Člena m^6 in m^3 pri Landauovem razvoju: fazni prehod in utajena toplota

Iztok Bajc
Višja statistična fizika
Doktorski študij - fizika
FMF - UL
Akad. leto 2009/10

Uvod

Termodinamske sisteme z ureditvenim parametrom (m) lahko v bližini faznih prehodov opišemo tako, da njih prosto energijo zapišemo s t.i. Landauovim fenomenološkim razvojem po tem ureditvenem parametru, pod pogojem, da upoštevamo njegove simetrije v sistemu.

Razvoj, ki ima člena m^2 in m^4, je prototip za prosto energijo magnetnega sistema, kjer je parameter urejenosti enak magnetizaciji (glej npr. Yeomans). Za fazni prehod v tem sistemu vemo, da nima latentne (utajene) toplote.

V nalogi bomo takemu podobnemu razvoju (le predznaka koeficientov bosta obratna) posamično dodali člen m^6 ter nato (ločeno) člen m^3. Ugotovili bomo, da ima sistem ob ustreznih predznakih oz. vedenju koeficientov pred členi razvoja fazni prehod 1. reda ter utajeno toploto. Slednjo pri kritični temperaturi (točneje pri prehodu iz nizkotemperaturne faze v visokotemperaturno) sistemu dovedemo v prid povečanja entropije sistema.

Dodatek člena z m^6

Landauov razvoj proste energije za magnetni sistem v bližini prehoda iz paramagnetne v feromagnetno fazo je enak

$$F(m,T) = a(T) - \frac{1}{2}bm^2 + \frac{1}{4}cm^4. \tag{1}$$

Ekvivalenca med smerema magnetizacije je tu upoštevana s simetrijo $m \longmapsto -m$, zaradi katere imamo samo sode člene.

Pri študiju Landauovega razvoja s členom m^6 to simetrijo ponovno upoštevamo (le z obratnimi predznaki prejšnjih koeficientov):

$$F(m,T) = a(T) + \frac{1}{2}b(T)m^2 - \frac{1}{4}cm^4 + \frac{1}{6}d(T)m^6. \tag{2}$$

Tu mora biti $b(T)$ naraščajoča funkcija, ki sicer lahko ima ničlo pri neki temperaturi $T^* < T_c$, a ki mora vsekakor biti pri kritični temperaturi T_c pozitivno predznačena. Konstanta d mora biti (kot vodilna za velike m) pozitivna, zato da bo prosta energija tam obrnjena navzgor. Za konstanto c tu privzamemo, da je pozitivna.

Pri teh pogojih bomo pokazali, da:

a) Sistem s tako F ima *fazni prehod 1. reda*.

b) Dobili bomo pri tem prehodu izraz za njegovo *utajeno toploto* Q_L.

c) Odgovorili bomo zakaj je važno, da je koeficient pred m^2 pri tem faznem prehodu pozitiven (t.j. $b(T_c) > 0$), oziroma, kaj bi v nasprotnem slučaju (t.j. $b(T_c) < 0$) lahko šlo narobe in zakaj ne bi imeli prehoda 1. reda.

a) Da pokažemo, da ima sistem fazni prehod 1. reda, moramo razmislek začeti iz enačbe

$$F(m_c, T_c) = F(0, T_c), \tag{3}$$

katere veljavnost je potreben pogoj za to, da je v m_c nezvezen fazni prehod (prehod 1. reda). Pomen te enačbe je namreč v tem, da lahko (glej Sliko ..) sistem iz nizkotemperaturne urejene faze ($m > m_c$) preskoči v visokotemperaturno neurejeno ($m = 0$) le, ko ima pri obeh m enako vrednost (pri obeh je tudi privzeto, da smo v ravnovesju, in da je torej tam prosta energija tudi v minimumu).

Na kratko: če uspemo pokazati, da iz zahteve (3) sledi, da je $b(T_c) > 0$, potem ima sistem zagotovo fazni prehod 1. reda.

Enačba $F(m_c, T_c) = F(0, T_c)$ se v našem primeru konkretno glasi:

$$b(T_c) - \frac{1}{2}c{m_c}^2 - \frac{1}{3}d{m_c}^4 = 0. \tag{4}$$

Drugi pogoj, ki ga poleg zahteve (3) $\Longrightarrow b(T_c) > 0$ moramo upoštevati, je, da smo - tako kot pri drugih temperaturah - tudi pri kritični v ravnovesju:

$$\frac{\partial F}{\partial m}(m_c, T_c) = 0, \tag{5}$$

kar nam v našem primeru da enačbo

$$b(T_c) - c{m_c}^2 - d{m_c}^4 = 0. \tag{6}$$

Če enačbi (6) odštejemo enačbo (5), smo eliminirali $b(T_c)$ in lahko tako izračunamo (seveda simetrični) kritični točki

$$m_c = \pm\sqrt{\frac{3c}{4c}}. \tag{7}$$

Ko dobljeni vrednosti m_c vstavimo v (6), končno dobimo

$$b(T_c) = \frac{3c^2}{16d}, \tag{8}$$

kar je pozitivna vrednost. Zato je pri taki F fazni prehod res 1. reda.

b) Latentna (utajena) toplota je enaka toploti, ki jo moramo pri kritični temperaturi T_c dovesti zato, da preidemo iz urejene faze v neurejeno. Enaka je spremembi entropije pri kritični temperaturi:

$$Q_L = T_c \Delta S(T_c) = T_c[S(T_c^+) - S(T_c^-)]. \tag{9}$$

Splošen izraz za entropijo dobimo iz potenciala kot

$$S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = -a'(T) - \frac{1}{2}b'(T)m^2. \tag{10}$$

Pri visokotemperaturni fazi je $m = 0$, torej je $S(T_c^+) = -a'(T_c)$, medtem ko pri nizkotemperaturni $m = m_c$, in torej $S(T_c^-) = -a'(T_c) - \frac{1}{2}b'(T_c)m_c^2$, iz česar dobimo

$$Q_L = T_c[\frac{1}{2}b'(T_c)m_c^2], \tag{11}$$

kar bo gotovo večje od nič (kot mora za utajeno toploto biti), saj smo na začetku predpostavili, da je $b(T)$ naraščajoča. Ko zdaj vstavimo kritično vrednost ureditvenega parametra, m_c, dobimo

$$Q_L = \frac{3c}{8d}T_c b'(T_c). \tag{12}$$

Če konkretno izberemo neko $b(T)$, lahko dobimo T_c iz enačbe (23) in nato tudi konkretno izračunamo $b'(T_c)$ ter z njim Q_L.

c) Odgovoriti skušajmo na vprašanje kaj bi lahko šlo narobe, če bi pri začetnih predpostavkah za koeficient $b(T)$ dopustili, da je lahko $b(T_c) < 0$. Vse druge predpostavke, bi bile iste, le dopustili bi, da $b(T)$ menja predznak pri neki temperaturi $T^* > T_c$. Ali bi res ne mogli imeti faznega prehoda 1. reda? Če je odgovor ne, zakaj ne?

Ena vrsta odgovora tiči pri sami izpeljavi v točki a). Pri njej smo na koncu namreč *dejansko dobili*, da je $b(T_c) > 0$. Če bi torej na začetku predpostavili, da je $b(T_c) < 0$, bi na koncu dobili, da je nekaj negativnega ($b(T_c)$) enako nečemu pozitivnemu ($\frac{3c^2}{16d}$), kar bi pomenilo protislovje, in da torej $b(T_c)$ ne more biti negativno.

Če pa želimo odgovor formulirati bolj propozitivno, si poskusimo narisati graf proste energije v odvisnosti od ureditvenega parametra. Poglejmo kdaj je prvi odvod F po m enak nič:

$$\frac{\partial F}{\partial m} = b(T_c)m - cm^3 + dm^5 = 0. \tag{13}$$

To je res pri $m = 0$, ko pa iščemo neničelne rešitve, moramo rešiti bikvadratno enačbo

$$dm^4 - cm^2 + b(T_c) = 0, \tag{14}$$

katere rešitvi za kvadrata sta

$$(m^2)_+ = \frac{c + \sqrt{c^2 - 4b(T_c)d}}{2d} \tag{15}$$

in

$$(m^2)_- = \frac{c - \sqrt{c^2 - 4b(T_c)d}}{2d}. \tag{16}$$

Za $b(T_c) < 0$, je $(m^2)_- < 0$ in ga torej ne moremo koreniti. Ostaneta nam torej le rešitvi

$$m_\pm = \pm\sqrt{\frac{c + \sqrt{c^2 - 4b(T_c)d}}{2d}}. \tag{17}$$

Imamo torej samo tri ekstreme namesto petih, ki se pojavijo v primeru, $b(T_c) > 0$, ki je bil obravnavan pri točki a). V točkah $m_\pm$ imamo gotovo minimuma, saj mora F nato rasti. Ker je drugi odvod $\frac{\partial^2 F}{\partial m^2}(0, T_c) = b(T_c) < 0$, je v $m = 0$ maksimum. Iz teh (v bistvu geometrijskih) dejstev sledi

$$F(0, T_c) > F(m_c, T_c),$$

kar izključuje možnost, da bi fazni prehod lahko bil 1. reda (saj pri dvema m, med katerima bi se moral pojaviti nezvezni skok, prosta energija ni enaka). Zato, da bi ga imeli, bi morali imeti $b(T_c) > 0$.

Dodatek člena z m^3

Pri študiju Landauovega razvoja s členom m^3 prej upoštevane simetrije $m \longmapsto -m$ ni, in sicer ravno zaradi prisotnosti tega lihega (kubičnega) člena. Prosta energija se tu glasi

$$F(m,T) = a(T) + \frac{1}{2}b(T)m^2 - \frac{1}{3}cm^3 + \frac{1}{4}d(T)m^4, \tag{18}$$

kjer mora kot prej biti $b(T)$ naraščajoča funkcija, ki sicer lahko ima ničlo pri neki temperaturi $T^* < T_c$, a ki mora pri kritični temperaturi T_c vsekakor biti pozitivno predznačena. Konstanta d mora biti (kot vodilna za velike m) pozitivna, zato da bo prosta energija obrnjena navzgor. Za konstanto c tudi tu privzamemo, da je pozitivna. Primer sistema s takim razvojem so npr. nematski tekoči kristali, kjer bi m predstavljal nematski parameter urejenosti.

a) Da pokažemo, da ima sistem fazni prehod 1. reda, moramo kot prej pokazati, da iz zahteve (3) sledi, da je $b(T_c) > 0$.

Enačba $F(m_c, T_c) = F(0, T_c)$ se v tem novem primeru konkretno glasi:

$$b(T_c) - \frac{2}{3}cm_c - \frac{1}{2}d{m_c}^2 = 0, \tag{19}$$

ravnovesni pogoj

$$\frac{\partial F}{\partial m}(m_c, T_c) = 0, \tag{20}$$

pa nam da še dodatno enačbo

$$b(T_c) - cm_c - d{m_c}^2 = 0. \tag{21}$$

Z odštetjem (20) od (21) eliminiramo $b(T_c)$ in dobimo kritično točko

$$m_c = \frac{2c}{3d}, \tag{22}$$

ki jo vstavimo v (21) in dobimo

$$b(T_c) = \frac{2c^2}{9d}, \tag{23}$$

kar je pozitivna vrednost. Zato je tudi za to F fazni prehod 1. reda.

b) Splošni izraz za utajeno toploto je iz vseh vidikov enak kot prej:

$$Q_L = T_c[\frac{1}{2}b'(T_c)m_c^2]. \tag{24}$$

Vanj vstavimo kritično vrednost ureditvenega parametra, m_c, in dobimo

$$Q_L = \frac{2c^2}{9d^2}T_c b'(T_c). \tag{25}$$

c) Na vprašanje kaj bi lahko šlo narobe (zakaj ne bi imeli fazni prehod 1. reda), če bi pri začetnih predpostavkah za koeficient $b(T)$ dopustili, da je lahko $b(T_c) < 0$, odgovorimo kot prej najprej tako, da bi v tem primeru na koncu dobili, da je nekaj negativnega ($b(T_c)$) enako nečemu pozitivnemu ($\frac{2c^2}{9d}$), kar bi pomenilo protislovje, in da torej $b(T_c)$ ne more biti negativno.

V bolj propozitivni formulaciji pa si (podobno) poskusimo narisati graf proste energije v odvisnosti od ureditvenega parametra, tokrat za novo F. Pogledamo kdaj je prvi odvod F po m enak nič:

$$\frac{\partial F}{\partial m} = b(T_c)m - cm^2 + dm^3 = 0. \tag{26}$$

To je res pri $m = 0$, pri iskanju neničelnih rešitev pa dobimo kvadratno enačbo

$$dm^2 - cm + b(T_c) = 0, \tag{27}$$

katere (asimetrični) rešitvi sta

$$m_+ = \frac{c + \sqrt{c^2 - 4b(T_c)d}}{2d} \tag{28}$$

in

$$m_- = \frac{c - \sqrt{c^2 - 4b(T_c)d}}{2d}. \tag{29}$$

Imamo torej tri (asimetrično postavljene) ekstreme. V točkah $m_\pm$ sta gotovo minimuma, saj mora F zaradi pozitivnega vodilnega koeficienta d nato rasti. Ker je drugi odvod $\frac{\partial^2 F}{\partial m^2}(0, T_c) = b(T_c) < 0$, je v $m = 0$ maksimum. Iz teh (v bistvu geometrijskih) dejstev sledi

$$F(0, T_c) > F(m_c, T_c),$$

kar kot prej izključuje možnost, da bi fazni prehod lahko bil 1. reda. Zato, da bi ga imeli, bi morali imeti $b(T_c) > 0$.