ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

М.Ю. Смирнов[1], В.С. Зияутдинов[2], М.Э. Земцова[3], К.А. Богоносов[4]

[1-3]*Московский государственный университет технологии и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ) Липецкий казачий институт технологии и управления (филиал)*

[4]*Московский государственный университет технологии и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ);*
E-mail: m_u_smirnov@mail.ru

Поступила 13.10.2022

Рассмотрены общие подходы к проблеме описания конкуренции и сосуществования различных фаз конденсированного состояния материи на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау. Показано, что многокомпонентный параметр порядка приводит к более сложной картине фазовых переходов и возникновению областей на фазовой диаграмме, в которых различные пространственно-упорядоченные состояния могут конкурировать или сосуществовать. Границы применимости рассмотренного подхода — близость к границе фазового перехода, область, в которой достаточно первых двух слагаемых в разложении свободной энергии по степеням параметра порядка.
Ключевые слова: фазовый переход второго рода, параметр порядка, феноменологический подход, конкуренция и сосуществование фаз.

УДК 537.312.62
DOI: 10/31145/2224-8412-2022-22-2-5-13

Введение

Часто при теоретическом рассмотрении поведения твердого тела требуется рассмотреть раздельное или одновременное сосуществование различных состояний (или фаз). Детальное рассмотрение на микроскопическом уровне бывает достаточно сложным, в силу отсутствия методов решения и анализа возникающих нелинейных уравнений. При экспериментальном подходе к проблеме приходится иметь дело с величинами, лишь косвенно связанными с конкретным микроскопическим механизмом и характеризующими поведение макроскопическими величинами. Поэтому чрезвычайно плодотворным оказывается феноменологический подход, развитый в 1950 году В.Л. Гинзбургом и Л.Д. Ландау, основанный на общей термодинамической теории Ландау фазовых переходов второго рода [1].

В данной статье рассмотрен феноменологический подход к проблеме рассмотрения фазовых переходов второго рода с сосуществованием и конкуренцией различных фаз.

Методы и принципы исследования

Рассмотрим основы теории фазовых переходов второго рода Ландау, которая построена на разложении свободной энергии по степеням параметра порядка вблизи точки фазового перехода, где параметр порядка мал. Область применимости теории ограничена близостью к критической температуре фазового перехода $T_C - T \ll T_C$.

Разложение плотности свободной энергии по степеням параметра порядка, в соответствии с теорией фазовых переходов второго рода, можно записать в виде [1, 2]:

$$F_1 = F_0 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4, \tag{1}$$

где F_1 — свободная энергия тела при низких температурах в отсутствие внешнего магнитного поля, F_0 — свободная энергия тела в нормальном состоянии при $T > T_C$, α и β — некоторые феноменологические коэффициенты разложения, характеризующие материал. Эти феноменологические параметры выражаются через наблюдаемые макроскопические величины.

Определим такое значение параметра порядка, при котором свободная энергия достигает минимума:

$$\frac{dF_{s0}}{d|\Psi|^2} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad |\Psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

Поскольку при $T = T_C$ параметр порядка должен обращаться в нуль, а при $T < T_C$ отличен от нуля, то также коэффициент $\alpha = 0$ при $T = T_C$ и $\alpha < 0$ при $T < T_C$. В первом порядке по $(T_C - T)$ можно записать $\alpha = \widetilde{\alpha}(T - T_C)$, где $\widetilde{\alpha}$ не зависит от близости к T_C. Коэффициент β можно считать положительным и от температуры не зависящим. Это приведет к минимуму функционала при $T < T_C$ и отличному от нуля параметру порядка Ψ. С другой стороны, при $T > T_C$ минимум будет достигнут при нулевом значении параметра порядка, что соответствует нормальному состоянию образца.

В общем случае неоднородного тела во внешнем магнитном поле необходимо исследовать разложение свободной энергии Гиббса по степеням Ψ:

$$G_{sH} = G_n + \int \left[\alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m}\left| -i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\Psi \right|^2 + \frac{(\mathrm{rot}\,\mathbf{A})^2}{8\pi} - \frac{\mathrm{rot}\,\mathbf{A}\cdot\mathbf{H}}{4\pi} \right] dV,$$

где интегрирование ведется по всему объему, $\mathbf{H}$ — напряженность внешнего магнитного поля, предпоследнее слагаемое определяет плотность магнитной энергии, здесь $\mathrm{rot}\,\mathbf{A}(\mathbf{r})$ задает напряженность магнитного поля в данной точке тела, слагаемое с градиентным членом представляет собой плотность кинетической энергии электронов, m — масса свободного электрона. Найдем такие уравнения относительно $\Psi(\mathbf{r})$ и $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, которые давали бы минимальное значение свободной энергии. Для этого необходимо решить вариационные задачи: $\delta_{\Psi^*} G_{sH} = 0$, $\delta_{\Psi} G_{sH} = 0$, $\delta_{\mathbf{A}} G_{sH} = 0$.

Первая из указанных вариаций приводит к хорошо известному из теории сверхпроводимости первому уравнению Гинзбурга-Ландау и соответствующему граничному условию [2]:

$$\begin{gathered} \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{4m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A} \right)^2 \Psi = 0, \\ \left(i\hbar\nabla + \frac{2e}{c}\mathbf{A}\Psi \right)\mathbf{n} = 0. \end{gathered} \tag{2}$$

Здесь $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к поверхности сверхпроводника. Вариация по Ψ приводит к комплексно сопряженному уравнению. Получим уравнение относительно векторного потенциала $\mathbf{A}$, для этого необходимо решить последнюю из указанных вариационных задач:

$$\mathbf{j}_s = -\frac{i\hbar e}{2m}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^* \right) - \frac{2e^2}{mc}\mathbf{A}|\Psi|^2, \tag{3}$$

Что представляет собой второе уравнение теории Гинзбурга-Ландау [2].

Основные результаты

Приведенные в предыдущем пункте выкладки хорошо описывают переход между двумя фазами. В случае конкуренции или сосуществования большего количества фаз структура функционала (1), являющегося основой феноменологического описания, должна отличаться от рассмотренной ранее. В том числе, должен отличаться и вид самого параметра порядка. Стоит отметить, что структура параметра порядка может быть получена при исследовании микроскопической теории явления, как это сделано Л.П.Горьковым (1959) для функционала Гинзбурга-Ландау в схеме среднего поля Бардина, Купера и Шриффера при спаривающем притяжении (чему соответствует однокомпонентный комплексный параметр порядка). Метод описан в [3].

В общем случае параметр порядка может быть задан в виде:

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{k}) = \sum_s \Psi_s(\mathbf{R})\, \varphi_s(\mathbf{R},\mathbf{k}).$$

Здесь $\Psi_s(\mathbf{R})$ — коэффициенты разложения параметра порядка по полной ортонормированной системе функций $\varphi_s(\mathbf{R},\mathbf{k})$ получаемой из микроскопического описания состояния тела. Зависимость коэффициентов разложения от $\mathbf{R}$ позволяет описывать неоднородности строения материала.

Пусть состояние твердого вещества описывается двухкомпонентным параметром порядка, как, например, это получено в [4]. Разложение плотности свободной энергии по степеням параметра порядка в таком случае представляется в виде $f = f_0 + f_g + f_m$ [5], где

$$f_0 = \sum_{ss'} A_{ss'}\Psi_s^*\Psi_{s'} + \frac{1}{2}\sum_{ss'tt'} B_{ss'tt'}\Psi_s^*\Psi_{s'}^*\Psi_t\Psi_{t'},$$

представляет собой разложение плотности свободной энергии по второй и четвертой степени параметра порядка. Здесь матрицы $A_{ss'}$ и $B_{ss'tt'}$ определяются либо из микроскопического описания, либо выражаются из макроскопических наблюдаемых величин. Элементы матрицы $A_{ss'}$, как и в случае исследования функционала (1), должны зависеть от температуры образца. Градиентный вклад:

$$f_g = \frac{\hbar^2}{4m}\sum_{ss'}\left[\hat{D}\Psi_s\right]^\dagger M_{ss'}\left[\hat{D}\Psi_{s'}\right],$$

где элементы матрицы $M_{ss'}$ также определяются микроскопической теорией или выражаются из макроскопических наблюдаемых величин. Оператор $\hat{D} = -i\nabla - \frac{2e}{\hbar c}\mathbf{A}$. Данный вклад учитывает не только внешнее магнитное поле, но и внутреннее. И, наконец, плотность энергии магнитного поля:

$$f_m = \frac{z_0}{8\pi}(\mathrm{rot}\,\mathbf{A})^2.$$

Производя вариацию функционала получим систему двух уравнений (в случае двухкомпонентного параметра порядка) вида

$$\sum_{s'} A_{ss'}\Psi_{s'} + \sum_{s'tt'} B_{ss'tt'}\Psi_{s'}^*\Psi_t\Psi_{t'} + \sum_{s'} M_{ss'}\left(-i\nabla - \frac{2e}{\hbar c}\mathbf{A}\right)^2 \Psi_{s'} = 0$$

и граничные условия

$$\sum_{s'} M_{ss'}\left(i\nabla + \frac{2e}{\hbar c}\mathbf{A}\right)^2 \Psi_{s'}\mathbf{n} = 0.$$

Полученная система уравнений может приводить к нескольким нетривиальным решениям, которые могут отличаться, например, относительной фазой компонент параметра порядка. Эти минимумы полностью определяются соотношением между элементами матриц $A_{ss'}$, $B_{ss'tt'}$ и $M_{ss'}$, как, например, рассмотрено в [6].

С другой стороны, возникновение одного из упорядоченных состояний можно описать обычным разложением свободной энергии по четным степеням данного параметра порядка: $f = a_1\psi^2 + \frac{1}{2}b_1\psi^4$. Другое упорядоченное состояние может быть описано аналогично $f = a_2\alpha^2 + \frac{1}{2}b_2\alpha^4$. Здесь коэффициенты a_i определяют температуру перехода из основного состояния в упорядоченное, аналогично коэффициенту α в (1). Конкуренция двух упорядоченных состояний приводит к ненулевому значению градиентного вклада, что приводит к появлению дополнительного слагаемого $b_{12}\psi^2\alpha^2$. Таким образом, функционал, описывающий сосуществование и конкуренцию двух упорядоченных состояний можно описать в виде:

$$f = a_1\psi^2 + a_2\alpha^2 + \frac{1}{2}b_1\psi^4 + \frac{1}{2}b_2\alpha^4 + b_{12}\psi^2\alpha^2. \tag{3}$$

Коэффициенты a_1 и a_2 можно записать в виде:

$$a_1 = -a'\,\tau',\ a_2 = -a''\,\tau'',\ \tau' = \frac{T_1 - T}{T_1},\ \tau'' = \frac{T_2 - T}{T_2}.$$

Здесь T_1 и T_2 — температуры переходов в соответствующие упорядоченные состояния, ниже которых могут быть отличны от нуля параметры порядка ψ и α.

Приведенное выше разложение имеет смысл лишь в окрестности малой области фазовой диаграммы, где линии графиков и либо пересекаются, либо проходят близко друг к другу.

В более общем случае многокомпонетного параметра порядка можно говорить о формулах, аналогичных (3), которые задают появление различных видов упорядоченного состояния и их сосуществование и конкуренцию.

Обсуждение

Рассмотрим, к чему может приводить функционал с двухкомпонентным параметром порядка, аналогичный (3). Для этого исследуем его на наличие минимумов и проследим изменение топологии изолиний свободной энергии. На рис. 1 показаны изолинии свободной энергии (3) $f(\psi, \alpha) = const$.

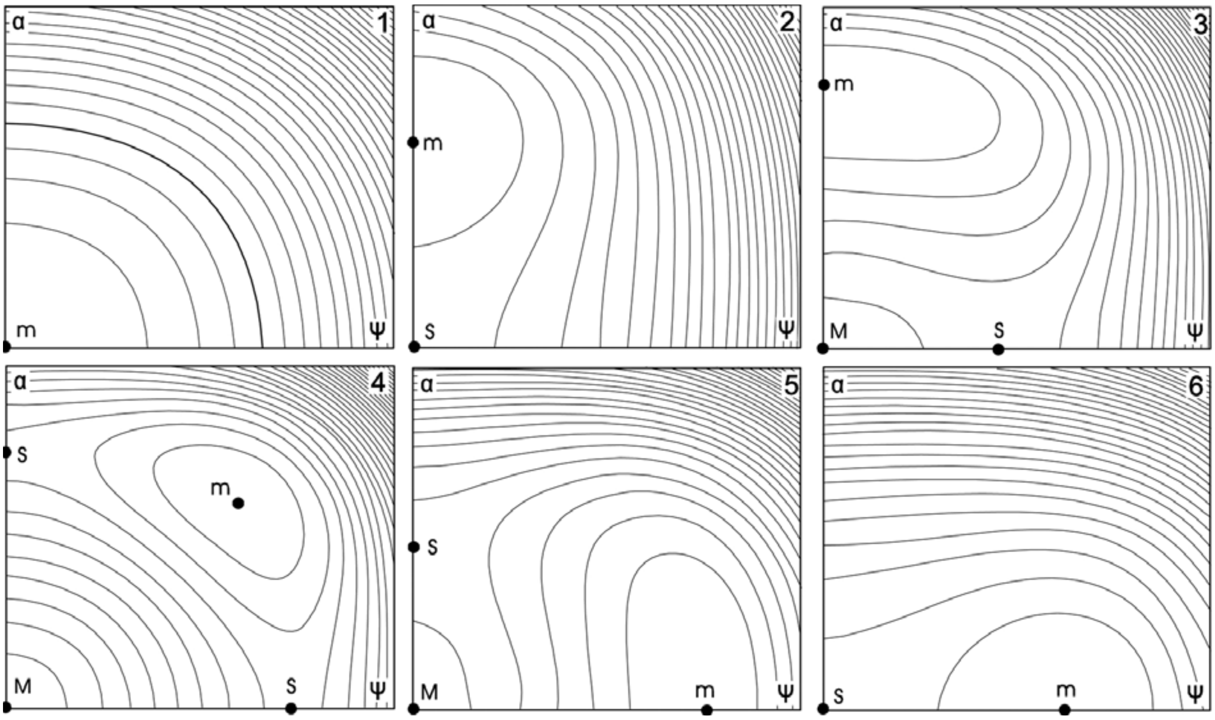

Рис. 1. Топология изолиний свободной энергии в координатах ψ (горизонтальная ось) и α (вертикальная ось) показывающие возможные состояния на фазовой диаграмме:
1 — нормальная фаза; 2 — α-фаза; 3 — α-фаза с флуктуациями -фазы;
4 — сосуществование α и Ψ фаз; 5 — Ψ-фаза с флуктуациями α-фазы;
6 — Ψ-фаза. Жирными точками показаны
максимумы — M, минимумы — m и седла свободной энергии — S.

В нормальной фазе при $T > T_1$ и $T > T_2$, свободная энергия имеет минимум при $\psi = 0$, $\alpha = 0$ (рис. 1, вставка 1, рис. 2, область 2с1' отмеченная символом N), который при переходе в область с $T < T_2$ и $T > T_1$ в -фазу смещается по оси α в точку $\psi = 0, \alpha = \sqrt{\left(-\frac{a_2}{b_2}\right)}$ (рис. 1 вставка 2, рис. 2 область 2с1, отмеченная цифрой 1). Этот минимум, однако, является единственной особой точкой свободной энергии не во всей области существования -фазы, а лишь в ее верхней части. При переходе через линию $T < T_1$ к минимуму, определяющему термодинамически устойчивое -состояние, добавляется седловая точка при $\psi = -a_1/b_1$, $\alpha = 0$, в которой свободная энергия имеет минимум по переменной ψ при $\alpha = 0$ (рис. 1 вставка 3, рис. 2 заштрихованная область 1с3).

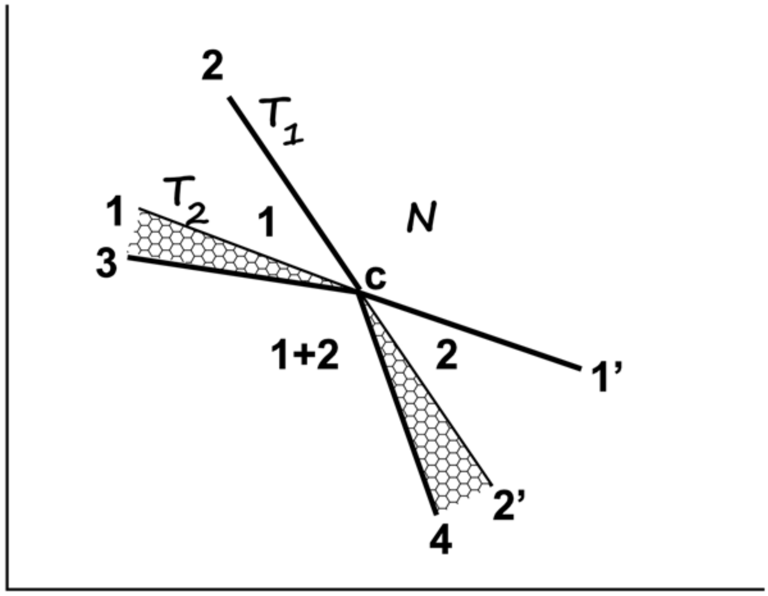

Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы состояния твердого тела в окрестности линий перехода. Здесь линия $2-2'$ и $1-1'$ определяют границы возможного возникновения упорядоченного состояния, отмечены фазы: N — нормальное состояние без упорядочения, 1 – α-фаза, 2 – ψ-фаза, $1+2$ — сосуществование α и Ψ фазы. Заштрихованные области соответствуют развитым флуктуациям одной фазы при наличии другой. Жирными линиями показаны линии фазовых переходов.

С другой стороны, при переходе из нормального состояния в область с $T > T_2$ и $T < T_1$ в -фазу, минимум смещается по оси ψ в точку $\alpha = 0$, $\psi = \sqrt{\left(-\frac{a_1}{b_1}\right)}$ (рис. 1 вставка 6, рис. 2 область , отмеченная цифрой). Этот минимум также дополняется седловой точкой с координатами $\alpha = \sqrt{\left(-\frac{a_2}{b_2}\right)}$ и $\psi = 0$ ри переходе через линию $T < T_2$ (рис. 1 вставка 5, заштрихованная область $2'c4$ на рис. 2). Наконец, на фазовой диаграмме можно обнаружить область в которой будут сосуществовать α и ψ фазы (рис. 1 вставка 4, область $3c4$, обозначенная $1+2$ на рис. 2).

При этом оказывается, что фазовый переход происходит не при температурах T_1 и T_2. Указанные температуры показывают границы возможного возникновения упорядоченного состояния, и в областях конкуренции фаз (рис. 1 вкладки 3 и 5) определяют области развитых флуктуаций конкуренции имевшейся фазы с появляющимся порядком. Фазовый переход в область сосуществования происходит при более низкой температуре (линии и на рис. 2) и характеризуется топологией изолиний свободной энергии как на рис. 1 вкладке 4. Стоит отметить, что в точке на рис. 2 сходятся области 4 различных фаз состояния вещества.

Заключение

Таким образом, использование теории фазовых переходов второго рода в качестве основы феноменологического рассмотрения конкурирующих и сосуществующих фаз при выборе соответствующего параметра порядка, который может быть получен из микроскопического описания состояния вещества, позволяет на качественном уровне описывать экспериментально наблюдаемые состояния материи. Феноменологический подход оказывается проще, чем микроскопическое описание, однако не позволяет определить те механизмы, которые приводят к возникновению упорядочения в системе.

Литература

1. *Ландау, Л.Д.* Теоретическая физика: учеб. пособ. для вузов: В 10 т. Т. IX Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния. / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. — 4-е изд., исправл. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 496 с.

2. *Шмидт, В.В.* Введение в физику сверхпроводников: современные лекционные курсы /В.В. Шмидт. — 2-е изд., испр. и доп. В.В. Рязановым, М.В. Фейгельманом. — М.: МЦНМО, 2000. — 397 с.

3. *Минеев, В.П.* Введение в теорию необычной сверхпроводимости / В.П. Минеев, К.В. Самохин — М.: Изд-во МФТИ, 1998. — 144 с.

4. *Белявский В.И.* Сверхпроводимость отталкивающихся частиц / В.И. Белявский, Ю.В. Копаев //УФН. — 2006. — Т. 176. — С. 457-485.

5. *Белявский В.И.* Тетракритическая точка и токовые циркуляции в сверхпроводящем состоянии / В.И. Белявский, Ю.В. Копаев, М.Ю. Смирнов // ЖЭТФ. — 2005. — Т. 128, № 3. — С. 525-543.

6. *Belyavsky V.I.* Interplay of the superconducting state and orbital antiferromagnetic state of the high-temperature cuprate superconductors / V.I. Belyavsky, Yu.V. Kopaev, and M.Yu. Smirnov // Phys.Rev. B. — 2005. — Т. 72. — С. 1-4.

PHENOMENOLOGICAL APPROACH TO THE DESCRIPTION OF PHASE TRANSITIONS IN SOLID BODIES

M.Yu. Smirnov[1], V.S. Ziyautdinov[2], M.E. Zemtsova[3], K.A. Bogonosov[4]

[1-3] *Moscow State University of Technology and Management named after K.G. Razumovsky (PKU)*
Lipetsk Cossack Institute of Technology and Management (branch)
[4] *Moscow State University of Technology and Management named after K.G. Razumovsky (PKU)*
E-mail: m_u_smirnov@mail.ru

Received 13.10.2022

The general approaches to the problem of describing the competition and the coexistence of various phases of the condensed state of matter based on the Landau theory of phase transitions of the second kind are considered. It is shown that the multicomponent order parameter leads to a more complex picture of phase transitions and the appearance of areas in the phase diagram in which various spatially ordered states can compete or coexist. The boundaries of the applicability of the considered approach, i.e., the proximity to the boundary of the phase transition, form an area in which it is sufficient to have the first two terms of the expansion of the free energy in powers of the order parameter.

Keywords: phase transition of the second kind, order parameter, phenomenological approach, competition and coexistence of phases.