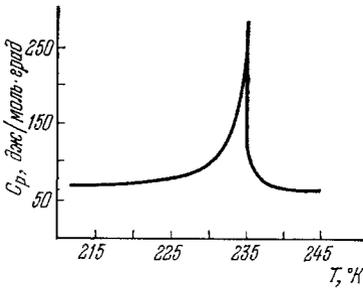


Рис. 5. Теплоемкость в случае фазового перехода I рода, близкого к переходу II рода (в кристаллах NH_4Br по измерениям Г. А. Мильнера).

где осуществляется ориентационный переход I рода, близкий к переходу II рода.

Выводы. 1) Учет взаимодействия фононов (продольных и поперечных) с параметром порядка, ответственным за фазовый переход II рода, приводит к возникновению перехода I рода.

2) Область «размазки» фазового перехода фононами определяется формулой (2.10): $\tau \sim \bar{\lambda}^{1/\alpha}$, где $\bar{\lambda} = 4\mu K_0 (\partial T_c / \partial p)^2 / (3K_0 + 4\mu) T_0$.

3. Влияние доменной структуры. Очевидно, что доменная структура (ДС) может существенно менять поведение магнитной восприимчивости образца. В самом деле, в однодоменном

образце увеличение магнитного момента при наложении внешнего магнитного поля H происходит только за счет упорядочения спинов во внешнем поле. При наличии же ДС главный вклад в намагниченность происходит за счет движения доменных стенок или поворота вектора магнитного момента (без изменения абсолютной величины этого вектора).

Влияние ДС на поведение термодинамических величин вблизи точки Кюри было исследовано в работе ²².

а) Рассмотрим идеальный одноосный ферромагнитный (или сегнето-электрический) монокристалл эллипсоидальной формы, причем ось легчайшего намагничивания совпадает с одной из осей эллипсоида. Внешнее поле направим по этой оси.

Энергию можно записать в виде суммы энергий: обменной, анизотропии и диполь-дипольной. Энергия анизотропии в нашем случае отлична от нуля только внутри доменных стенок, поэтому с точностью до членов порядка $\bar{\delta}/t$ (где $\bar{\delta}$ — толщина доменной стенки, t — размер домена) этой энергией можно пренебречь. С этой же точностью пренебрегаем энергией выхода доменов к поверхности. Диполь-дипольная энергия может быть представлена в виде суммы двух частей: первая часть учитывается размагничивающим фактором, а вторая добавляется к обменной энергии (обозначим эту сумму E_0).

С учетом вышесказанного энергию \mathcal{E} можно записать в виде

$$\mathcal{E} = E_0 - \mu_B H \sum_i \sigma_i + (\bar{\alpha}/2N) \mu_B^2 \left(\sum_i \sigma_i \right)^2, \quad (3.1)$$

где σ_i — z -компонента спина в узле i , $\bar{\alpha} = 4\pi n$, N — число атомов в системе.

Для статистической суммы получаем следующее выражение:

$$Z = \sum_{(\sigma)} \exp \left[- (E_0/T) + (H\mu_B/T) \sum \sigma_i - (\bar{\alpha}/2NT) \left(\mu_B \sum_i \sigma_i \right)^2 \right]. \quad (3.2)$$

Вычисления, проведенные в приложении 3, дают следующее выражение для термодинамического потенциала, приходящегося на одну частицу:

$$\Phi(T, H) = \Phi_0(T, \bar{H}_s) - [(H - \bar{H}_s)^2 / 2\bar{\alpha}]. \quad (3.3)$$

Таким образом, мы получили термодинамический потенциал в виде, изоморфном идеальной системе. Как мы увидим ниже, изоморфная переменная \bar{H}_s имеет физический смысл внутреннего магнитного поля, и это поле не меняется при переходе из одного домена в другой.

Связь между изоморфной переменной \bar{H}_s и «экспериментальной» переменной H дается уравнением

$$m_0(T, \bar{H}_s) = (H - \bar{H}_s) / \bar{\alpha}, \quad (3.4)$$

где m_0 — магнитный момент идеальной системы.

б) Из (3.3) имеем

$$m(T, H) = -\partial\Phi(T, H) / \partial H = (H - \bar{H}_s) / \bar{\alpha} = m_0(T, \bar{H}_s). \quad (3.5)$$

Последнее равенство в (3.5) следует из (3.4). Перепишем уравнение (3.5) в виде

$$H = \bar{H}_s + \bar{\alpha}m(T, H) = \bar{H}_s + 4\pi n m. \quad (3.6)$$

Сравнивая это уравнение, которое выражает связь между внутренним полем \bar{H}_s , магнитным моментом m внутри эллипсоида и внешним полем H , приходим к выводу, что \bar{H}_s действительно имеет физический смысл внутреннего поля.

В одноосном образце домены расположены параллельно оси легкого намагничения. Так как внешнее поле также направлено по этой оси и внутреннее поле будет параллельно доменной стенке, ввиду непрерывности тангенциальной составляющей при переходе через доменную стенку внутреннее поле постоянно вдоль образца.

Из (3.5) получаем выражение для магнитной восприимчивости

$$\chi = \partial m / \partial H = (1 / \bar{\alpha}) (1 - \partial \bar{H}_s / \partial H). \quad (3.7)$$

Очевидно, что при $H < \bar{\alpha} | m_0(T, \bar{H}_s = 0) |$ уравнение (3.4) не имеет решения, так как m_0 и \bar{H}_s должны иметь одинаковый знак. В области $H \geq \bar{\alpha} | m_0(T, 0) |$, дифференцируя (3.4) по \bar{H}_s , находим

$$\partial \bar{H}_s / \partial H = 1 / (1 + \bar{\alpha} \chi_0) = 1 / (1 + 4\pi n \chi_0),$$

где $\chi_0 = \partial m_0 / \partial \bar{H}_s$. Подставляя это выражение в (3.7), получаем восприимчивость в области $H \geq \bar{\alpha} | m_0(T, 0) |$:

$$\chi_1 = \chi_0(T, \bar{H}_s) / (1 + 4\pi n \chi_0(T, \bar{H}_s)). \quad (3.8)$$

Если $H = 0$ и $T > T_c$, то из (3.4) следует, что $\bar{H}_s = 0$, и из (3.8) получаем выражение для χ_1 :

$$\chi_1 = \chi_0(T, 0) / (1 + 4\pi n \chi_0(T, 0)). \quad (3.9)$$

Представив $\chi_0(T, 0)$ в виде $\chi_0(T, 0) = \chi_0 | \tau |^{-\nu}$ (χ_0 — константа), из (3.9) найдем характерный интервал «размазки» восприимчивости доменной структурой $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} \sim (4\pi n \chi_0)^{1/\nu}. \quad (3.10)$$

В области $H < \bar{\alpha} | m_0(T, 0) |$ уравнение (3.4) не имеет решений. Если принять во внимание, что Φ_0 — четная по \bar{H}_s функция и имеет особенность при $\bar{H}_s = 0$, связанную со скачком m_0 в этой точке, легко видеть, что главный вклад в статистическую сумму дает точка $\bar{H}_s = 0$. Из (3.6) имеем в этой области

$$m = H/\bar{\alpha} = H/4\pi n, \quad \chi_2 = 1/\bar{\alpha} = 1/4\pi n. \quad (3.11)$$

Вычислим скачок восприимчивости на линии $H = \bar{\alpha} | m_0(T, 0) |$. На этой линии решением уравнения (3.4) является $\bar{H}_s = 0$, и вблизи этой линии выражение (3.8) переходит в (3.9). Скачок восприимчивости равен

$$\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1 = 1/4\pi n (1 + 4\pi n \chi_0(T, 0)).$$

При $T \rightarrow T_c$ $\Delta\chi \rightarrow 0$, восприимчивость непрерывна и имеет излом.

Вычислим теплоемкость системы:

$$C = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = -T \frac{\partial^2 \Phi_0(T, \bar{H}_s)}{\partial T^2} - T \frac{\partial^2 \Phi_0(T, \bar{H}_s)}{\partial T \partial \bar{H}_s} \frac{\partial \bar{H}_s}{\partial T} = \quad 128$$

$$= C_0(T, \bar{H}_s) - T \frac{\partial^2 \Phi_0(T, H_s)}{\partial T \partial \bar{H}_s} \frac{\partial \bar{H}_s}{\partial T},$$

где C_0 — теплоемкость идеальной системы. В области $H \geq \bar{\alpha} | m_0(T, 0) |$ найдем $\partial \bar{H}_s / \partial T$, дифференцируя (3.4) по T :

$$\partial \bar{H}_s / \partial T = -\bar{\alpha} (\partial m_0 / \partial T) (1 + \bar{\alpha} \chi_0(T, \bar{H}_s))^{-1}.$$

Учитывая, что $\partial^2 \Phi_0 / \partial T \partial \bar{H}_s = -\partial m_0 / \partial T$, получаем

$$C_1 = C_0(T, \bar{H}_s) - T (\partial m_0(T, \bar{H}_s) / \partial T)^2 [4\pi n / (1 + 4\pi n \chi_0(T, H_s))].$$

В области

$$H < \bar{\alpha} | m_0(T, 0) |, \quad \bar{H}_s = 0 \quad \text{и} \quad C_2 = C_0(T, 0).$$

Скачок теплоемкости на линии $H = \bar{\alpha} | m_0(T, 0) |$ равен

$$\Delta C = C_2 - C_1 = T (\partial m_0(T, 0) / \partial T)^2 4\pi n / (1 + 4\pi n \chi_0(T, 0)).$$

При

$$T \rightarrow T_c \quad \Delta C \sim |\tau|^{-\alpha} \quad (\tau = (T - T_c) / T_c).$$

в) Для выяснения физического смысла полученных результатов приведем вычисления в приближении самосогласованного поля. Плотность термодинамического потенциала (без учета членов порядка $\bar{\delta}/t$) равна

$$\Phi = (1 - d_1) (-\alpha_1 \tau m_1^2 + \beta_1 m_1^4 - H m_1) + d_1 (-\alpha_1 \tau m_2^2 + \beta_1 m_2^4 + H m_2) + \\ + 2\pi n [(1 - d_1) m_1 - d_1 m_2]^2,$$

где d_1 — доля доменов, направленных против поля, индексы 1 и 2 относятся соответственно к доменам, направленным по полю и против, α_1 и β_1 — константы.

Минимизируя Φ по m_1 , m_2 и d_1 , находим две области решений:

1) при $H < 4\pi n t_0$ — многодоменный случай: $m_1 = m_2 = m_0 = (\alpha_1 \tau / 2 \beta_1)^{1/2}$, $d_1 = [1 - (H / 4\pi n t_0)] / 2$;

2) при $H \geq 4\pi n t_0$ — однодоменный случай ($m_1 = -m_2$). Результаты для χ и C совпадают с полученными ранее.

В работе ²² рассмотрено также поведение $\bar{\delta}$ и t в зависимости от температуры и магнитного поля.

г) Ряд экспериментов²³⁻²⁵ показал, что при $T < T_c$ восприимчивость остается постоянной. Такое поведение восприимчивости можно объяснить наличием доменной структуры.

В работе Миятани²³ измерялась температурная зависимость намагниченности монокристалла $CdCr_2Se_4$ сферической формы ($1/4\pi l = 3/4\pi = 0,24$) при различных полях от 6 до 90 э. При всех полях есть явно выраженный горизонтальный участок в соответствии с формулой (3.11), т. е. область температур, где намагниченность не зависит от температуры. Отношение намагниченности к полю на горизонтальных участках постоянно для всех полей и составляет 0,23—0,25, т. е. $m/H = \partial m/\partial H = \chi = 0,23-0,25$, что хорошо согласуется с теоретическим значением, вычисленным по формуле (3.11).

Аналогичные результаты получены в работе²⁴ для никеля. В работе²⁵ Боярским и Стариковым была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости гадолиния вблизи T_c . При $T < T_c$ восприимчивость оказалась не зависящей от температуры и составляла для разных образцов величину от 1/11 до 1/4. Образцы имели форму, близкую к цилиндрической, с отношением длины к диаметру от 1,3 до 2,5. Размагничивающие факторы для образцов такой формы²⁶ от 0,09 до 0,2. Следовательно, выражение $1/4\pi l$ дает завышенное значение восприимчивости. Это связано, по-видимому, с примесями, мешающими свободному движению доменных стенок и уменьшающими восприимчивость. График зависимости восприимчивости образца гадолиния от температуры в слабых магнитных полях, взятый из работы²⁵, приведен на рис. 6. Видно, что ниже точки Кюри магнитная восприимчивость постоянна в соответствии с формулой (3.11). При $T > T_c$ восприимчивость описывается выражением (3.9).

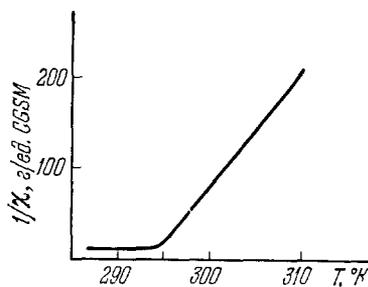


Рис. 6. График зависимости восприимчивости образца Gd от температуры при наличии доменной структуры²⁶.

д) Приведенные выше рассуждения относятся к образцу, находящемуся в бесконечном свободном пространстве. Исследование электрических свойств сегнетоэлектриков проводится, как правило, в плоском конденсаторе. В этом случае «размагничивающее» поле сосредоточено в зазоре между образцом и обкладками конденсатора. Энергия этого поля мала в меру малости объема зазора. Элементарные вычисления, которых мы здесь не приводим, дают значение размагничивающего фактора n , равное

$$n = g_1/g, \tag{3.12}$$

где g_1 — толщина зазора, g — расстояние между обкладками конденсатора.

Подставляя (3.12) в формулы, выведенные выше, получим поведение всех термодинамических величин. Измеренная таким образом восприимчивость имеет величину порядка 100—1000.

Выводы. 1) Поле насыщения H_n , при котором многодоменная структура переходит в однодоменную, равно $H_n = 4\pi n\sigma$.

2) Магнитная восприимчивость образца в многодоменной области равна $1/4\pi l$ и постоянна как по полю, так и по температуре.

3) В области однородной намагниченности при $H = 0$ магнитная восприимчивость описывается формулой (3.9).

4) Интервал «размазки» $\bar{\tau}$ в области однородной намагниченности дается выражением (3.10).

5) На линии $H_n(T)$ χ испытывает скачок, который равен нулю в точке Кюри и увеличивается при понижении температуры.

6) Восприимчивость всюду конечна, включая неаналитические точки.

7) Теплоемкость при равном нулю магнитном поле в пренебрежении толщиной стенки по сравнению с размером домена такая же, как в идеальной системе. При неравном нулю поле теплоемкость испытывает скачок на линии $H_n(T)$.

8) Сегнетоэлектрики, помещенные между обкладками конденсатора, имеют размагничивающий фактор, равный $n = g_1/g$, где g_1 — толщина зазора между образцом и обкладками, g — расстояние между обкладками конденсатора.

4. Влияние поля тяжести. Рассмотрим влияние поля тяжести на поведение термодинамических функций вблизи критической точки жидкость — пар. Поле тяжести приводит к зависимости плотности от высоты, поэтому плотность \mathcal{F} может быть равна \mathcal{F}_c (критическому значению) только на некоторой определенной высоте (внутри мениска), а не во всем объеме сосуда. Поэтому часть свободной энергии, пропорциональная объему, должна быть аналитической функцией температуры и плотности. Неаналитическая часть свободной энергии, связанная с мениском, пропорциональна поверхности и в дальнейшем не будет рассматриваться. Включение внешнего поля $U(\mathbf{r})$ приводит к изменению химического потенциала \bar{g} ($\bar{g} = \bar{g}_0(P, T) + U(\mathbf{r})$, где \bar{g}_0 — химический потенциал невозмущенной системы (см. ⁶, § 25)). Поэтому, если выбрать в качестве переменной \bar{g} , термодинамический потенциал возмущенной системы можно будет записать в изоморфном виде $\Omega = \Omega_0(T, \bar{g})$. Переход от изоморфной переменной \bar{g} к «экспериментальным» переменным P, T осуществляется с помощью уравнения $\bar{g} = \bar{g}_0(P, T) + U(\mathbf{r}) = \text{const}$. Однако в дальнейшем вместо использования этих уравнений мы применим более наглядный способ.

Уравнение состояния невозмущенной системы имеет вид ⁵

$$p = \tau^{2-\alpha-\beta} f(\rho/\tau^\beta) + f_r(\tau), \quad (4.1)$$

где $\rho = (\mathcal{F} - \mathcal{F}_c)/\mathcal{F}_c$, $p = P/P_c$, \mathcal{F}_c и P — плотность и давление соответственно, \mathcal{F}_c и P_c — критические значения плотности и давления, f и f_r — неизвестные функции (f_r — аналитическая функция).

Уравнением (4.1) можно пользоваться в случае достаточно однородной системы, когда $r_c \ll h_0$ (r_c — радиус корреляции, h_0 — характерная длина неоднородности). Как мы увидим ниже, это неравенство выполняется для всех экспериментально достижимых значений τ .

Направив ось z вверх (против силы тяжести), имеем дифференциальное соотношение

$$-dP = \mathcal{F} \tilde{g} dH = \mathcal{F}_c \tilde{g} dH + (\mathcal{F} - \mathcal{F}_c) \tilde{g} dH; \quad (4.2)$$

здесь \tilde{g} — ускорение силы тяжести, H — высота, отсчитанная от середины сосуда по оси z . (В предыдущих разделах буквами H и h мы обозначали магнитное поле; в этом же разделе магнитное поле не фигурирует, поэтому последнее обозначение не приведет к путанице.) Переходя к безразмерным переменным и имея в виду неравенство $\rho \ll 1$, перепишем (4.2) в виде

$$-dp = dh, \quad (4.3)$$

где $h = \mathcal{F}_c \tilde{g} H / P_c$.

Комбинируя (4.3) и (4.1), получаем

$$-h = \tau^{2-\alpha-\beta} [f(\rho/\tau^\beta) - f(\rho_0(\tau)/\tau^\beta)]; \quad (4.4)$$

здесь $\rho_0(\tau)$ — безразмерная плотность посередине сосуда. Функция f имеет следующие асимптотики ⁵:

$$f(x) \approx \begin{cases} P_1 x & \text{при } x \ll 1, \\ P_2 x^\delta & \text{при } x \gg 1, \end{cases} \quad (4.5)$$

где P_1 и P_2 — константы.

а) Рассмотрим вначале случай $\tau > 0$ и $\rho \ll \tau^\beta$ по всей высоте сосуда. Воспользовавшись (4.4) и соотношением теории подобия $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$, получим уравнение для нахождения плотности как функции высоты

$$-h = P_1 \tau^\gamma [\rho - \rho_0(\tau)], \quad (4.6)$$

откуда

$$\rho = \rho_0(\tau) - (h/P_1) \tau^{-\gamma}. \quad (4.7)$$

Усредняя плотность ρ по высоте сосуда по формуле $\bar{\rho} = (1/\bar{h}) \int_{-\bar{h}/2}^{\bar{h}/2} \rho(h) dh$,

где \bar{h} — высота сосуда, получаем $\rho_0(\tau) = \bar{\rho}$. Условия применимости (4.6) задаются двумя неравенствами

$$\bar{\rho} \ll \tau^\beta, \quad \bar{h} \ll P_1 \tau^{\beta+\gamma} = h_{01}. \quad (4.8)$$

Окончательно (4.6) можно переписать в форме

$$\rho = \bar{\rho} [1 - (h/h_{01}) (\tau^\beta/\bar{\rho})]. \quad (4.9)$$

б) Рассмотрим теперь случай $\rho \gg \tau^\beta$ по всей высоте сосуда. Воспользовавшись нижним выражением (4.5), из (4.4) получаем уравнение для ρ :

$$-h = P_2 (\rho^\delta - \rho_0^\delta), \quad (4.10)$$

решением которого является

$$|\rho| = \left| \left| \rho_0 \right|^\delta - (h/P_2) \right|^{1/\delta}. \quad (4.11)$$

В случае $\rho_0 \gg (h/P_2)^{1/\delta}$ из (4.11) имеем

$$\rho = \rho_0 [1 - (h/P_2 \delta \rho_0^\delta)] = \bar{\rho} [1 - (h/P_2 \delta \bar{\rho}^\delta)] \quad (4.12)$$

с условием применимости

$$\bar{\rho} \gg \tau^\beta, \quad \bar{h} \ll P_2 \bar{\rho}^\delta = h_{02}. \quad (4.13)$$

В случае $\rho_0 \ll (h/P_2)^{1/\delta}$ из (4.11) получаем

$$\rho = \text{sign } h |h/P_2|^{1/\delta}, \quad (4.14)$$

если $\bar{h} \gg h_{02}$.

Вычислим теперь теплоемкость. Было бы неправильно усреднять C_ρ по высоте, так как при изменении температуры вещество может перетекать из одной части сосуда в другую и плотность на каждой высоте не является постоянной величиной. Средняя теплоемкость при постоянном полном объеме пропорциональна производной по температуре от энтропии $S(\rho(h, \tau), \tau)$:

$$C_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_h = \bar{C}_\rho + \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)_\tau \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)_h = \bar{C}_\rho - \frac{P_c}{\mathcal{P}_c T_c} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)_\rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)_h. \quad (4.15)$$

Усреднение какой-либо величины по высоте сосуда мы будем обозначать чертой сверху.

В случае, задаваемом неравенствами (4.8), C_p как функция температуры и плотности может быть записана в виде

$$C_p = C_0 \tau^{-\alpha} [1 - (C_2 \bar{\rho}^2 / \tau^{2\beta})]; \quad (4.16)$$

здесь C_0 и C_2 — константы. Подставляя в эту формулу $\rho(h)$ из (4.9) и усредняя теплоемкость по высоте сосуда, получим

$$\bar{C}_p = C_0 \tau^{-\alpha} [1 - C_2 (\bar{\rho}^2 / \tau^{2\beta} + \bar{h}^2 / 12 h_{01}^2)]. \quad (4.17)$$

Входящее в (4.15) выражение для $(\partial p / \partial \tau)_p$ может быть получено из (4.1), (4.5) и (4.9):

$$(\partial p / \partial \tau)_p = s_0 + s_1 \tau^{\gamma-1} \rho = s_0 + s_1 \tau^{\gamma-1} \bar{\rho} [1 - (h/h_{01}) (\tau^{\beta} / \bar{\rho})]. \quad (4.18)$$

s_i — константы. Далее,

$$\overline{s_0 (\partial \rho / \partial \tau)_h} = s_0 (\bar{\partial \rho / \partial \tau})_h = 0, \quad (4.19)$$

так как эксперимент проводится при условии $\bar{\rho} = \text{const}$.

Используя (4.18), (4.19) и (4.9), получим

$$\overline{(\partial p / \partial \tau)_p (\partial \rho / \partial \tau)_h} = -(s_1 \gamma / 12) (\bar{h}^2 / h_{01}^2) \tau^{-\alpha}. \quad (4.20)$$

Подставляя (4.17) и (4.20) в формулу (4.15), окончательно получим выражение для теплоемкости

$$C_V = C_0 \tau^{-\alpha} [1 - (C_2 \bar{\rho}^2 / \tau^{2\beta}) - (C_3 \bar{h}^2 / h_{01}^2)], \quad (4.21)$$

где

$$C_3 = (C_2 / 12) - (P_c s_1 \gamma / 12 \mathcal{F}_c T_c C_0).$$

Еще раз отметим, что это выражение справедливо в области, задаваемой неравенствами (4.8), поэтому два последних члена в (4.21) много меньше единицы. При тех значениях $\bar{\tau}$, при которых поправки $C_2 \bar{\rho}^2 / \tau^{2\beta}$ и $C_3 \bar{h}^2 / h_{01}^2$ начнут приближаться к единице, быстрый рост теплоемкости прекратится. Величину «размазки» теплоемкости τ полем тяжести можно оценить по формуле

$$\bar{\tau} \sim \max [(C_2 \bar{\rho}^2)^{1/2\beta}, (\bar{h} C_3^{1/2} / P_1)^{1/(\gamma+\beta)}] \quad (4.22)$$

и из (4.22) оценить максимально достижимое значение теплоемкости:

$$C_{V \max} \sim \min [C_0 C_2^{-\alpha/2\beta} \bar{\rho}^{-\alpha/\beta}, C_0 (\bar{h} C_3^{1/2} / P_1)^{-\alpha/(\beta+\gamma)}]. \quad (4.23)$$

При наличии гравитационного эффекта из измерений теплоемкости критическую температуру идеальной системы можно найти лишь с точностью до величины τ .

В случае, задаваемом неравенствами (4.13), теплоемкость ведет себя по закону

$$C_V \sim \bar{\rho}^{-\alpha/\beta}$$

и ввиду аналитического поведения в поле тяжести стремится к максимальным значениям, определяемым формулой (4.23).

Если в окончательных формулах положить $\bar{\rho} = 0$ и воспользоваться классическими значениями критических индексов, получим выражения, найденные в работах ^{27, 28}.

Задавшись типичными значениями критических параметров ($P_c = 50 \text{ атм}$, $\rho_c = 0,5 \text{ г/см}^3$), найдем

$$h \approx 10^{-5} H, \quad H_{01} \approx 10^5 \tau^{\beta+\nu}, \quad \tau_c \sim 10^{-8} \tau^{-(2-\alpha)/\beta},$$

где величины H , H_{01} и τ_c измеряются в сантиметрах. Легко видеть, что для всех $\tau \gtrsim 10^{-6}$ выполняется неравенство $H_{01} \gg \tau_c$, т. е. возможно пользоваться формулой (4.1), справедливой для однородного вещества. Можно думать, что мениск образуется при таких температурах, при которых радиус корреляции сравнивается с параметром неоднородности H_{01} . Это происходит в интервале $\tau \sim 10^{-6}$. Поэтому по исчезновению (или возникновению) мениска можно определить критическую температуру идеальной системы с относительной точностью 10^{-6} . При $\tau \gtrsim 10^{-4}$ $H_{01} \sim 10^{-1} \text{ см}$, т. е., для того чтобы сделать влияние гравитационного эффекта сравнительно малым, нужно выбрать высоту сосуда (калориметра) меньше 1 мм. Другими словами, из формулы (4.22) следует, что при высотах сосуда 1 мм — 1 см интервал «размазки» теплоемкости $10^{-4} - 10^{-3}$. Таким образом, критическая температура идеальной системы может быть значительно точнее определена по исчезновению (возникновению) мениска, чем из данных о теплоемкости. (На это обстоятельство автору указал С. П. Малышенко.)

Гравитационный эффект может быть использован при изучении уравнения состояния идеальной системы. Можно изучать зависимость плотности от температуры на различных высотах сосуда, так как разность давлений пропорциональна разности высот, как это видно из формулы (4.3). Таким способом, например, Аলেখиным и Крупским²⁹ было исследовано уравнение состояния циклопентана вблизи критической точки.

Отметим работы по численным расчетам влияния гравитационного эффекта на термодинамику критической точки. Шмидт проводил расчеты³⁰, выбирая вместо уравнения состояния (4.1) эмпирическую формулу, предложенную Висентини-Миссони, Сенджерс и Гринном³¹:

$$\Delta \bar{g}(\rho, \tau) = \bar{g}(\rho, \tau) - \bar{g}(\rho_c, \tau) = \text{sign } \rho \left| \rho \right|^\delta h(x),$$

где

$$h(x) = E_1 [(x + x_0)/x_0] \{1 + E_2 [(x + x_0)/x_0]^{2\beta}\} (\nu-1)/2\beta,$$

$x = \tau / |\rho|^{1/\beta}$, \bar{g} — химический потенциал системы; численные значения констант E_1 и E_2 приведены в работах^{30, 31}. На рис. 7 приведены расчеты теплоемкости ксенона с учетом силы тяжести. Видно, что чем больше высота сосуда, тем больше отклонения от поведения теплоемкости идеальной системы. При высоте сосуда порядка 1 см отклонения начинаются при температурах $\tau \sim 10^{-3} - 10^{-4}$, что находится в согласии с расчетами по формуле (4.22).

Укажем также на некоторые эффекты, которые в данном обзоре подробно не рассматриваются. В работе²⁸ изучалось движение мениска внутри сосуда при изменении температуры и средней плотности. В работе³²

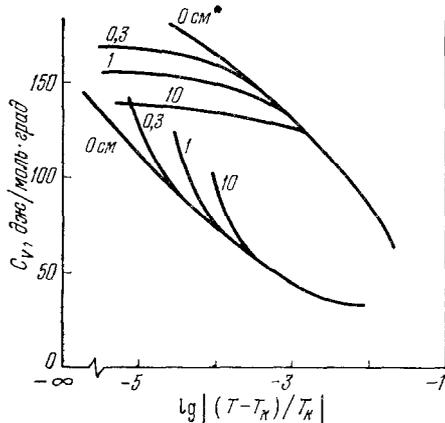


Рис. 7. Влияние гравитационного эффекта на теплоемкость — удельная теплоемкость ксенона при высотах цилиндрических сосудов 10; 1 и 0,3 см³⁰.

T_c — критическая температура.

было найдено, что максимум теплоемкости и «скачок», возникающий при переходе через кривую сосуществования, из-за наличия поля тяжести находятся при разных температурах.

Выводы. 1) Учет силы тяжести приводит к аналитическому поведению термодинамических величин.

2) В случае $\bar{\rho} \ll \tau^\beta$ и $\bar{h} \ll P_1 \tau^{\beta+\nu} = h_{01}$ распределение плотности по высоте сосуда имеет вид $\rho = \bar{\rho} [1 - (h/h_{01}) (\tau^\beta/\bar{\rho})]$.

3) В случае $\bar{\rho} \gg \tau^\beta$ и $\bar{h} \ll P_2 \rho^\delta = h_{02}$ $\rho = \bar{\rho} [1 - (h/P_2 \delta \bar{\rho}^\delta)]$, а в случае $\bar{\rho} \gg \tau^\beta$ и $\bar{h} \gg h_{02}$ $\rho = \text{sign } h |h/P_2|^{1/\delta}$.

4) В случае $\bar{\rho} \ll \tau^\beta$ и $\bar{h} \ll h_{01}$ средняя теплоемкость при постоянном полном объеме сосуда выражается формулой

$$C_V = C_0 \tau^{-\alpha} [1 - (C_2 \bar{\rho}^2 / \tau^{2\beta}) - (C_3 \bar{h}^2 / h_{01}^2)],$$

а максимальное ее значение можно оценить из выражения

$$C_{V\text{max}} \sim \min [C_0 C_2^{-\alpha/2\beta} \bar{\rho}^{-\alpha/\beta}, C_0 (\bar{h} C_3^{1/2} / P_1)^{-\alpha/(\beta+\nu)}].$$

5) Интервал «размазки» теплоемкости полем тяжести вблизи критической точки дается формулой (4.22).

5. Влияние малых возмущений на сдвиг критической точки. Об изоморфности фазовых переходов. В этом разделе, пользуясь методами теории подобия, мы выведем общие формулы для сдвига критической точки под влиянием малых возмущений^{33, 34}, полученные независимо Абе и автором. Оказывается, что во всех случаях, когда возмущение приводит к усложнению элементарной ячейки, независимо от размерности пространства сдвиг критической точки T_c линеен по малому возмущению. Мы рассмотрим также пример, когда сдвиг T_c оказывается неаналитическим по малому возмущению. В этом случае возмущенная система оказывается неизоморфной идеальной системе.

а) Возьмем для определенности модель Изинга, в которой энергия системы E состоит из двух частей:

$$E = E_0 + E_1, \quad (5.1)$$

где $E_0 = -I \sum \sigma_i \sigma_j$, I — обменная энергия идеальной решетки, $\sigma_i = \pm 1$ — спиновая переменная, i — номер узла решетки, в которой расположен данный спин, $E_1 = -\bar{\varepsilon} \sum \sigma_{i_1} \sigma_{i_2} \dots \sigma_{i_n} = -\bar{\varepsilon} \sum_j E_j$ — возмущение, накладываемое на систему, $\bar{\varepsilon}$ — малый параметр ($\bar{\varepsilon} \ll I$), $E_j = \sigma_{i_1} \dots \sigma_{i_n}$; индекс j включает в себя совокупность координат i_1, \dots, i_n . Характерными расстояниями между спинами, входящими в E_j , являются межатомные расстояния.

Статистическая сумма, соответствующая энергии (5.1), имеет вид

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp(-E_0/T) \exp[(\bar{\varepsilon}/T) \sum E_j]. \quad (5.2)$$

Суммирование в (5.2) проводится по всем конфигурациям спинов. Легко проверить тождество

$$\exp(\bar{\varepsilon}/T) E_j = \text{ch}(\bar{\varepsilon}/T) (1 + X E_j), \quad X = \text{th}(\bar{\varepsilon}/T), \quad (5.3)$$

воспользовавшись которым, перепишем (5.2) в виде

$$Z = \text{ch}^{N\bar{h}} (\bar{\varepsilon}/T) \sum_{(\sigma)} e^{-E_0/T} \prod_j (1 + X E_j) = \\ = \text{ch}^{N\bar{h}} (\bar{\varepsilon}/T) Z_0 \sum_{p=0}^{\infty} X^p \sum_j \langle E_{j_1} E_{j_2} \dots E_{j_p} \rangle; \quad (5.4)$$

здесь \bar{h} — константа, зависящая от правил суммирования в E_1 ,

$$Z_0 = \sum_{(\sigma)} \exp(-E_0/T), \quad \langle E_{j_1} \dots E_{j_p} \rangle = \sum_{(\sigma)} E_{j_1} \dots E_{j_p} \exp(-E_0/T) / Z_0$$

— коррелятор p энергий (5.4), каждая из которых представляет собой произведение n спинов. В формулу (5.4) входят корреляторы невозмущенной системы.

Воспользовавшись методом Паташинского и Покровского³, введем неприводимые корреляторы Q по формулам

$$Q(j) = \langle E_j \rangle, \quad Q(j_1, j_2) = \langle E_{j_1} E_{j_2} \rangle - Q(j_1) Q(j_2), \\ Q(j_1, j_2, j_3) = \langle E_{j_1} E_{j_2} E_{j_3} \rangle - Q(j_1) Q(j_2, j_3) - \\ - Q(j_2) Q(j_1, j_3) - Q(j_3) Q(j_1, j_2) - Q(j_1) Q(j_2) Q(j_3). \quad (5.5)$$

Корреляторы Q обращаются в нуль, если какие-либо расстояния между спинами, входящими в Q , больше радиуса корреляции невозмущенной системы $\sim r_{c0}$.

Подставляя (5.5) в (5.4) и воспользовавшись теоремой из книги³⁵ (§ 15), которая дает возможность выразить свободную энергию только через неприводимые корреляторы, получим

$$\Phi = \Phi_r + \Phi_0 - T \sum_{p=1}^{\infty} X^p \sum_j Q(j_1 \dots j_p), \quad (5.6)$$

где Φ_r — регулярная часть свободной энергии, Φ_0 — свободная энергия невозмущенной системы.

Формула (5.6) может быть также получена прямым разложением выражения $\Phi = -T \ln \text{Sp} \exp [T^{-1} (E_0 + E_1)]$ в ряд Тейлора по E_1 .

Оценивая корреляторы, входящие в (5.6), методом теории подобия, получаем размерную оценку (см. приложение 4)

$$\Gamma_p = \sum_j Q(j_1, \dots, j_p) \sim N r_{0c}^{d(p-1)/r_{0c}^{pa}} \sim N \tau_0^{d/y_0} \tau_0^{-p(d-a)/y_0}, \quad (5.7)$$

где d — размерность пространства, a — показатель в преобразовании Каданова величины E_1 .

Подставляя (5.7) в (5.6), перепишем выражение для особой части свободной энергии Φ_s в виде

$$\Phi_s = N \tau_0^{d/y_0} \sum_{p=1}^{\infty} b_p (X/\tau_0^{(d-a)/y_0})^p = N \tau_0^{d/y_0} f(\xi), \quad (5.8)$$

где b_p — константы, $\xi = X/\tau_0^{(d-a)/y_0}$, $f(\xi)$ — неизвестная функция. Ряд (5.8) должен сходиться при $\xi \ll 1$ ($\tau_0 \rightarrow \infty$, $T \rightarrow \infty$), так как при $T \rightarrow \infty$ термодинамический потенциал не имеет особых точек.

В точке фазового перехода $f(\xi)$ имеет особенность, т. е. существует точка ξ_0 , в которой функция $f(\xi)$ неаналитична. В нашем распоряжении нет параметров, из которых можно было бы составить малые (или большие) числа, поэтому $\xi_0 \sim 1$.

Из (5.8) следует уравнение для нахождения температуры перехода T_c рассматриваемой системы

$$\xi_0 = X/\tau_{0c}^{(d-a)/y_0}, \quad \tau_{0c} = (T_c - T_0)/T_0. \quad (5.9)$$

Из (5.9) имеем искомую формулу, определяющую зависимость T_c от X :

$$T_c = T_0 [1 + (X/\xi_0)^{y_0/(d-a)}], \quad (5.10)$$

т. е. сдвиг температуры перехода при наложении возмущения пропорционален $\bar{\varepsilon}^{y_0/(d-a)}$.

Рассмотрим несколько примеров. В качестве нулевого приближения возьмем модель Изинга с взаимодействием ближайших соседей. В качестве E_1 введем взаимодействие по диагонали. Тогда E_1 преобразуется как энергия, $a = d - y_0$, и из (5.10) получаем $\tau_{0c} \sim \bar{\varepsilon}$. Этот результат согласуется с точными формулами, полученными Ваксом, Ларкиным и Овчинниковым³⁶. Подчеркнем, что этот результат не зависит от размерности пространства.

В качестве более сложного примера рассмотрим систему, состоящую из двух, расположенных друг над другом, взаимодействующих плоскостей. Энергия такой системы имеет вид

$$E = E_0 - \bar{\varepsilon} \sum_{kl} \sigma_{k11} \sigma_{k12};$$

здесь E_0 — энергия взаимодействия внутри изинговских плоскостей, $\bar{\varepsilon}$ — константа взаимодействия спинов, расположенных в разных плоскостях; индекс $i = 1, 2$ нумерует плоскости.

В этом случае статистическая сумма в нулевом приближении распадается на произведение статистических сумм, относящихся к первой и второй плоскости, и в формуле (5.6) спины, принадлежащие разным плоскостям, усредняются независимо. Поэтому E_j преобразуется как квадрат магнитного момента, т. е. $E_1 \rightarrow \bar{L}^{2(x_0-d)} E_1$, откуда $a = 2(d - x_0)$. Подставляя это значение a в (5.10), получаем искомую формулу

$$T_c = T_0 [1 + (X/\xi_0)^{4/7}], \quad (5.11)$$

т. е. температура перехода сдвигается пропорционально $\bar{\varepsilon}^{4/7}$.

В работе³⁴ показано, что результат (5.11) сохраняется (с точностью до величины ξ_0), если имеется L взаимодействующих плоскостей при условии $L \ll r_{0c}$.

Аналогичная ситуация имеет место в двумерной модели Изинга в том случае, когда взаимодействие по диагоналям I_1 много больше взаимодействия ближайших соседей I_0 . В нулевом приближении по I_0 мы имеем две невзаимодействующие решетки. Рассуждения, аналогичные случаю двух слабо взаимодействующих изинговских плоскостей, приводят к формуле (5.11) для сдвига критической температуры. (Роль $\bar{\varepsilon}$ играет величина I_0 .)

В работе³⁴ получена зависимость от $\bar{\varepsilon}$ коэффициентов, стоящих перед степенями τ в теплоемкости, магнитном моменте и восприимчивости.

Пусть в области $\tau \ll X^{y_0/(d-a)}$ эти величины описываются формулами

$$C \sim \bar{\varepsilon}^{\alpha_1} \tau^{-\alpha}, \quad m \sim \bar{\varepsilon}^{\beta_1} \tau^{\beta}, \quad \chi \sim \bar{\varepsilon}^{\gamma_1} \tau^{-\gamma}.$$

Тогда можно выразить α_1 , β_1 и γ_1 через индексы показателей преобразования Каданова температуры и магнитного поля в возмущенной (y , x)

и невозмущенной (y_0, x_0) системах:

$$\alpha_1 = \frac{(y-y_0)d}{y(d-a)}, \quad \beta_1 = \frac{dy-yx_0-dy_0+y_0x}{y(d-a)}, \quad \gamma_1 = \frac{dy-2x_0y-dy_0+2xy_0}{y(d-a)}.$$

б) Докажем, что если сдвиг критической точки неаналитичен по величине возмущения, то фазовый переход в возмущенной системе не будет изоморфен переходу в идеальной системе³⁷. Предположим противное: пусть есть изоморфность. Тогда особую часть свободной энергии F_s можно записать в виде

$$F_s = C(T, \bar{\varepsilon}) \tau^{2-\alpha_0}, \tag{5.12}$$

где $C(T, \bar{\varepsilon})$ — аналитическая функция T и $\bar{\varepsilon}$, α_0 — критический показатель в невозмущенной системе.

Пусть сдвиг критической температуры равен

$$(T_c - T_0)/T_0 = \tilde{A}\bar{\varepsilon}^\kappa, \tag{5.13}$$

где $\tilde{A} \sim 1$ — константа, κ — по предположению, нецелое число. Подставляя (5.13) в (5.12), получим следующее выражение для F_s :

$$F_s = C(T, \bar{\varepsilon}) (\tau_0 - \tilde{A}\bar{\varepsilon}^\kappa)^{2-\alpha_0}. \tag{5.14}$$

Однако выражение (5.14) при нецелом κ не может быть представлено в виде ряда (5.8) по целым степеням $\bar{\varepsilon}$ при малых $\bar{\varepsilon}$. Мы получили противоречие, которое доказывает невозможность представить особую часть свободной энергии в виде (5.12).

Так, модель Изинга, состоящая из нескольких слабо взаимодействующих плоскостей, не может иметь свободную энергию вида $F_s = C(T, \bar{\varepsilon}) \tau^2 \ln \tau$, где $C(T, \bar{\varepsilon})$ — аналитическая функция по T и $\bar{\varepsilon}$. Более подробно эти вопросы изложены в работах^{33, 37}. В частности, в работе³⁷ указана возможность нарушения изоморфного вида термодинамического потенциала системы с примесями (1.3) при учете прямого взаимодействия между примесями в модели Снози.

Выводы. 1) Сдвиг критической точки при наложении малого возмущения может быть вычислен по формуле (5.10).

Возможен нелинейный сдвиг точки перехода. В модели двух слабо взаимодействующих изинговских плоскостей сдвиг точки перехода пропорционален $\bar{\varepsilon}^{4/7}$.

2) Если сдвиг критической точки неаналитичен по величине возмущения, то фазовый переход в возмущенной системе не будет изоморфен переходу в идеальной системе.

III. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРИМЕСИ И НЕОДНОРОДНОСТИ

В предыдущей главе мы рассматривали системы, находящиеся в термодинамическом равновесии по всем термодинамическим переменным. В этой главе мы рассмотрим случай, когда эксперимент проводится настолько быстро, что примеси и неоднородности образца не успевают «следить» за изменениями температуры и термодинамическое равновесие не устанавливается. Этот случай мы будем называть моделью замороженных примесей (МЗП). Влияние таких примесей на фазовый переход сводится к возникновению областей с различной концентрацией примесей в разных областях, т. е. к появлению неоднородностей. Поскольку в настоящее время не получено точных и полных решений в МЗП, мы рассмотрим влияние неоднородностей образца на фазовый переход II рода методом теории

самосогласованного поля в предположении большой характерной длины неоднородности l по сравнению с радиусом прямого взаимодействия r_0 ³⁸. Оказывается, что при некоторых условиях такие системы могут иметь по крайней мере две неаналитические точки. Более высокая по температуре точка связана с возникновением неограниченных по размеру областей с устойчивым параметром порядка η . Однако среднее значение η по всему образцу равно нулю. Вторая точка связана с возникновением отличного от нуля параметра порядка во всем образце.

Если использовать принцип Ле-Шателье (см. ⁶, § 22), легко показать, что при прочих равных условиях теплоемкость будет максимальной при условии равновесия по всем переменным. Поэтому теплоемкость в МЗП меньше теплоемкости C_c в модели равновесных примесей при равной концентрации примесей. Как мы видели в разделе 1, величина C_c всюду конечна, включая точку фазового перехода, поэтому теплоемкость в МЗП также будет конечной величиной при всех температурах.

6. Термодинамический потенциал неоднородных сред. Запишем разложение Ландау свободной энергии Φ по параметру упорядочения η и его производным, описывая неоднородности зависимостью коэффициентов разложения от координат:

$$\Phi[\eta] = \int [\hat{\alpha}(\mathbf{r}, T)(T - T_c(\mathbf{r}))\eta^2 + \hat{\beta}(\mathbf{r}, T)\eta^4 + \hat{\gamma}(\mathbf{r}, T)(\nabla\eta)^2] dV; \quad (6.1)$$

здесь T — температура, V — объем образца, по которому производится интегрирование. В этом разложении предполагается, что элемент объема, малый по сравнению с размером неоднородности, остается изотропным и, следовательно, отсутствуют линейные и кубические члены по η и единственным скаляром, зависящим от производных η , является $(\nabla\eta)^2$.

Будем считать, что добавки к коэффициентам разложения, связанные с неоднородностями, много меньше этих коэффициентов. В этом приближении $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ и $\hat{\gamma}$ можно считать константами и учитывать неоднородность среды только в $T_c(\mathbf{r}) = T_0 + T_1(\mathbf{r})$, где T_0 — среднее значение функции $T_c(\mathbf{r})$ и $T_1 \ll T_0$. Малость T_1 по сравнению с $T - T_0$ не предполагается.

Учитывать влияние неоднородности в приближении самосогласованного поля имеет смысл только в том случае, когда «температурная размазка», связанная с температурными неоднородностями, много больше «размазки», связанной с флуктуациями параметра порядка. В теории самосогласованного поля показано, что область температур, где флуктуации существенны, порядка $\sim r_0^{-6}$ ³⁹⁻⁴¹, поэтому будем требовать выполнения неравенства $T_1/T_0 \gg r_0^{-6}$ ($r_0 \gg 1$). За единицу длины примем межатомное расстояние. Окончательно область применимости рассматриваемой теории дается неравенствами $1 \gg T_1/T_0 \gg r_0^{-6}$, $l \gg r_0$.

Параметр упорядочения η находится из условия минимума функционала (6.1), и соответствующее уравнение имеет вид

$$\hat{\gamma}\Delta\eta = \hat{\alpha}(T - T_c(\mathbf{r}))\eta + 2\hat{\beta}\eta^3. \quad (6.2)$$

В теории сверхпроводимости это уравнение называется уравнением Гинзбурга — Ландау⁴². В рассматриваемой теории η меняется на макроскопических расстояниях, и можно считать η и η' непрерывными.

Докажем, что если $T_c(\mathbf{r})$ — аналитическая функция (что в дальнейшем будет предполагаться), то параметр порядка либо тождественно равен нулю, либо нигде в нуль не обращается. Для простоты рассмотрим случай одномерного распределения неоднородностей (доказательство тривиально обобщается на трехмерный случай).

Пусть η обращается в нуль в точке x_0 . Если в этой же точке $\eta'(x_0) = 0$, то путем дифференцирования (6.2) можно показать, что производная от η по x любого порядка также обращается в нуль в точке x_0 , т. е. что $\eta \equiv 0$. Если $\eta'(x_0) \neq 0$, то можно построить функцию $\tilde{\eta}(x)$, непрерывную с непрерывной первой производной, такую, что $\Phi[\tilde{\eta}] < \Phi[\eta]$ и $\tilde{\eta}$ в нуль нигде не обращается. Введем $\tilde{\eta}_1 = |\eta|$. Из (6.4) видно, что $\Phi[\eta] = \Phi[\tilde{\eta}_1]$. В малой окрестности x_0 ($x_0 - \tilde{\epsilon}, x_0 + \tilde{\epsilon}$) запишем $\tilde{\eta}(x) = \eta'(x_0)(x - x_0)$. Определим $\tilde{\eta}$ таким образом, чтобы $\tilde{\eta} = \tilde{\eta}_1$ везде, кроме окрестности x_0 , а в этой окрестности положим

$$\tilde{\eta} = (\eta'(x_0)/2)\tilde{\epsilon} + (\eta'(x_0)/2\tilde{\epsilon})(x - x_0)^2.$$

Легко проверить, что $\tilde{\eta}$ и $\tilde{\eta}'$ непрерывны, и при интегрировании по всему пространству, за исключением окрестности x_0 , выполняется равенство $\Phi[\eta] = \Phi[\tilde{\eta}]$. Значения функционалов (6.4) при интегрировании по окрестности x_0 соответственно равны

$$\Phi[\eta] = 2\hat{\gamma}\eta'^2(x_0)\tilde{\epsilon}, \quad \Phi[\tilde{\eta}] = (2/3)\hat{\gamma}\eta'^2(x_0)\tilde{\epsilon},$$

т. е. $\Phi[\tilde{\eta}] < \Phi[\eta]$, что и требовалось доказать.

7. Длинноволновые неоднородности. В этом разделе мы рассмотрим случай, когда характерная длина неоднородностей много больше радиуса корреляции в области $\tau \sim T_1$ ($l \gg r_c(T_1) \sim (\hat{\gamma}/\hat{\alpha}T_1)^{1/2}$).

а) Упорядоченная фаза. В пространственной области $\tilde{\tau} > 0$ ($\tilde{\tau} = T_c(\mathbf{r}) - T$) имеем оценку $\hat{\gamma}\Delta\eta \sim \hat{\gamma}\eta/l^2$. В области температур $\tilde{\tau} \sim T_1$ получаем $\hat{\gamma}\Delta\eta/\hat{\alpha}\tilde{\tau}\eta \sim \hat{\gamma}/l^2\hat{\alpha}T_1 \sim r_c^2(T_1)/l^2 = \delta$. В нулевом приближении

$$\eta_{(0)}^2 = \hat{\alpha}\tilde{\tau}/2\hat{\beta}. \tag{7.1}$$

В первом по δ приближении получим

$$\eta_{(1)} = [\hat{\gamma}/4(2\hat{\alpha}\hat{\beta})^{1/2}] (1/\tilde{\tau}^{5/2}) [\tilde{\tau}\Delta T_1 - (1/2)(\nabla T_1)^2]. \tag{7.2}$$

При условии $\tilde{\tau} \gg T_1$ имеем

$$\eta_{(1)}/\eta_{(0)} \leq \hat{\gamma}/\hat{\alpha}T_1 l^2 = \delta \ll 1,$$

т. е. формулы (7.1) и (7.2) применимы. Однако эти выражения неприменимы вблизи точек $\bar{\mathbf{r}}_0$, в которых $\tilde{\tau}(\bar{\mathbf{r}}_0) = 0$. Если $\bar{\mathbf{r}}_0$ не является точкой экстремума $\tilde{\tau}$ ($\nabla\tilde{\tau}(\bar{\mathbf{r}}_0) \neq 0$), то границы применимости (7.1) и (7.2) даются неравенством

$$\hat{\gamma}T_1^2/\hat{\alpha}\tilde{\tau}^3 l^2 = \delta T_1^3/\tilde{\tau}^3 \ll 1.$$

Записав $\tilde{\tau}$ вблизи $\bar{\mathbf{r}}_0$ в виде

$$\tilde{\tau} = \nabla T_1(\bar{\mathbf{r}}_0)(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}_0),$$

получим ограничение на пространственную область применимости этих формул

$$|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}_0|^3/l^3 \gg \delta. \tag{7.3}$$

б) Неупорядоченная фаза. Рассмотрим теперь пространственную область $\tilde{\tau} < 0$. Если пренебречь корреляцией параметра порядка областей

с $\tilde{\tau} < 0$ и $\tilde{\tau} > 0$, то, учитывая неотрицательность подинтегральной функции в (6.1), получим $\eta = 0$. Поэтому естественно предположить, что параметр упорядочения мал, пренебречь в (6.2) последним членом и решать упрощенное уравнение в квазиклассическом приближении. В результате в случае одномерного распределения неоднородностей получим

$$\eta = (\hat{D}/|\tilde{\tau}|^{1/4}) \exp \left\{ \pm \int_{x_0}^x [(\hat{\alpha}/\hat{\gamma})|\tilde{\tau}|]^{1/2} dx \right\}. \quad (7.4)$$

где \hat{D} — константа. Знак в (7.4) следует выбирать таким образом, чтобы решение затухало в глубь области $\tilde{\tau} < 0$. Поскольку

$$\int_{x_0}^x [(\hat{\alpha}/\hat{\gamma})|\tilde{\tau}|]^{1/2} dx \sim (\hat{\alpha}T_1/\hat{\gamma}l)^{1/2} (x-x_0)^{3/2} \sim (x-x_0)^{3/2}/r_c(T_1)l^{1/2},$$

характерная длина проникновения параметра порядка в неупорядоченную фазу порядка $r_c^{2/3}l^{1/3}$ и много меньше размера неоднородности l , квазиклассический случай применим. Пространственная граница применимости формулы (7.4), так же как и (7.1), (7.2), дается неравенством (7.3).

8. Среднее значение параметра порядка и теплоемкости. Вычислим среднее значение параметра порядка и теплоемкости $\bar{\eta}$ и \bar{C} , пренебрегая экспоненциально малым вкладом областей с $\tilde{\tau} < 0$, по формулам

$$\bar{\eta} = \int (\hat{\alpha}/2\hat{\beta})^{1/2} \tilde{\tau}^{1/2} dV, \quad \bar{C} = -T\hat{\alpha} \int (d\eta^2/dT) dV = (T\hat{\alpha}^2/2\hat{\beta}) \int dV. \quad (8.1)$$

Интегрирование в (8.1) проводится только по областям, где $\tilde{\tau} > 0$.

Введем функцию $\rho(T_1) dT_1$, которая описывает распределение вероятностей величины T_1 в интервале температур dT_1 на отрезке длиной $\sim l$ (дисперсией длины неоднородностей мы для простоты пренебрегаем), с условием нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(T_1) dT_1 = 1.$$

Если использовать эту функцию, (8.1) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \bar{\eta} &= (\hat{\alpha}/2\hat{\beta})^{1/2} \int_{T-T_0}^{\infty} (T_0 + T_1 - T)^{1/2} \rho(T_1) dT_1, \\ \bar{C} &= (T\hat{\alpha}^2/2\hat{\beta}) \int_{T-T_0}^{\infty} \rho(T_1) dT_1. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Рассмотрим случай, когда T_1 ограничено сверху величиной $T_{1\max}$. В области температур, близких к $T_0 + T_{1\max}$, $\rho(T_1)$ может быть представлена в виде

$$\rho(T_1) \approx [\rho^{(n)}(T_{1\max})/n!] (T_1 - T_{1\max})^n.$$

Этот случай имеет место, когда неоднородности создаются «замороженными» примесями. Если примеси немагнитные, то величина $T_c(\mathbf{r})$ ограничена сверху критической температурой чистого вещества. В интервале

температур $\tau_{\max}^2/T_1^2 \gg \hat{\delta}$ ($\tau_{\max} = T - T_c(x_{\max})$) радиус корреляции $r_c^2 \sim \sim \hat{\gamma}/\hat{\alpha} (T_0 + T_{1\max} - T)$ много меньше средней длины области с положительным τ в окрестности точки x_{\max} , где достигается максимальное значение T_c ; имеем

$$\bar{\eta} = (\hat{\alpha}/2\hat{\beta})^{1/2} [\rho^{(n)}(T_{1\max})/n!] \int_{T-T_0}^{T_{1\max}} (T_0 + T_1 - T)^{1/2} (T_1 - T_{1\max})^n dT_1 =$$

$$= [2^{n+1}/(2n+3)!!] (\hat{\alpha}/2\hat{\beta})^{1/2} |\rho^{(n)}(T_{1\max})| \tau_{\max}^{n+3/2},$$

$$\bar{C} = (\hat{\alpha}^2 T/2\hat{\beta}) [|\rho^{(n)}(T_{1\max})|/(n+1)!] \tau_{\max}^{n+1}.$$

Во втором предельном случае $\tau_{\max}^2/T_1^2 \ll \hat{\delta}$ главный вклад в $\bar{\eta}$ и \bar{C} будут давать области с $\tilde{\tau} > 0$ и длиной \bar{l} порядка радиуса корреляции, много большей средней длины таких областей (маловероятные флуктуации в распределении T_1 по образцу). В областях, малых по сравнению с радиусом корреляции, значение \bar{l} экспоненциально мало, как в неупорядоченной фазе. Из условия $\bar{l} \sim r_c(\tau_{\max}) \sim (\hat{\gamma}/\hat{\alpha}\tau_{\max})^{1/2}$ вероятность иметь область с $\tau > 0$ объемом \bar{l}^3 , состоящую из $(\bar{l}/l)^3 \sim (r_c/\bar{l})^3$ областей среднего размера, оценивается по формуле

$$[\rho^{(n)}(T_{1\max}) \int_{T-T_0}^{T_{1\max}} (T - T_{1\max})^n dT_1]^{(r_c/l)^3} \sim \tau_{\max}^{A_1}, \quad (8.3)$$

$$A_1 \sim [(\hat{\gamma}/\hat{\alpha}\tau_{\max})^{1/2}/l]^3 = (\hat{\delta}T_1/\tau_{\max})^{3/2}.$$

Отсюда

$$\bar{\eta} \sim \tau_{\max}^{A_1+1/2}, \quad \bar{C} \sim \tau_{\max}^{A_1+1}.$$

Неаналитическая по температуре точка \tilde{T} совпадает с максимальным значением T_c , т. е.

$$\tilde{T} = T_0 + T_{1\max},$$

в которой теплоемкость и все ее производные непрерывны. Учет флуктуаций, проведенный ниже, приводит ко второй неаналитической точке. В работе ³⁵ приведены расчеты параметра порядка и теплоемкости в случае, когда $\rho(T_1)$ имеет вид распределения Гаусса.

9. Коротковолновые неоднородности. В разделах 7 и 8 мы рассматривали случай $\hat{\delta} \ll 1$ ($r_c(T_1) \ll l$). Рассмотрим теперь обратный предельный случай $\hat{\delta} \gg 1$ ($r_c(T_1) \gg l$). Представим η в виде

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta_0 + \eta_1(\mathbf{r}), \quad \eta_0 = \overline{\eta(\mathbf{r})}. \quad (9.1)$$

Величина η_1 всегда меньше η_0 , так как в противном случае $\eta(\mathbf{r})$ может обращаться в нуль, что противоречит результатам раздела 6. В нулевом приближении неоднородности усредняются на больших областях с размером $\sim r_c$, и можно считать, что $\eta \approx \eta_0$. В этом приближении при грубом анализе $\eta(\mathbf{r})$ можно заменить его средним значением, что приводит к тем же выражениям для η и C , какие имеют место в однородном образце. В первом приближении учитывается $\eta_1(\mathbf{r})$ ($\eta_1 \ll \eta_0$). Усредняя уравнение (6.2), записанное в виде

$$\hat{\gamma}\Delta\eta_1 = \hat{\alpha}(T - T_0 - T_1(\mathbf{r}))\eta_0 + \hat{\alpha}(T - T_0)\eta_1 - \hat{\alpha}T_1\eta_1 +$$

$$+ 2\hat{\beta}(\eta_0^3 + 3\eta_0^2\eta_1 + 3\eta_0\eta_1^2 + \eta_1^3), \quad (9.2)$$

по всему объему образца, получим

$$\hat{\alpha}(T - T_0) \eta_0 - \hat{\alpha} \overline{T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r})} + 2\hat{\beta} \eta_0^3 + 6\hat{\beta} \eta_0 \overline{\eta_1^2} = 0. \quad (9.3)$$

Вычитая (9.3) из формулы (9.2), имеем

$$\hat{\gamma} \Delta \eta_1 = -\hat{\alpha} T_1(\mathbf{r}) \eta_0 + \hat{\alpha}(T - T_0) \eta_1 - \alpha(T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r}) - \overline{T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r})}) + 6\hat{\beta} \eta_0^2 \eta_1 + 3\hat{\beta} \eta_0 (\eta_1^2 - \overline{\eta_1^2}) + 6\hat{\beta} \eta_1^3. \quad (9.4)$$

Используя условие $\eta_1 \ll \eta_0$, находим из (9.3) и (9.4) в нулевом приближении

$$\tilde{\alpha}(T - T_0) \eta_0 - \hat{\alpha} \overline{T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r})} + 2\hat{\beta} \eta_0^3 = 0, \quad (9.5a)$$

$$\hat{\gamma} \Delta \eta_1 = -\hat{\alpha} T_1(\mathbf{r}) \eta_0 + \hat{\alpha}(T - T_0) \eta_1 + 6\hat{\beta} \eta_0^2 \eta_1. \quad (9.5b)$$

Решение уравнений (9.5) приводит к следующим результатам (см. приложение 5):

$$T_c = T_0 + (\hat{\alpha}/2\pi^2\hat{\gamma}) \int_0^\infty G(k) dk, \quad \eta_0^2 = \eta_{00}^2 + \eta_{01}^2, \\ \eta_{00}^2 = (\hat{\alpha}/2\hat{\beta})(T_c - T_0), \quad \eta_{01}^2 = -(\hat{\alpha}^{5/2} G(0)/8\pi\hat{\gamma}^{3/2}\hat{\beta})(3T_c - T_0 - 2T)^{1/2}, \\ G(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \overline{T(\mathbf{r}_1) T_1(\mathbf{r}_2)}, \quad G(0) = \lim_{\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2} G(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Приведем асимптотические выражения для величины η_0^2 :

$$\eta_0^2 = \begin{cases} \frac{\hat{\alpha}}{2\hat{\beta}} (T_{c0} - T) \left[1 - \frac{2^{1/2} \hat{\alpha}^{3/2}}{4\pi\hat{\gamma}^{3/2}} G(0) \frac{1}{(T_0 - T)^{1/2}} \right], & \text{когда } T_c - T \gg \Delta T, \\ \frac{\hat{\alpha}}{2\hat{\beta}} \left[1 - \frac{\hat{\alpha}^{3/2} G(0)}{4\pi\hat{\gamma}^{3/2} \Delta T^{1/2}} (T_c - T) \right], & \text{когда } T_c - T \ll \Delta T, \Delta T = T_c - T_0. \end{cases} \quad (9.6)$$

Вычислим теперь теплоемкость ниже точки перехода по формуле

$$\bar{C} = -T_c \hat{\alpha} d\overline{\eta^2}/dT, \quad \overline{\eta^2} = \eta_0^2 + \overline{\eta_1^2}. \quad (9.7)$$

Величина $\overline{\eta_1^2}$ вычисляется из (П5.2):

$$\overline{\eta_1^2} = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \eta_1^2(\mathbf{k}) = \frac{\hat{\alpha}^2 \eta_0^2}{\hat{\gamma}^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{T_1^2(\mathbf{k})}{(\hat{\lambda}^2 + k^2)^2} = \\ = \frac{\hat{\alpha}^2 \eta_0^2}{2\pi^2 \hat{\gamma}^2} \int k^2 dk \frac{G(k)}{(\hat{\lambda}^2 + k^2)^2} = \frac{\hat{\alpha}^2 \eta_0^2 G(0)}{8\pi \hat{\gamma}^2 \hat{\lambda}}.$$

Воспользовавшись этой формулой и (9.6), из (9.7) получаем выражение для теплоемкости

$$\bar{C} = \begin{cases} \frac{\hat{\alpha}^2 T_c}{2\hat{\beta}} \left[1 - \frac{3 \cdot 2^{1/2}}{32\pi} \left(\frac{\hat{\alpha}}{\hat{\gamma}} \right)^{3/2} \frac{G(0)}{(T_0 - T)^{1/2}} \right], & \text{когда } T_c - T \gg \Delta T, \\ \frac{\hat{\alpha}^2 T_c}{2\hat{\beta}} \left[1 - \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\hat{\alpha}}{\hat{\gamma}} \right)^{3/2} \frac{G(0)}{(\Delta T)^{1/2}} \right], & \text{когда } T_c - T \ll \Delta T. \end{cases}$$

Таким образом, выражения для параметра порядка и теплоемкости с точностью до малых поправок совпадают с соответствующими выражениями в идеальном образце во всей области температур.

10. Учет флуктуаций параметра порядка. Длина флуктуаций может быть двух масштабов: l и r_c . Оценим вначале роль флуктуаций с характерной длиной r_c в случае $\delta \ll 1$. Согласно³⁹⁻⁴¹ эти флуктуации (в первом приближении по параметру $r_0^{-3}\tau^{-1/2}T_0^{1/2}$) с точностью до несущественного численного множителя дадут следующую поправку к теплоемкости:

$$C_1 \sim (\hat{\alpha}^2 T_0^{3/2} / \hat{\beta} r_0^3) \int (T - T_0 - T_1)^{-1/2} \rho(T_1) dT_1.$$

В случае гауссовской функции $\rho(T_1)$ этот вклад оказывается существенным при $T - T_0 \gg \hat{t}$, $T > T_0$ (основной член мал) и имеет вид

$$C_1 \sim (\hat{\alpha}^2 T_0^{3/2} / \hat{\beta} r_0^3) [\hat{t} / (T - T_0)^{1/2}].$$

Случай $\delta \gg 1$ в нулевом приближении можно считать однородным, поэтому поправки к теории за счет флуктуаций параметра порядка и область применимости теории по порядку величины те же, что и в однородных образцах.

Оценим теперь в случае $\delta \ll 1$ ($l \gg r_c$) вероятность изменения знака параметра порядка в одной пространственной области с $\tilde{\tau} > 0$. Воспользуемся формулой $w \sim \exp(-R_{\min}/T)$ (см. ⁶, § 144), где R_{\min} — минимальная работа, необходимая для осуществления данной флуктуации. Легко видеть, что работа будет минимальной, если изменение знака и величины η будет происходить в пространственной области $T > T_c$ (r) толщиной r_c , в области, где η по абсолютной величине минимально. В остальной области, где произошла флуктуация, η изменит знак, но не изменит абсолютной величины. Порядок R_{\min} можно оценить по формуле

$$R_{\min} \sim \hat{\gamma} \int (\nabla \eta)^2 dV \sim \hat{\gamma} (\eta_{\min}/r_c)^2 V_1, \quad (10.4)$$

где V_1 — объем области, в которой происходит изменение η по абсолютной величине, η_{\min} — оценка η в этой области.

Если температура близка к $T_{1\max}$ ($T_1 < T_{1\max}$), то, согласно (7.4), η_{\min} экспоненциально мало, поэтому $R_{\min} \ll T$ и вероятность изменения знака в одной из областей с $\tilde{\tau} > 0$ — порядка единицы. Связь между различными пространственными областями с $\tilde{\tau} > 0$ экспоненциально мала, и флуктуации разрушают образование параметра порядка (без учета флуктуаций отличного от нуля во всем образце) в точке $\tilde{T} = T_0 + T_{1\max}$. При понижении температуры от точки \tilde{T} доля областей с $\tilde{\tau} > 0$ увеличивается. Эти области начинают сближаться, а R_{\min} увеличивается. При среднем расстоянии между областями порядка корреляционного радиуса начинается упорядочение областей. В некоторой точке $\tilde{T}_1 < \tilde{T}$ возникает отличный от нуля средний по образцу параметр порядка.

Процесс упорядочения областей весьма грубо можно описать энергией

$$E = -R_{\min}(T) \sum \sigma_i \sigma_j,$$

где R_{\min} определяется формулой (10.4), $\sigma_i = \pm 1$ в зависимости от знака параметра порядка в области. Оценки, проведенные в работе³⁸ методом самосогласованного поля, показывают, что в точке \tilde{T}_1 , в которой $R_{\min}(T)$ становится порядка T_0 , теплоемкость имеет малый по величине «скачок». Главная причина малости «скачка» заключается в том, что теплоемкость

всего образца пропорциональна количеству областей Nl^{-3} , в которых, $\tilde{\tau} > 0$, т. е. в l^{-3} раз меньше теплоемкости идеального образца.

11. Применение модели Изинга к проблеме «замороженных» примесей. Сравнение с экспериментом. В предыдущих разделах этой главы мы рассматривали влияние «замороженных» примесей и неоднородностей на термодинамику фазового перехода методом самосогласованного поля. В этом разделе мы весьма коротко опишем результаты вычислений более точными методами, чем метод самосогласованного поля.

а) В работе ⁴³ автором анализировалось влияние немагнитных примесей на термодинамику фазового перехода в рамках двумерной модели Изинга. Оценки показали, что теплоемкость перестает быть аналитической функцией при температуре, равной температуре Кюри чистого вещества T_0 . Вблизи этой точки при $T > T_0$ и $c \ll 1$ (c — концентрация немагнитных примесей) теплоемкость имеет вид

$$C = C_r + C_s, \quad (11.1)$$

где

$$C_r \sim \ln \{c + (\sqrt{2} + 1) [(T - T_0)/T_0]\},$$

$$C_s = \sum_{r=c-2}^{\infty} x^r (\sqrt{2} + 1)^r \exp(-2r^{2/3} |\ln c|^{1/3}),$$

$x = \text{th}(I/T)$, I — величина обменного интеграла невозмущенной решетки. Из выражения для C_s видно, что точка перехода чистого вещества, определяемой из уравнения $x_c = \text{th}(I/T_0) = \sqrt{2} - 1$, является неаналитической по температуре точкой. Теплоемкость и все ее производные по температуре в этой точке конечны. Точка T_0 является существенно особой точкой. Поведение особой части теплоемкости, описываемое формулой (11.1), качественно совпадает с выражением (8.3), полученным методом самосогласованного поля, так как при $T \rightarrow \tilde{T}$ также имеет место существенно особая точка с похожим поведением теплоемкости и всех ее производных.

Неаналитичности в модели «замороженных» примесей весьма слабые. Если интересоваться только аналитической (гладкой) частью теплоемкости, то можно воспользоваться формулой (8.2) и выражением для теплоемкости идеальной системы $C_{\pm} = A_{\pm} |\tau|^{-\alpha}$. Такие расчеты были проведены в работах ^{44, 45}. Эти расчеты показали, что теплоемкость неоднородных образцов конечна. Максимум теплоемкости уменьшается при увеличении загрязнения образца. Происходит разделение по температуре точки максимума и точки перегиба, которую можно интерпретировать как экспериментально наблюдаемый «скачок».

б) Гриффитсом ⁴⁶ была доказана следующая теорема. В модели Изинга с «замороженными» примесями магнитный момент перестает быть аналитической функцией магнитного поля и температуры при $H = 0$ и температуре \tilde{T} , причем \tilde{T} выше той температуры \tilde{T}_1 , при которой возникает во всем образце отличный от нуля параметр порядка. По оценкам Гриффитса, если примеси немагнитные, то \tilde{T} совпадает с температурой перехода чистого вещества. Эта теорема находится в согласии с изложенными выше результатами. Физический смысл температур \tilde{T} и \tilde{T}_1 в этой теореме тот же, что в разделах 8 и 10.

в) В твердых телах время релаксации примесей порядка суток, в то время как времена эксперимента порядка нескольких часов, поэтому примеси можно считать «замороженными». В ряде работ проводилось

измерение теплоемкости магнетиков на загрязненных образцах. В работе ⁴⁷ Воронелем и др. проводилось измерение теплоемкости образцов Gd с различной чистотой. Из этой работы можно сделать вывод, что в более грязных образцах максимум теплоемкости меньше, а кривая теплоемкости более размыта, что находится в качественном согласии с формулой (8.3) и вычислениями, проделанными в работах ⁴³⁻⁴⁵. Аналогичные результаты получились при измерении теплоемкости образцов Fe₃O₄, проведенном в работе ⁴⁴. На экспериментальных кривых выделяют две характерные точки: точку максимума и точку перегиба, которую экспериментаторы называют «скачком». По мере загрязнения образца температурный интервал между точками максимума и «скачка» увеличивается.

Исходя из вышесказанного, еще раз подчеркнем разницу между влиянием равновесных и «замороженных» примесей: 1) Если примеси равновесные, то в точке максимума производная от теплоемкости по температуре обращается в бесконечность, эта точка является температурой фазового перехода. В модели «замороженных» примесей в точке максимума никаких особенностей может не быть. 2) В этой модели на кривой теплоемкости есть точка перегиба, которую экспериментаторы называют «скачком». В модели равновесных примесей такой точки нет.

На рис. 8 представлена зависимость теплоемкости воздуха (смесь азота и кислорода) от температуры, взятая из работы Воронеля, Шмакова и Горбуновой ¹⁶. Скорость измерения этой кривой была недостаточной для установления равновесия по концентрации примесей. Авторы считают, что в процессе измерения примеси можно было считать «замороженными». На рисунке видно, что точка максимума и точка перегиба находятся при разных температурах.

Выводы. 1) Термодинамические функции системы с неравновесными «замороженными» примесями имеют по крайней мере две неаналитические точки по температуре при равном нулю внешнем поле. Более высокая по температуре точка связана с возникновением неограниченных по размеру областей с устойчивым параметром порядка η . Среднее значение η по всему образцу равно нулю. Вторая точка связана с возникновением отличного от нуля параметра порядка во всем образце.

2) В системах с «замороженными» примесями и неоднородностями появляется точка перегиба на кривой теплоемкости, которую экспериментаторы интерпретируют как «скачок», причем температурный интервал между точками максимума и перегиба увеличивается по мере загрязнения образца.

3) В случае длинноволновых неоднородностей (длина неоднородностей много больше характерного радиуса корреляции) происходит существенное изменение поведения термодинамических величин вблизи точки фазового перехода по сравнению с поведением в идеальном кристалле.

4) Коротковолновые неоднородности (с точностью до малых поправок) не приводят к изменению поведения термодинамических величин по сравнению с соответствующим поведением в идеальном кристалле.

5) Имеется качественное согласие теории с экспериментом.

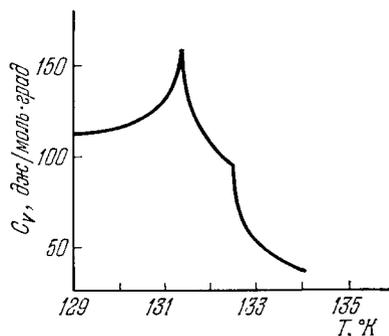


Рис. 8. Теплоемкость смеси в случае «замороженных» примесей — зависимость теплоемкости воздуха от температуры ¹⁶.

Видны две характерные точки — точка максимума и точка перегиба.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из вышесказанного, сделаем краткий обзор результатов, которые могут оказаться полезными при постановке и обработке эксперимента.

1) Прежде всего проанализируем, какие возмущения являются наиболее существенными для различных веществ. В критической точке жидкость — жидкость (фазовый переход типа расслоения) или в критической точке жидкость — пар главными причинами, искажающими переход, являются гравитационный эффект и примеси. Влияние гравитационного эффекта можно устранить, выбирая в качестве объекта исследования систему жидкость — жидкость с близкими по атомному весу компонентами. В таких системах, с одной стороны, сжимаемость мала и плотность с достаточной точностью постоянна по высоте сосуда. С другой стороны, вследствие малой разницы атомных весов компонентов не будет большого перепада концентрации компонентов по высоте. Таким образом, хорошо отчищенная от примесей система жидкость — жидкость должна лучше всего моделировать поведение идеальных систем.

В зависимости от скорости измерения термодинамических величин вблизи критической точки жидкость — пар примеси могут быть либо «замороженными», либо равновесными. Воронель, Шмаков и Горбунова¹⁶, измеряя теплоемкость раствора CO_2 в этане, пришли к выводу, что при скоростях измерения температуры $\sim 10^{-2}$ град/час примеси ведут себя как «замороженные», а при скоростях 10^{-3} град/час успевают приходиться в равновесие.

В твердых телах искажать идеальную картину фазового перехода могут «замороженные» примеси, неоднородности, взаимодействие параметра порядка с фононами и доменная структура. Взаимодействие с фононами достаточно сильно в сегнетоэлектриках, в магнетиках это взаимодействие достаточно слабое и им можно пренебречь. Доменная структура влияет на поведение магнитного момента и восприимчивости, но не влияет на поведение теплоемкости при $H = 0$. Для того чтобы исключить влияние доменной структуры, измерения восприимчивости можно проводить в полях больше поля насыщения, но много меньше обменных полей при данной температуре, а затем экстраполировать результаты измерений на нулевые магнитные поля.

Главной причиной, искажающей поведение термодинамических величин в точке перехода в твердых телах, является неидеальность кристаллов.

2) В реальных экспериментах анализ полученных результатов осложняется тем, что картину фазового перехода искажает сразу несколько причин. Так, в твердых телах возможными возмущениями могут быть одновременно доменная структура, фононы и неоднородности образца. Проанализировать экспериментальные данные в таких условиях достаточно трудно. В качестве теоретических исследований такого рода укажем на работу Коротких и Набутовского⁴⁸. В этой работе рассматривалось одновременно влияние равновесных примесей и фононов. Как было показано в разделе 2, учет взаимодействия параметра порядка с продольной и поперечной частью фононного спектра приводит к появлению фазового перехода I рода, если в несжимаемом кристалле теплоемкость стремится к бесконечности. С другой стороны примеси (см. раздел 1) приводят к тому, что теплоемкость становится конечной. Поэтому если концентрация примесей достаточно высока (теплоемкость в критической точке невелика), то переход I рода за счет фононов не возникает. Для получения количественных критериев сравним температурный интервал размазки фазового перехода примесями $\tau_{\text{п}}$ и фононами $\tau_{\text{ф}}$ (табл. III). Получим,

Таблица III

Интервал «размазки» фазового перехода различными возмущениями

Эффект	Равновесные примеси (раздел 1)	Фононы (раздел 2)	Домены (раздел 3)	Поле тяжести
Интервал «размазки»	$\left[C_0 c \left(\frac{1}{T_0} \frac{\partial T_c}{\partial c} \right)^2 \right]^{1/\alpha}$	$\left[\frac{4\mu K_0 \left(\frac{\partial T_c}{\partial p} \right)^2}{(3K_0 + 4\mu) T} \right]^{1/\alpha}$	$(4\pi r \chi_0)^{1/\nu}, \tau > 0$	$\max(\bar{\rho}^{-1/\beta}, \bar{h}^{-1/(\beta+\nu)})$

что в случае $[\mu K_0 / (K_0 + \mu) T_0] (\partial T_c / \partial p)^2 > C_0 c (dT_c / T_0 dc)^2$ влиянием примесей можно пренебречь, и будет иметь место фазовый переход I рода. В противоположном предельном случае можно пренебречь влиянием фононов.

Если картину фазового перехода искажает несколько причин, то при сравнении температурных интервалов «размазки», приведенных в табл. III, можно установить, какая причина главная. Например, если конкурируют равновесные примеси и гравитационный эффект, то в случае $C_0 c [(1/T_0) dT_c/dc]^2 \ll h^{-\alpha(\beta+\nu)}$ (при $\bar{\rho} = 0$) главное влияние оказывает гравитационный эффект. В противоположном случае главное влияние окажут примеси.

При оценке ошибок эксперимента необходимо учитывать не только ошибки приборов, но и влияние перечисленных выше возмущений. Можно поставить вопрос следующим образом. Пусть установка обеспечивает точность по температуре $\tau \sim 10^{-5}$. Какая концентрация равновесных примесей допустима при изучении поведения чистого вещества, чтобы сохранить эту точность? Воспользовавшись значением τ_n из табл. III, получим $c \lesssim 10^{-1}/C_0 [(1/T_0) dT/dc]^2$.

В заключение автор благодарит М. А. Анисимова, А. Т. Берестова, Е. Е. Городецкого, В. С. Есипова, В. М. Запрудского, С. П. Малышенко, В. Л. Покровского, Е. А. Шаповала, Н. Г. Шмакова за полезные обсуждения.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Просуммируем выражение (1.2) по μ_j . Легко проверить тождество

$$\sum_{(\mu)} \exp [\theta_i (\sigma_i + \sigma_{i'}) \mu_j + \theta \sigma_i \sigma_{i'} \mu_j^2 + g \mu_j^2 + h \mu_j] =$$

$$= 1 + 2 \exp (g + \theta \sigma_i \sigma_{i'}) \operatorname{ch} [\theta_i (\sigma_i + \sigma_{i'}) + h] = A \exp (K \sigma_i \sigma_{i'} + L (\sigma_i + \sigma_{i'})); \quad (\text{П1.1})$$

$$\tilde{A}^2 = (1 + 2e^{g-\theta} \operatorname{ch} h)^2 [1 + 2e^{g+\theta} \operatorname{ch} (2\theta_1 - h)] [1 + 2e^{g+\theta} \operatorname{ch} (2\theta_1 + h)],$$

$$e^{4K} = [1 + 2e^{g+\theta} \operatorname{ch} (2\theta_1 - h)] [1 + 2e^{g+\theta} \operatorname{ch} (2\theta_1 + h)] / (1 + 2e^{g-\theta} \operatorname{ch} h)^2,$$

$$e^{4L} = [1 + 2 \exp (g + \theta) \operatorname{ch} (2\theta_1 + h)] / [1 + 2 \exp (g + \theta) \operatorname{ch} (2\theta_1 - h)].$$

Подставляя (П1.1) в (1.2), получаем

$$\bar{Z} (T, H, g) = A^{Nd} Z (K + \theta_2, h + 2L), \quad (\text{П1.2})$$

где d — размерность пространства, N — число узлов основной системы, $Z (\theta, h)$ — статистическая сумма идеальной системы. Таким образом, мы выразили статистическую сумму \bar{Z} модели ферромагнетика с примесями через статистическую сумму идеального ферромагнетика.

Рассмотрим случай $H = 0$. Из (П1.1) имеем

$$\tilde{A}^2 = (1 + 2e^{g-\theta}) (1 + 2e^{g+\theta} \operatorname{ch} 2\theta_1), \quad e^{2K} = (1 + 2e^{g+\theta} \operatorname{ch} 2\theta_1) / (1 + 2e^{g-\theta}), \quad L = 0. \quad (\text{П1.3})$$

Термодинамический потенциал $\Omega = -\ln \bar{Z}$ имеет вид

$$\Omega = -T \ln \bar{A} + \Omega_0 - T \bar{A}_1 (K + \theta_2 - \theta_0) - \bar{A}_2 T |K + \theta_2 - \theta_0|^{2-\alpha}, \quad (\text{П1.4})$$

где \bar{A}_1 , \bar{A}_2 и Ω_0 — константы, $\theta_0 = (I_2/T_0)$, T_0 — температура перехода чистого вещества; второй и третий члены в (П1.4) получены из разложения регулярной части Ω по параметру $K + \theta_2 - \theta_0$, последний член в (П1.4) — особая часть свободной энергии идеальной системы.

Рассмотрим случай малых концентраций примеси c ($c \ll 1$). Как мы увидим ниже, в этом случае $g \rightarrow -\infty$, $e^g \rightarrow 0$. Ограничиваясь линейными членами по e^g , из (П1.3) получим

$$K = e^{g-\theta} (x-1), \quad x = e^{2\theta} \text{ch}(2\theta_1). \quad (\text{П1.5})$$

Найдем зависимость температуры перехода T_c от химического потенциала g из уравнения

$$K + \theta_2 = (I_2/T_c) + e^{g-\theta} c (x-1) = \theta_0; \quad (\text{П1.6})$$

индекс c обозначает, что в соответствующие величины подставляется критическое значение температуры. Пользуясь малостью e^g , легко решаем уравнение (П1.6):

$$T_c = T_0 \{1 + [e^{g-\theta} c_0 (x_{c0}-1)/\theta_0]\}; \quad (\text{П1.7})$$

в величины, отмеченные индексом c_0 , подставляется температура T_0 .

Выберем на критической кривой произвольную точку g_0 . Вблизи этой точки имеем

$$\theta_2 + K - \theta_0 = -\theta_0 \tau + (\partial K / \partial g)_T \Delta g = -\theta_0 [\tau - (\Delta g / T_0) (dT_c / dg)] = -\theta_0 \tau(g). \quad (\text{П1.8})$$

При выводе формулы (П1.8) мы воспользовались выражениями (П1.5) и (П1.7), $\tau = (T - T_c(g_0)) / T_0$, $\tau(g) = \tau - (1/T_0) (dT_c / dg) \Delta g$, $\Delta g = g - g_0$.

Подставляя (П1.3) и (П1.8) в (П1.4), имеем выражение (1.3) для Ω с точностью для линейных по e^g членов.

2. Подставляя (2.6) в формулу (2.4), получим

$$\begin{aligned} E - U_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta} = N [\mu (\bar{U}_{\alpha\beta} - (1/3) \delta_{\alpha\beta} \bar{U}_{\gamma\gamma})^2 + (K_0/2) \bar{U}_{\alpha\alpha}^2 - \sigma_{\alpha\alpha} \bar{U}_{\alpha\beta}] + \\ + (1/N) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \{(\mu/2) (k^2 |U_{\alpha}(\mathbf{k})|^2 - |k_{\alpha} U_{\alpha}(\mathbf{k})|^2) + [(K_0/2) + (2/3) \mu] |k_{\alpha} U_{\alpha}(\mathbf{k})|^2\} - \\ - \sum_i [\bar{a} + q \bar{U}_{\alpha\alpha} + (iq/N) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} k_{\alpha} U_{\alpha}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}] \eta_i^2 + (b/2) \sum_i \eta_i^4 + \sum_{ij} V_{ij} (\eta_i - \eta_j)^2. \end{aligned} \quad (\text{П2.1})$$

Подставляя это выражение в (2.5) и производя интегрирование по сдвиговой части $\bar{U}_{\alpha\beta}$ и $U_{\alpha}(\mathbf{k})$, получим

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_r - N/2\mu (\sigma_{\alpha\beta} + p \delta_{\alpha\beta})^2 - T \ln \int \exp \left\{ -1/\bar{T} \left[N ((K_0/2) \bar{U}_{\alpha\alpha}^2 + p \bar{U}_{\alpha\alpha}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{ij} V_{ij} (\eta_i - \eta_j)^2 - \sum_i (\bar{a} + q \bar{U}_{\alpha\alpha}) \eta_i^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{b}{2} \sum_i \eta_i^4 - \frac{q^2}{4N [(K_0/2) + (2\mu/3)]} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \eta_i^2 \eta_j^2 \right] \right\} d\bar{U}_{\alpha\alpha} d\eta_i; \end{aligned} \quad (\text{П2.2})$$

здесь Φ_r — аналитическая функция температуры, $p = -\sigma_{\alpha\alpha}/3$ — давление. Второй член в (П2.2) также не имеет особенностей и ниже будет включен в Φ_r . Последний член в формуле (П2.2) примет тот же вид, что и предпоследний, если к нему добавить выражение

$$-q^2/4N [(K_0/2) + (2\mu/3)] \left(\sum_i \eta_i^2 \right)^3.$$

Для этого сделаем в интеграле по $\bar{U}_{\alpha\alpha}$ замену

$$\bar{U}_{\alpha\alpha} = \frac{v}{K_0} \left(\frac{3K_0 + 4\mu}{4\mu} \right)^{1/2} + \frac{q}{NK_0} \left[1 - \left(\frac{4\mu}{3K_0 + 4\mu} \right)^{1/2} \right] \sum_i \eta_i^2 - \frac{p}{K_0}, \quad (\text{П2.3})$$

после чего выражение (П2.3) примет вид

$$\Phi = \Phi_r - \frac{Np^2}{2K_0} - T \ln \int \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[\frac{N}{2} \frac{3K_0 + 4\mu}{4\mu K_0} v^2 - \sum_i \left(\bar{a} + q \frac{v-p}{K_0} \right) \eta_i^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \left(b - \frac{3q^2}{3K_0 + 4\mu} \right) \sum_i \eta_i^2 + \sum_{i,j} V_{ij} (\eta_i - \eta_j)^2 \right] \right\} dv d\eta_i. \quad (\text{П2.4})$$

Интеграл по η_i отличается от соответствующего интеграла невозмущенной задачи переопределением констант \bar{a} и b . Выполняя интегрирование по v методом перевала, из (П2.4) получим выражение для Φ :

$$\Phi = \Phi_r - N \left(\frac{p^2}{2K_0} - \frac{3K_0 + 4\mu}{8\mu K_0} v^2 \right) + \Phi_0 \left(\bar{a} + q \frac{v-p}{K_0}, b - \frac{q^2}{K_0 + \frac{4}{3}\mu} \right), \frac{\partial \Phi}{\partial v} = 0. \quad (\text{П2.5})$$

Особая часть термодинамического потенциала Φ_0 определяется формулой (2.3), причем T_0 зависит от v через переменную $\bar{a} + [q(v-p)/K_0]$. Вводя вместо v новый параметр

$$\tau(v) = \tau_0 - (q/T_0 K_0) (\partial T_c / \partial \bar{a})(v-p),$$

перепишем уравнение (П2.5) в виде (2.7). Величина $Np^2/2K_0$ включена в Φ_r .

3. Для вычисления Z применим технику, использованную Берлином и Кацем⁴⁹:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{(\sigma)} \delta \left(\mu_B \sum \sigma_i - M \right) \exp \left(-\frac{E_0}{T} + \frac{HM}{T} - \frac{\bar{\alpha}}{2NT} M^2 \right) dM = \\ = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{(\sigma)} \exp \left(-\frac{E_0}{T} + \frac{H}{T} M - \frac{\bar{\alpha} M^2}{2NT} \right) dM \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{1}{T} \exp \left[\frac{\bar{H}}{T} \left(\mu_B \sum \sigma_i - M \right) \right] d\bar{H} = \\ = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{1}{T} \left(HM - \frac{\bar{\alpha} M^2}{2N} \right) \right] dM \times \\ \times \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{1}{T} \exp \left(-\frac{\bar{H}M}{T} \right) \sum_{\sigma} \exp \left[\frac{1}{T} \left(-E_0 + \bar{H} \mu_B \sum \sigma_i \right) \right] d\bar{H}.$$

Выполняя интегрирование по всем значениям полного магнитного момента M , получим

$$Z = (1/2\pi i T) (2NT/\pi \bar{\alpha})^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \{ (N/T) [-\Phi_0 + (1/2\bar{\alpha})(H - \bar{H})^2] \} d\bar{H},$$

где $\Phi_0(T, \bar{H})$ — термодинамический потенциал идеальной системы (приходящийся на одну частицу без учета размагничивающего фактора). Интегрирование по \bar{H} выполним методом перевала. Уравнение для седловой точки \bar{H}_s имеет вид (3.4).

4. Оценим корреляторы, входящие в (5.6), методом теории подобия⁴. Преобразования Кадацова от микроскопических величин к ячеечным (с размером ячейки \bar{L}) имеют вид

$$R \rightarrow R/\bar{L}, \quad \tau_0 \rightarrow \tau_0 \bar{L}^{\nu_0}, \quad E_1 \rightarrow \bar{E}_1 \bar{L}^{-a},$$

где R — расстояние между спинами, $\tau_0 = (T - T_0)/T_0$, T_0 — критическая точка невозмущенной системы, ν_0 и a — критические индексы в невозмущенной системе; константа a зависит от числа спинов и правил суммирования в E_1 .

Для оценок можно считать, что все расстояния между спинами в корреляторе одного порядка $R \sim r_{0c}$. Тогда

$$Q_p(R, \tau_0) = Q(j_1 \dots j_p) \sim \langle E_{j_1} \dots E_{j_p} \rangle = \bar{L}^{-pa} \langle \bar{E}_{j_1} \dots \bar{E}_{j_p} \rangle = \bar{L}^{-pa} Q_p(R/\bar{L}, \tau_0 \bar{L}^{\nu_0}).$$

Общим решением, удовлетворяющим этому уравнению, является

$$Q_p(R, \tau_0) = \tau_0^{pa/y_0} Q_p(R \tau_0^{1/y_0}).$$

В предельном случае $R \tau_0^{1/y_0} \ll 1$ (или $R \ll r_{0c}$) имеем

$$Q_p(R, \tau_0) \sim R^{-pa}. \quad (\text{П4.1})$$

Воспользовавшись формулой (П4.1), получим размерную оценку (5.7) для Γ_p .

5. Переходя от координатного представления к представлению Фурье по формулам

$$\eta_1(\mathbf{r}) = \int \eta_1(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad \eta_1(\mathbf{k}) = \int \eta_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\text{П5.1})$$

получим решение уравнения (9.5б)

$$\eta_1(k) = \hat{\alpha} T_1(k) \eta_0 / \hat{\gamma} (\hat{\lambda}^2 + k^2), \quad (\text{П5.2})$$

где

$$\hat{\lambda}^2 = [\hat{\alpha} (T - T_0) + 6\hat{\beta}\eta_0^2] / \hat{\gamma}.$$

Как мы увидим ниже, в области температур $T - T_0 \sim T_1$, $\eta^2 \sim T_0 - T$, а в непосредственной близости к точке Кюри неоднородной системы в выражении для $\hat{\lambda}^2$ можно пренебречь η_0^2 по сравнению с $T - T_0$, поэтому во всей области температур

$$\hat{\lambda}^2 \sim \hat{\alpha} (T - T_0) / \hat{\gamma} \ll r_c^{-2} (T_1). \quad (\text{П5.3})$$

Если ввести корреляционную функцию температур по формуле

$$G(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \overline{T_1(\mathbf{r}_1) T_1(\mathbf{r}_2)}, \quad G(\mathbf{k}) = T_1(\mathbf{k}) T_1(-\mathbf{k}) = T_1^2(\mathbf{k}) \quad (\text{П5.4})$$

(при получении последнего равенства в (П5.4) мы воспользовались соотношением $T_1(\mathbf{k}) = T_1(-\mathbf{k})$, вытекающим из условия действительности $T_1(\mathbf{r})$), можно переписать выражение $\overline{T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r})}$, входящее в формулу (9.5а), следующим образом:

$$\begin{aligned} \overline{T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r})} &= [\hat{\alpha} \eta_0 / (2\pi)^3 \hat{\gamma}] \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{k} [T_1(\mathbf{r}) T_1(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} / (\hat{\lambda}^2 + k^2)] = \\ &= [\hat{\alpha} \eta_0 / (2\pi)^3 \hat{\gamma}] \int [G(\mathbf{k}) / (\hat{\lambda}^2 + k^2)] d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (\text{П5.5})$$

Воспользовавшись соотношением (П5.5), перепишем уравнение (9.5а):

$$\hat{\alpha} (T - T_0) \eta_0 - [\hat{\alpha}^2 \eta_0 / (2\pi)^3 \hat{\gamma}] \int [G(|\mathbf{k}|) / (\hat{\lambda}^2 + k^2)] d\mathbf{k} + 2\hat{\beta}\eta_0^2 = 0. \quad (\text{П5.6})$$

Для дальнейшего удобно преобразовать интеграл, входящий во второй член этого уравнения, следующим образом:

$$\int d\mathbf{k} G(|\mathbf{k}|) / (\hat{\lambda}^2 + k^2) = 4\pi \left\{ \int_0^\infty G(k) dk - \hat{\lambda}^2 \int_0^\infty [G(k) / (\hat{\lambda}^2 + k^2)] dk \right\}.$$

Во втором члене правой части характерная область интегрирования по k , согласно (П5.3), порядка $k \sim \hat{\lambda} \ll r_c^{-1} (T_1) \ll l^{-1}$, в то время как характерная область изменения $G(k)$ порядка l^{-1} , поэтому

$$\begin{aligned} \int [G(|\mathbf{k}|) / (\hat{\lambda}^2 + k^2)] d\mathbf{k} &= 4\pi \left[\int_0^\infty G(k) dk - \hat{\lambda}^2 G(0) \int_0^\infty (\hat{\lambda}^2 + k^2)^{-1} dk \right] = \\ &= 4\pi \left[\int_0^\infty G(k) dk - (\pi/2) \hat{\lambda} G(0) \right]. \end{aligned}$$

С учетом последнего соотношения уравнение (П5.6) в упорядоченной фазе имеет вид

$$\hat{\alpha} (T - T_0) - (\hat{\alpha}^2 / 2\pi^2 \hat{\gamma}) \left[\int_0^\infty G(k) dk - (\pi/2) \hat{\lambda} G(0) \right] + 2\hat{\beta}\eta_0^2 = 0. \quad (\text{П5.7})$$

Полагая в последнем уравнении $\eta_0 = 0$, найдем критическую точку T_c :

$$\Delta T = (\hat{\alpha}/2\pi^2\hat{\gamma}) \int_0^\infty G(k) dk - (G(0)/4 \cdot 2^{1/2}\pi^2) (\hat{\alpha}^2/\hat{\gamma}^2) \left(\int_0^\infty G(k) dk \right)^{1/2}, \quad (\text{П5.8})$$

где $\Delta T = T_c - T_0$.

При использовании оценки

$$\int_0^\infty G(k) dk \sim G(0) l^{-1}, \quad G(0) = \int G(r) dr \sim T_1^2 l^3$$

легко показать, что второй член в (П5.8) много меньше первого по параметру δ^{-1} .

Рассмотрим уравнение (П5.7). В этом уравнении $\hat{\lambda} G(0) \ll \int G(k) dk$. Решение будем искать в виде $\eta_0^2 = \eta_{00}^2 + \eta_{01}^2$, где $\eta_{01} \ll \eta_{00}$. В нулевом приближении уравнение (П5.7) имеет вид

$$\hat{\alpha} (T - T_{c0}) + 2\hat{\beta}\eta_{00}^2 = 0,$$

откуда

$$\eta_{00}^2 = (\hat{\alpha}/2\hat{\beta}) (T_{c0} - T), \quad T_{c0} = T_0 + (\hat{\alpha}/2\pi^2\hat{\gamma}) \int_0^\infty G(k) dk.$$

В первом приближении

$$\eta_{01}^2 = -(\hat{\alpha}^2/8\pi\hat{\beta}\hat{\gamma}) G(0) \hat{\lambda} (\eta_{00}^2) = -(\hat{\alpha}^{5/2}/8\pi\hat{\gamma}^{3/2}\hat{\beta}) G(0) (3T_{c0} - T_0 - 2T)^{1/2}.$$

Оценим теперь член $\hat{\alpha} (T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r}) - \overline{T_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r})})$ в уравнении (9.4), отброшенный ранее. Фурье-компонента (при $\mathbf{k} \neq 0$) этого члена имеет вид

$$(\hat{\alpha}\eta_0/\hat{\gamma}) \int \{T_1(-\mathbf{k}) T_1(\mathbf{K} + \mathbf{k}) / [\hat{\lambda}^2 + (\mathbf{K} + \mathbf{k})^2]\} d\mathbf{k} / (2\pi)^3,$$

и поправка η_{11} за счет этого члена, вычисленная из уравнения (9.4) по теории возмущений, равна

$$\eta_{11}(\mathbf{K}) = [\hat{\alpha}^2\eta_0/\hat{\gamma} (\hat{\lambda}^2 + K^2)] \int \{T_1(\mathbf{k}) T_1(\mathbf{K} - \mathbf{k}) / [\hat{\lambda}^2 + (\mathbf{K} - \mathbf{k})^2]\} d\mathbf{k} / (2\pi)^3.$$

Характерная область интегрирования по $k \sim l^{-1}$. Воспользовавшись выражением (П5.2) для η_1 и оценкой $T_1(\mathbf{K}) \sim T_1 l^3$, получим

$$\eta_{11}(\mathbf{K})/\eta_1(\mathbf{K}) \sim [\hat{\alpha}/\hat{\gamma} T_1(\mathbf{K})] \int \{T_1(\mathbf{k}) T_1(\mathbf{K} - \mathbf{k}) / [\hat{\lambda}^2 + (\mathbf{K} - \mathbf{k})^2]\} d\mathbf{k} < < (\hat{\alpha}/\hat{\gamma}) / T_1 l^2 \sim l^2/r_c^2 (T_1) \ll 1.$$

Таким образом, отброшенные члены действительно приводят к малым поправкам.

ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений,
п. Менделеево (Московская обл.)

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

I — обменный интеграл,
 $\sigma_i = \pm 1$ — спиновая переменная,
 i — номер узла.

Индексы

0 — снизу буквы обозначает, что эта буква относится к невозмущенной системе,
 s, r — снизу буквы означает соответственно сингулярную и регулярную часть соответствующих величин,
 c — показывает значение соответствующей величины в критической точке.

Термодинамические величины

- T — температура,
 $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$ — безразмерная температура,
 P — давление,
 V — объем,
 ρ — плотность,
 $\bar{\rho} = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}$ — безразмерная плотность,
 N — число частиц в системе и число узлов в решетке,
 c — концентрация примесей,
 H — внешнее магнитное поле,
 h — безразмерное магнитное поле,
 Z — статистическая сумма при постоянном числе частиц,
 \bar{Z} — статистическая сумма при фиксированном химическом потенциале,
 E — энергия,
 S — энтропия,
 $\Phi = E - TS + PV$ — термодинамический потенциал,
 $\Omega = -PV$ — термодинамический потенциал,
 g — химический потенциал ($g = g/T$),
 η — параметр порядка,
 C — теплоемкость,
 m — магнитный момент,
 χ — восприимчивость,
 r_c — радиус корреляции.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944).
2. B. Widom, J. Chem. Phys. 43, 3892 (1965).
3. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, ЖЭТФ 50, 439 (1966).
4. L. P. Kadanoff, Physics 2, 263 (1966).
5. В. Л. Покровский, УФН 94, 127 (1968).
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
7. M. E. Fisher, Phys. Rev. 176, 257 (1968).
8. М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Е. Е. Городецкий, ЖЭТФ 60, 1117 (1971).
9. I. Syozi, Progr. Theor. Phys. 34, 189 (1965).
10. А. А. Лушников, ЖЭТФ 56, 215 (1968).
11. Е. А. Шаповал, Письма ЖЭТФ 8, 36 (1968).
12. J. W. Essam, H. Garellick, Proc. Phys. Soc. (L.) 92, 136 (1967).
13. W. F. Saam, Phys. Rev. A2, 1461 (1971).
14. F. Gasparini, M. R. Moldover, Phys. Rev. Lett. 23, 14 (1969).
15. М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Т. М. Оводова, ЖЭТФ 61, 1092 (1971).
16. А. В. Воронель, Н. Г. Шмаков, В. Г. Горбунова, ДАН СССР 204, 1377 (1972).
17. O. K. Rice, J. Chem. Phys. 22, 1535 (1954).
18. А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 56, 1664 (1969).
19. G. A. Backer, Jr., J. W. Essam, Phys. Rev. Lett. 24, 447 (1970).
20. L. A. Coplan, M. Dresden, *ibid.* 25, 789 (1970).
21. L. Gunter, D. J. Bergman, Y. Imry, *ibid.* 27, 558 (1971).
22. В. С. Есинов, В. М. Запрудский, М. А. Микulinский, ФТТ 14, 13 (1972).
23. K. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan 28, 259 (1970).
24. Г. М. Дробкин, Е. И. Забидаров, Я. А. Касман, А. И. Окорков, Письма ЖЭТФ 11, 7 (1970).
25. Л. А. Боярский, М. А. Стариков, ФТТ 10, 1442 (1968).
26. Р. Бозорт, Ферромагнетизм, М., ИЛ, 1956, гл. XIX.
27. М. Ш. Гитерман, С. А. Малышенко, ЖЭТФ 53, 2077 (1967).
28. А. Т. Берестов, М. Ш. Гитерман, С. П. Малышенко, ЖЭТФ 56, 642 (1969).
29. А. Д. Алехин, Н. П. Крупский, Письма ЖЭТФ 14, 581 (1971).
30. H. H. Schmidt, J. Chem. Phys. 54, 3610 (1971).

31. M. Visentini-Missoni, J. M. H. L. Sengers, M. S. Green, *Phys. Rev Lett.* **22**, 389 (1969)
32. А. Т. Берестов, С. П. Малышенко, *ЖЭТФ* **58**, 2090 (1970)
33. R. Abe, *Progr Theor Phys* **44**, 339 (1970)
34. М. А. Микулинский, *ЖЭТФ* **60**, 1445 (1971)
35. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, М., Физматгиз, 1962
36. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, Ю. Н. Овчинников, *ЖЭТФ* **49**, 1180 (1965)
37. В. М. Запрудский, М. А. Микулинский, *ЖЭТФ* **62**, 2333 (1972)
38. М. А. Микулинский, *ЖЭТФ* **55**, 2376 (1968)
39. В. Л. Гинзбург, *УФН* **77**, 622 (1962).
40. А. П. Леванюк, *ФТТ* **5**, 1776 (1963)
41. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, *ЖЭТФ* **51**, 361 (1966).
42. В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **20**, 1064 (1958).
43. М. А. Микулинский, *ЖЭТФ* **53**, 1071 (1967)
44. Б. Я. Сухаревский, А. В. Алапина, Ю. А. Душечкин, Т. Н. Харченко, И. С. Цветкин, *ЖЭТФ* **58**, 1532 (1970).
45. М. А. Микулинский, З. М. Френкель, *ФТТ* **13**, 1438 (1971).
46. R. V. Griffiths, *Phys Rev Lett* **23**, 17 (1969).
47. А. В. Воронель, С. Р. Гарбер, А. А. Симкина, А. И. Чаркина, *ЖЭТФ* **55**, 2017 (1968)
48. А. М. Коротких, В. М. Набутовский, *Письма ЖЭТФ* **13**, 208 (1971).
49. T. H. Berlin, M. Kas, *Phys Rev* **86**, 821 (1952)