

перехода (см. § 150) надо было бы исследовать поведение функции  $\Phi$  вблизи ее минимума; мы не станем останавливаться здесь на этом.

На данном примере мы видим, насколько жесткие ограничения накладывает термодинамическая теория на возможность фазовых переходов второго рода; так, в данном случае они могут существовать лишь для образования сверхструктур трех типов<sup>1)</sup>.

Обратим внимание также и на следующее обстоятельство. В случае (с) (при  $B_2 < 0$ ) фактическое изменение функции плотности  $\delta\rho = \eta\varphi_1$  отвечает только одному из двух фигурирующих в термодинамическом потенциале (145, 16) параметров  $\gamma_1, \gamma_2$ . Этим демонстрируется важная черта изложенной теории: при рассмотрении какого-либо конкретного изменения решетки при фазовом переходе второго рода может оказаться необходимым учитывать также и другие, «виртуально возможные» изменения.

#### § 146. Флуктуации параметра порядка

Уже неоднократно указывалось, что самая точка фазового перехода второго рода является в действительности особой точкой для термодинамических функций тела. Физическая природа этой особенности состоит в аномальном возрастании флуктуаций параметра порядка, в свою очередь связанном с уже упоминавшейся пологостью минимума термодинамического потенциала вблизи точки перехода. Легко найти закон этого возрастания (в рамках рассматриваемой теории Ландау). При этом будем считать, что изменение симметрии при переходе описывается всего одним параметром  $\eta$ .

Минимальная работа, требуемая для вывода системы из равновесия при заданных постоянных значениях давления и температуры, равна изменению  $\Delta\Phi_n$  ее термодинамического потенциала<sup>2)</sup>. Поэтому вероятность флуктуации при постоянных  $P$  и  $T$ :

$$\omega \propto \exp(-\Delta\Phi_n/T). \quad (146,1)$$

Будем обозначать в этом параграфе равновесное значение параметра  $\eta$  как  $\bar{\eta}$ . При малом отклонении от равновесия

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

<sup>1)</sup> Дальнейшие примеры — см. *Е. М. Лифшиц*, ЖЭТФ 11, 255 269 (1941) (J. of Physics USSR, 6, 61, 251 (1942)).

<sup>2)</sup> В этом параграфе термодинамический потенциал ( $\Phi$ , а ниже  $\Omega$ ) для тела в целом отмечаем индексом «п», а буквы без индекса применяются для значений потенциалов, отнесенных к единице объема.

С помощью (144,6) выразим производную  $\partial^2 \Phi_n / \partial \eta^2$  через восприимчивость вещества в слабом поле согласно определению (144,7). Тогда вероятность флуктуации (при температурах вблизи точки перехода  $T_c$ ) запишется в виде

$$\omega \sim \exp \left[ -\frac{(\eta - \bar{\eta})^2 V}{2\chi T_c} \right].$$

Отсюда средний квадрат флуктуации <sup>1)</sup>

$$\langle (\Delta \eta)^2 \rangle = \frac{T_c \chi}{V} \quad (146,2)$$

Согласно (144,8) он возрастает при  $T \rightarrow T_c$  как  $1/t$ .

Для более глубокого выяснения характера и смысла этой расходимости, определим пространственную корреляционную функцию флуктуаций параметра порядка. При этом нас будут интересовать длинноволновые флуктуации, в которых флуктуирующая величина медленно меняется вдоль объема тела; именно такие флуктуации, как мы увидим ниже, аномально возрастают вблизи точки перехода.

Для неоднородного тела (каковым оно является при учете неоднородных вдоль его объема флуктуаций) термодинамический потенциал тела должен был бы быть представлен в виде интеграла  $\Phi_n = \int \Phi dV$  от плотности потенциала — функции координат точки в теле. Но при описании термодинамического состояния потенциалом  $\Phi$  заданным является число частиц  $N$  в теле, но не его объем (зависящий от  $P$  и  $T$ ). Поэтому целесообразно перейти к описанию другим потенциалом, относящимся к некоторому заданному выделенному в среде объему  $V$  (содержащему переменное число частиц  $N$ ). Таким потенциалом является  $\Omega_n(T, \mu)$  — функция температуры и химического потенциала  $\mu$  (при заданном  $V$ ); роль переменной  $P$  при этом принимает переменная с аналогичными свойствами —  $\mu$  (как и  $P$ , величина, остающаяся постоянной вдоль равновесной системы).

Вблизи точки перехода зависящие от  $\eta$  члены разложения функции  $\Phi(P, T, \eta)$  (144,3) представляют собой малую добавку к  $\Phi_0(P, T)$  (причем, после определения  $\eta$  путем минимизации, остающиеся члены — одного порядка величины). Согласно теореме о малых добавках можно поэтому сразу написать такое же

<sup>1)</sup> В таком виде это выражение можно получить и прямо из флуктуационно-диссипационной теоремы. Для этого достаточно заметить, что если отождествить поле  $h$  с внешним воздействием  $f$  (с частотой  $\omega = 0$ ), фигурирующим в формулировке этой теоремы (§ 124), то соответствующей величиной  $x$  будет  $\Delta \eta V$ , а обобщенной восприимчивостью  $\alpha(0)$  — произведение  $\chi V$ . Формула (146,2) следует тогда из (124,14).

разложение для потенциала  $\Omega(\mu, T, \eta)$ :

$$\Omega(\mu, T, \eta) = \Omega_0(\mu, T) + \alpha t \eta^2 + b \eta^4 - \eta \hbar, \quad (146,3)$$

с теми же коэффициентами, но лишь выраженными через другую переменную —  $\mu$  вместо  $T$  (потенциал  $\Omega$  отнесен здесь к единице объема, так что коэффициенты в нем:  $\alpha = a/V$ ,  $b = B/V$ )<sup>1)</sup>.

Разложение (146,3) относится к однородной среде. В неоднородном же теле оно содержит не только различные степени самой величины  $\eta$ , но и ее производных различных порядков по координатам. При этом для длинноволновых флуктуаций можно ограничиться в разложении лишь членами с производными наиболее низкого порядка (и наиболее низких степеней по ним). Члены, линейные по производным первого порядка, т. е. члены вида  $f(\eta) \partial \eta / \partial x_i$ , при интегрировании по объему преобразуются в интегралы по поверхности тела, представляющие собой не интересующий нас поверхностный эффект<sup>2)</sup>. То же самое относится и к членам вида  $\text{const} \partial^2 \eta / \partial x_i \partial x_k$ . Поэтому первые члены, которые должны быть учтены в разложении  $\Omega$  по производным, это члены, пропорциональные

$$\eta \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_k}, \quad \text{или} \quad \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \frac{\partial \eta}{\partial x_k}.$$

При этом первые из них при интегрировании по объему сводятся ко вторым. Окончательно находим, что написанную выше функцию  $\Omega$  надо дополнить членами вида

$$g_{ik}(P, T) \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \quad (146,4)$$

(как всегда, по дважды повторяющимся векторным индексам подразумевается суммирование). Мы ограничимся ниже простейшим случаем (отвечающим кубической симметрии при  $\eta = 0$ ), когда  $g_{ik} = g \delta_{ik}$ ; уже в этом случае проявляются все характерные свойства корреляционной функции. Таким образом, напомним плотность термодинамического потенциала в виде

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha t \eta^2 + b \eta^4 + g \left( \frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2 - \eta \hbar. \quad (146,5)$$

Очевидно, что для устойчивости однородного тела должно быть  $g > 0$ ; в противном случае  $\Omega_n$  не могло бы иметь минимума при  $\eta = \text{const}$ .

<sup>1)</sup> При этом, однако, надо иметь в виду, что разложение коэффициента  $A \approx \alpha t$  должно производиться теперь по степеням разности  $t = T - T_c(\mu)$ , а не  $T - T_c(P)$ ; в этом смысле значение коэффициента  $\alpha = a/V$  меняется.

<sup>2)</sup> Члены первого порядка по первым производным отсутствуют в разложении  $\Omega$  также и в случаях, когда переход описывается несколькими параметрами порядка. В таких случаях обоснование этого утверждения требует привлечения также и условий устойчивости тела в точке перехода (§ 145).

Рассматривая флуктуации при заданных  $\mu$  и  $T$ , надо писать их вероятность в виде

$$\omega \propto \exp(-\Delta\Omega_{\Pi}/T),$$

поскольку минимальная работа, требуемая в этих условиях для вывода системы из равновесия есть  $R_{\min} = -\Delta\Omega_{\Pi}^1$ .

Рассмотрим для определенности флуктуации в симметричной фазе (в отсутствие поля  $h$ ); тогда  $\bar{\eta} = 0$ , так что  $\Delta\eta = \eta$ . Ограничиваясь членами второго порядка по флуктуациям, напишем изменение потенциала  $\Omega_{\Pi}$  в виде <sup>2)</sup>

$$\Delta\Omega_{\Pi} = \int \left[ \alpha t (\Delta\eta)^2 + g \left( \frac{\partial\Delta\eta}{\partial r} \right)^2 \right] dV. \quad (146,6)$$

Далее, поступим аналогично тому, как это делалось в § 116. Разложим флуктуирующую величину  $\Delta\eta(\mathbf{r})$  в ряд Фурье в объеме  $V$ :

$$\Delta\eta = \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = \Delta\eta_{\mathbf{k}}^*. \quad (146,7)$$

Ее градиент

$$\frac{\partial\Delta\eta}{\partial r} = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

При подстановке этих выражений в (146,6) интегрирование по объему обращает в нуль все члены, за исключением лишь тех, которые содержат произведения  $\eta_{\mathbf{k}}\eta_{-\mathbf{k}} = |\eta_{\mathbf{k}}|^2$ . В результате получим

$$\Delta\Omega_{\Pi} = V \sum_{\mathbf{k}} (gk^2 + \alpha t) |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2$$

и отсюда

$$\langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{2V(gk^2 + \alpha t)} \quad (146,8)$$

(ср. переход от (116,10) к (116,12)). Мы видим, что при  $t \rightarrow 0$  действительно возрастают именно длинноволновые флуктуации с  $k \sim \sqrt{\alpha t/g}$ <sup>3)</sup>. Подчеркнем, что сама формула (146,8) приме-

<sup>1)</sup> Задание значения  $\eta$  в выделенном объеме  $V$  не мешает обмену частицами (как и энергией) между этим объемом и окружающей «средой». Поэтому можно рассматривать флуктуации  $\eta$  при постоянном  $\mu$  (и  $T$ ); ср. начало § 115.

<sup>2)</sup> Теория флуктуаций, основанная на выражении такого вида, была впервые развита (в применении к флуктуациям вблизи критической точки) *Орнштейном* и *Цернике* (*L. S. Ornstein, F. Zernicke, 1917*).

<sup>3)</sup> Аналогичные результаты получаются, конечно, и по другую сторону точки перехода — в несимметричной фазе. Здесь  $\bar{\eta} = (-\alpha t/2b)^{1/2}$  и для изменения потенциала  $\Omega_{\Pi}$  (снова с точностью до величин  $\sim (\Delta\eta)^2$ ) получается

$$\Delta\Omega_{\Pi} = \int \left[ -2\alpha t (\Delta\eta)^2 + g \left( \frac{\partial\Delta\eta}{\partial r} \right)^2 \right] dV$$

вместо (146,6). Ясно, потому что для  $\langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$  (и ниже для корреляционной функции) получаются результаты, отличающиеся от написанных лишь заменой  $\alpha t$  на  $2\alpha |t|$ .

нима лишь при достаточно больших длинах волн  $1/k$ , — во всяком случае больших по сравнению с межатомными расстояниями.

Введем обозначение для искомой корреляционной функции:

$$G(\mathbf{r}) = \langle \Delta\eta(\mathbf{r}_1) \Delta\eta(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \quad (146,9)$$

Она вычисляется как сумма

$$G(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

или, переходя к интегрированию по  $\mathbf{k}$ -пространству,

$$G(\mathbf{r}) = \int \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{V d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (146,10)$$

Используя формулу фурье-преобразования, указанную в примечании на стр. 390, находим (при  $r \neq 0$ )

$$G(r) = \frac{T_c}{8\pi g r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right), \quad (146,11)$$

где

$$r_c = \sqrt{\frac{g}{\alpha t}}. \quad (146,12)$$

Величину  $r_c$  называют *корреляционным радиусом* флуктуаций; им определяется порядок величины расстояний, на которых корреляция существенно убывает. При приближении к точке перехода корреляционный радиус возрастает как  $1/\sqrt{t}$ , а в самой этой точке корреляционная функция убывает как  $1/r$ .

При  $r=0$  интеграл (146,10) определяет средний квадрат флуктуации параметра  $\eta$  в бесконечно малом элементе объема; он расходится при больших  $k$ . Эта расходимость, однако, связана просто с неприменимостью в этой области выражения (146,8) (относящегося к длинноволновым флуктуациям), и означает лишь наличие в  $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle$  члена, не зависящего от  $t$ .

Подчеркнем, во избежание недоразумений, что ранее написанное выражение (146,2) определяет флуктуации параметра  $\eta$ , усредненного по объему  $V$ , линейные размеры которого  $l \gg r_c$ ; эту величину можно обозначить как  $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V$ . Среднее значение функции  $\Delta\eta(\mathbf{r})$  по объему  $V$  есть как раз фурье-компонента  $\Delta\eta_{\mathbf{k}=0}$ ; поэтому естественно, что при  $k=0$  выражение (146,8) совпадает с (146,2). Последнее можно получить также из корреляционной функции по очевидной формуле

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V = \frac{1}{V^2} \int \langle \Delta\eta(\mathbf{r}_1) \Delta\eta(\mathbf{r}_2) \rangle dV_1 dV_2 = \frac{1}{V} \int G(\mathbf{r}) dV, \quad (146,13)$$

применимой при любом конечном объеме  $V$ . Отметим, что в самой точке  $t=0$  (где  $G \propto 1/r$ ) этот интеграл пропорционален  $1/l$ , где  $l$  — линейные размеры участка, в котором рассматриваются флуктуации. При этом средний квадрат  $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V$  зависит не только от объема, но и от формы участка.

Мы можем теперь сформулировать условие, определяющее область применимости развитой здесь теории флуктуаций, основанной на разложении (146,5). В качестве такого условия следует потребовать, чтобы был мал (по сравнению с характерным значением  $\bar{\eta}^2 \sim \alpha |t|/b$ ) средний квадрат флуктуации параметра  $\eta$ , усредненного по корреляционному объему. Эта величина получается из (146,2) при  $V \sim r_c^3$ , и мы приходим к условию

$$\frac{T_c \chi}{r_c^3} \ll \frac{\alpha |t|}{b}, \quad (146,14)$$

или (взяв  $\chi$  и  $r_c$  из (144,8) и (146,12))

$$\alpha |t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{g^3} \quad (146,15)$$

*А. П. Леванюк, 1959; В. Л. Гинзбург, 1960*)<sup>1)</sup>.

Определение температурных зависимостей в полученных выше формулах требовало также и разложения по степеням  $t = T - T_c$  (в коэффициентах разложения по  $\eta$ ). Допустимость такого разложения требует соблюдения условия  $t \ll T_c$ , а для его совместности с условием (146,16) во всяком случае необходимо, чтобы было

$$\frac{T_c b^2}{\alpha g^3} \ll 1. \quad (146,16)$$

Условия (146,14—16), обеспечивая достаточную малость флуктуаций, являются в то же время условием применимости всей вообще теории фазовых переходов Ландау, изложенной в предыдущих параграфах. Мы видим, что лишь при соблюдении неравенства (146,16) существует температурная область, в которой эта теория справедлива. В таких случаях остаются в силе выводы теории относительно правил отбора допустимых изменений симметрии при переходах<sup>2)</sup>. Но в отношении температурной зависимости термодинамических величин все равно неизбежно имеется узкая область вблизи  $T_c$ , в которой теория Ландау

<sup>1)</sup> Это условие подтверждается также и прямым вычислением флуктуационной поправки к теплоемкости тела вблизи точки перехода (см. задачу к § 147).

<sup>2)</sup> Для переходов, описывающихся несколькими параметрами порядка, установление всех условий применимости теории Ландау требует, однако, более детального исследования.

неприменима. Выводы этой теории надо, следовательно, относить лишь к состояниям обеих фаз вне указанного интервала температур. Так, полученные в § 143 выражения для скачков термодинамических величин надо понимать как разности их значений на обеих границах этого интервала. Непосредственную окрестность точки  $T_c$ , отвечающую обратному знаку в неравенстве (146,15), будем называть *флуктуационной*; флуктуации играют здесь определяющую роль.

В изложенных вычислениях не учитывалась специфика упругих свойств твердого тела, отличающего его от жидкости<sup>1)</sup>. Не учитывался также эффект деформации тела, появляющийся в результате возникновения в нем порядка (этот эффект будем называть *стрикцией*). В рамках теории Ландау эти эффекты не отражаются на выводах, изложенных в предыдущих параграфах. Совместное действие обоих указанных факторов может, однако, существенно отразиться на флуктуациях параметра порядка, а тем самым — на характере фазового перехода. Исследование этого вопроса требует широкого применения теории упругости и потому выходит за рамки данного тома. Мы ограничимся здесь лишь указанием некоторых результатов.

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

В случае линейной стрикции обозначим посредством  $\gamma$  порядок величины коэффициентов пропорциональности между компонентами тензора деформации ( $u_{ik}$ ) и параметром порядка:  $u_{ik} \sim \gamma \eta$ . Влияние этого эффекта на флуктуации проявляется в той окрестности точки перехода, где  $at \leq \gamma^2/\lambda$  ( $\lambda$  — порядок величины модулей упругости тела). Во многих случаях стрикция представляет собой слабый эффект, и в этом смысле величина  $\gamma$  является малой. Тогда указанная область температур узка и лежит внутри флуктуационной области.

Длинноволновые флуктуации ( $k \leq \sqrt{\gamma^2/\lambda g}$ ) оказываются здесь подавленными, и корреляционный радиус, достигнув значения  $r_c \sim \sqrt{g\lambda/\gamma^2}$ , перестает возрастать. В результате теплоемкость в точке перехода испытывает лишь конечный скачок, как и в теории Ландау<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> При этом существен не столько сам факт анизотропии этих свойств, сколько несводимость деформаций к одной только деформации всестороннего сжатия. В этом смысле сказанное ниже относилось бы и к изотропному твердому телу с отличным от нуля модулем сдвига.

<sup>2)</sup> См. А. П. Леванюк, А. А. Собянин, Письма ЖЭТФ 11, 540 (1970).

К другим результатам приводит квадратичная стрикция<sup>1)</sup>. Этот эффект тоже подавляет флуктуации, но в более слабой степени. Если без учета стрикции в точке перехода теплоемкость обращалась бы в бесконечность (см. § 148), то квадратичная стрикция приводит вместо этого к появлению небольшого скачка энтропии, т.е. фазовый переход становится переходом первого рода, близким к второму; теплоемкость остается при этом конечной, хотя и достигает аномально больших значений<sup>2)</sup>.

### Задача

Определить корреляционный радиус флуктуаций параметра порядка во внешнем поле  $h$  при  $T = T_c$ .

Решение. Равновесное значение  $\bar{\eta}$  дается выражением (144,9), а плотность термодинамического потенциала:

$$\Omega = \Omega_0 + b\eta^4 + g \left( \frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2 - h\eta = \bar{\Omega} + \frac{3b^{1/3} h^{2/3}}{2^{1/3}} (\eta - \bar{\eta})^2 + g \left( \frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2.$$

Для корреляционной функции получается прежний результат (146,11) с корреляционным радиусом

$$r_c = \frac{2^{1/6} g^{1/2}}{3^{1/2} b^{1/6} h^{1/3}}.$$

## § 147. Эффективный гамильтониан

Прежде чем перейти к описанию свойств фазового перехода вне области применимости теории Ландау (т.е. в непосредственной окрестности точки перехода), покажем, каким образом могла бы быть поставлена статистическая задача об исследовании этих свойств<sup>3)</sup>.

Согласно (35,3) термодинамический потенциал  $\Omega$  определяется статистической суммой

$$\Omega = -T \ln \sum_N e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(\rho, q)/T} d\Gamma_N, \quad (147,1)$$

где интегрирование производится по всему фазовому пространству системы  $N$  частиц. Если же распространить интегрирование лишь по той части фазового пространства, которая отвечает некоторому заданному распределению параметра порядка  $\eta(r)$ ,

<sup>1)</sup> Этот случай имеет место, в частности, для переходов из пара- в ферромагнитное состояние, где параметром порядка является вектор намагниченности кристалла. Линейная зависимость деформации от намагниченности и заключается требованием симметрии относительно обращения времени (оставляющего неизменным деформацию, но меняющего знак магнитного момента).

<sup>2)</sup> См. А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 56, 1664 (1969).

<sup>3)</sup> Этот способ постановки задачи о фазовом переходе второго рода был высказан Л. Д. Ландау (1958).