

(в момент начала стадии коалесценции) распределения. Полное число зерен (в единице объема) убывает со временем по закону

$$N(t) = 0,5Q/D\sigma t. \quad (100,24)$$

Пересыщение же раствора стремится к нулю как

$$\Delta(t) = (9\sigma^2/Dt)^{1/3}. \quad (100,25)$$

Для понимания смысла этих законов обратим внимание на то, что в проведенном рассмотрении общий объем раствора рассматривался как неограниченный, а потому неограничен и полный запас растворенного вещества. В конечном объеме процесс заканчивается, разумеется, за конечное время, когда все растворенное вещество выпадает в виде одного тела.

§ 101. Релаксация параметра порядка вблизи точки фазового перехода второго рода

Как известно, изменение состояния тела при фазовом переходе второго рода описывается параметром порядка η , отличным от нуля по одну сторону точки перехода (в «несимметричной» фазе) и равным нулю по другую сторону (в «симметричной» фазе). В V, гл. XIV, речь шла о термодинамически равновесных свойствах тел вблизи точек перехода. Обратимся теперь к процессу релаксации параметра порядка в неравновесной системе.

Равновесное значение параметра порядка (которое мы будем обозначать здесь как $\bar{\eta}$) определяется минимизацией соответствующего термодинамического потенциала. Имея в виду рассмотреть как пространственно-однородный, так и неоднородный случай, будем пользоваться потенциалом Ω — функцией температуры T и химического потенциала μ (при заданном полном объеме тела) — ср. V, § 146.

В пространственно-однородном теле значение η определяется минимумом $\Omega(T, \mu, \eta)$ (термодинамический потенциал единицы объема) как функции параметра η при заданных T и μ :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = 0. \quad (101,1)$$

Если это условие не выполнено, то возникает процесс релаксации — параметр η меняется со временем, стремясь к $\bar{\eta}$. В слабо неравновесном состоянии, т. е. при отличных от нуля, но малых значениях производной $\partial \Omega / \partial \eta$, мала также и скорость релаксации — производная $d\eta/dt$. В теории Ландау, в которой пренебрегается флуктуациями параметра порядка, следует считать, что связь между этими двумя производными сводится к простой

пропорциональности:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\gamma \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \quad (101,2)$$

с постоянным коэффициентом γ (*Л. Д. Ландау, И. М. Халатников, 1954*).

В теории Ландау термодинамический потенциал вблизи точки перехода имеет вид

$$\Omega = \Omega_0(T, \mu) + (T - T_c)\alpha\eta^2 + b\eta^4 \quad (101,3)$$

с положительным коэффициентом b ; если несимметричной фазе отвечает область $T < T_c$, то и $\alpha > 0$ (см. V, (146,3)). Равновесное значение параметра порядка в несимметричной фазе — решение уравнения (101,1) — есть

$$\bar{\eta} = \left[\frac{\alpha(T_c - T)}{2b} \right]^{1/2}. \quad (101,4)$$

Уравнение же релаксации (101,2) принимает вид

$$\frac{d\eta}{dt} = -2\gamma [(T - T_c)\alpha\eta + 2b\eta^3],$$

или, линеаризуя по малой разности $\delta\eta = \eta - \bar{\eta}$,

$$\frac{d\delta\eta}{dt} = -\frac{\delta\eta}{\tau_0}, \quad (101,5)$$

где

$$\tau_0 = 1/4\gamma\alpha(T_c - T), \quad T < T_c. \quad (101,6)$$

При $t \rightarrow \infty$ разность $\delta\eta$ должна стремиться к нулю; поэтому должно быть $\tau_0 > 0$, а потому и $\gamma > 0$.

Аналогичным образом рассматривается релаксация в области $T > T_c$. Здесь $\bar{\eta} = 0$ и линеаризованное выражение производной

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = -2\alpha(T - T_c)\delta\eta.$$

Соответственно вместо (101,6) получается

$$\tau_0 = 1/2\gamma\alpha(T - T_c), \quad T > T_c. \quad (101,7)$$

Величина τ_0 представляет собой время релаксации параметра порядка. Мы видим, что оно стремится к бесконечности при $T \rightarrow T_c$. Это обстоятельство имеет важное принципиальное значение для всей теории фазовых переходов. Как уже отмечалось в V, § 143, оно обеспечивает существование макроскопических состояний, отвечающих неполному равновесию при заданных неравновесных значениях η . Именно благодаря этому обстоятельству имеет смысл излагаемая в этом и следующем парагра-

фах теория, в которой релаксация параметра порядка рассматривается независимо от релаксации других макроскопических характеристик тела.

В пространственно-неоднородной системе надо рассматривать полный термодинамический потенциал, даваемый интегралом

$$\Omega_{\eta} = \int \{ \Omega_0 + \alpha (T - T_c) \eta^2 + b \eta^4 + g (\nabla \eta)^2 \} dV \quad (101,8)$$

(см. V, (146,5)). Соответствующее условие равновесия получается варьированием интеграла по η и приравниванием вариации нулю. Преобразовав интеграл от вариации градиентного члена по частям, получим условие равновесия в виде уравнения

$$2\alpha (T - T_c) \eta + 4b\eta^3 - 2g \Delta \eta \approx \frac{\delta \eta}{\gamma \tau_0} - 2g \Delta \delta \eta = 0$$

(для определенности рассматриваем несимметричную фазу — область $T < T_c$). Соответственно появляется дополнительный член и в релаксационном уравнении:

$$\frac{\partial \delta \eta}{\partial t} = - \left\{ \frac{\delta \eta}{\tau_0} - 2\gamma g \Delta \delta \eta \right\}. \quad (101,9)$$

Для каждой из пространственных фурье-компонент функции $\delta \eta(t, \mathbf{r})$ отсюда получается уравнение

$$\frac{d \delta \eta_{\mathbf{k}}}{dt} = - \frac{\delta \eta_{\mathbf{k}}}{\tau_{\mathbf{k}}}, \quad \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{\tau_0} + 2\gamma g k^2. \quad (101,10)$$

Мы видим, что время релаксации для компонент с $k \neq 0$ остается при $T \rightarrow T_c$ конечным, но растет при уменьшении k .

Наконец, если ввести в Ω член $-\eta h$, описывающий воздействие на переход внешнего поля (см. V, (146,5)), то релаксационное уравнение примет вид

$$\frac{\partial \delta \eta}{\partial t} = - \frac{\delta \eta}{\tau_0} + 2\gamma g \Delta \delta \eta + \gamma h. \quad (101,11)$$

Полагая поле периодическим,

$$h \sim e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

получим отсюда соотношение

$$\delta \eta_{\mathbf{k}} = \chi(\omega, \mathbf{k}) h$$

с обобщенной восприимчивостью

$$\chi(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\gamma}{\tau_{\mathbf{k}}^{-1} - i\omega}. \quad (101,12)$$

Отметим, что это выражение имеет полюс при $\omega = -i\tau_{\mathbf{k}}^{-1}$ — в согласии со сделанным в конце § 91 общим утверждением. При

$\omega = 0, \mathbf{k} = 0$ оно сводится к $\chi(0, 0) = 1/4\alpha(T_c - T)$ — в согласии с V, (144,8).

Согласно флуктуационно-диссипационной теореме, обобщенная восприимчивость (101,12) определяет спектральный коррелятор флуктуаций параметра порядка по формуле (в классическом пределе $\hbar\omega \ll T$)

$$(\delta\eta^2)_{\omega\mathbf{k}} = \frac{2T}{\omega} \operatorname{Im} \chi(\omega, \mathbf{k}) = \frac{2\gamma T}{\omega^2 + \tau_{\mathbf{k}}^{-2}}. \quad (101,13)$$

Напомним, что это — пространственно-временная фурье-компонента коррелятора $\langle \delta\eta(0, 0) \delta\eta(t, \mathbf{r}) \rangle$; средние же значения произведений фурье-компонент флуктуаций связаны с функцией $(\delta\eta^2)_{\omega\mathbf{k}}$ соотношением

$$\langle \delta\eta_{\omega\mathbf{k}} \delta\eta_{\omega'\mathbf{k}'} \rangle = (2\pi)^4 \delta(\omega + \omega') \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') (\delta\eta^2)_{\omega\mathbf{k}}.$$

Интегрирование (101,13) по $d\omega/2\pi$ дает пространственную фурье-компоненту одновременного коррелятора $\langle \delta\eta(0, 0) \delta\eta(0, \mathbf{r}) \rangle^1$:

$$(\delta\eta^2)_{\mathbf{k}} = \int (\delta\eta^2)_{\omega\mathbf{k}} \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{T}{2gk^2 + 4\alpha(T_c - T)}. \quad (101,14)$$

§ 102. Динамическая масштабная инвариантность

Изложенная в предыдущем параграфе теория не учитывает флуктуаций параметра порядка. Поэтому ее применимость ограничена теми же условиями, что и термодинамическая теория фазовых переходов Ландау. Эти условия нарушаются в достаточной близости к точке перехода — во «флуктуационной» области.

В этой области кинетические (как и чисто термодинамические — см. V, § 148) свойства тела могут быть описаны набором «критических индексов», определяющих законы изменения различных величин при приближении к точке перехода. Оказывается возможным получить некоторые соотношения между этими индексами путем распространения на кинетические явления гипотезы масштабной инвариантности, сформулированной для термодинамических свойств в V, § 149; о таком распространении говорят как о *динамической масштабной инвариантности*.

Характер особенности, которую имеют в точке перехода термодинамические величины, зависит от числа компонент параметра порядка, описывающего переход, и от структуры составленного из них эффективного гамильтониана (см. V, § 147). Для кине-

¹⁾ При сравнении (101,14) с формулой V, (146,8), следует помнить, что в последней рассматриваются компоненты разложения не в интеграл, а в ряд Фурье в конечном объеме V.