Краткие сообщения по физике № 9-1990 г.

УДК 537.226.4

ФЛУКТУАЦИОННАЯ АНОМАЛИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ В СИСТЕМАХ С ДВОЙНОЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКОЙ

А.А. Собянин, А.В. Андреев

Вычислена первая флуктуационная поправка к теплоемкости для систем с двойной критической точкой (ДКТ). Показано, что с приближением к ДКТ эта поправка уменьшается, а не возрастает, как вблизи обычного фазового перехода второго рода.

В последнее время проявляется повышенный интерес к системам с двойной критической точкой (ДКТ). Указанная точка представляет собой точку слияния двух обычных критических точек (точек перехода второго рода) и реализуется, например, в бинарных жидких растворах с замкнутой областью расслаивания /1/, в кристаллах сегнетовой соли /2/, жидкокристаллических смесях /3/ и целом ряде других систем с так называемой возвратной фазой (reentrant systems). Фазовая диаграмма таких систем показана схематически на рис. 1, где роль второй термодинамической переменной (помимо температуры T) играет чаще всего концентрация или давление.

Общие свойства систем с ДКТ обсуждались в /4, 2/, где приведены также ссылки на предшествующие теоретические работы, относящиеся главным образом к области больших (критических) флуктуаций, ограниченной на рис. 1 пунктирными линиями. Здесь мы вычислим флуктуационный вклад в теплоемкость C вне области критических флуктуаций и покажем, что в широкой окрестности ДКТ он не увеличивается, а уменьшается при приближении к тем точкам, в которых флуктуации максимальны.

Расчет проведем на основе обычного функционала свободной энергии Ландау

$$F = F_0 + \int (a\eta^2 + b\eta^4/2 + g\,(\nabla\eta)^2)\,dV,$$

в котором для интересующего нас случая фазовых переходов второго рода $b \approx \text{const} > 0$, $g \approx \text{const} > 0$, а близость системы к ДКТ учитывается за счет необычной квадратичной температурной зависимости коэффициента a (см. /2, 4/):

$$a = \alpha(T - T_m(x))^2/2 + \gamma(x - x_D). \qquad (1)$$

Условие a = 0 определяет линию критических точек $T_c(x)$, которая изображена на рис. 1 сплошной линией, а кривая $T_m(x)$, изображенная на этом рисунке точками, есть линия точек минимумов коэффициента a, в которых (при $x > x_D$) флуктуации параметра порядка η максимальны.

В гауссовском приближении флуктуационный вклад в свободную энергию выражается через спектр $E(\mathbf{k})$ флуктуаций η /5/:

$$F_{fl} = (k_B T/2) \sum_{\mathbf{k}} \ln E(\mathbf{k}), \qquad (2)$$

где $E(\mathbf{k}) = a + g\mathbf{k}^2$ при $a > 0$ и $E(\mathbf{k}) = -2a + g\mathbf{k}^2$ при $a < 0$.

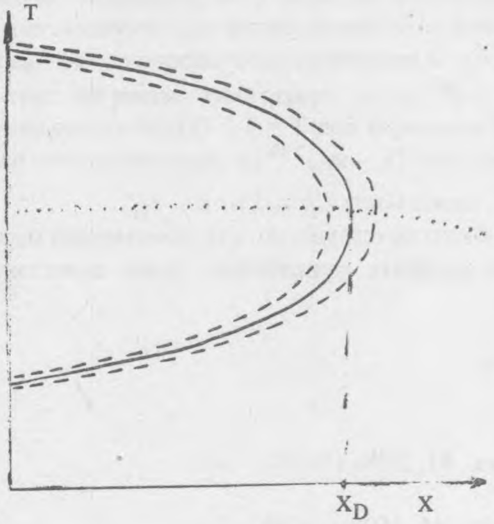
Дважды дифференцируя (2) по T и переходя от суммирования по волновым векторам $\mathbf{k}$ к интегрированию, получаем при $a > 0$

$$C_{fl} = \frac{k_B T^2 V}{8\pi g^{3/2}} \left[\frac{1}{2\sqrt{a}} \left(\frac{da}{dT}\right)^2 + \sqrt{a}\left(-\frac{d^2 a}{dT^2}\right)\right], \qquad (3)$$

а при $a < 0$ величину a в (3) нужно заменить на $-2a$. Кроме того, при $a < 0$ имеется не связанный с флуктуацией вклад в C, отвечающий приближению среднего поля /2/:

$$C_{mf} = \frac{TV}{b} \left[\left(\frac{da}{dT} \right)^2 + a \left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right) \right].$$

На рис. 2 показаны примеры кривых зависимости C_{fl} от $t = (T - T_D)/T_D$, следующие из формул (3), (1) при различных значениях $x \lesseqgtr x_D$.



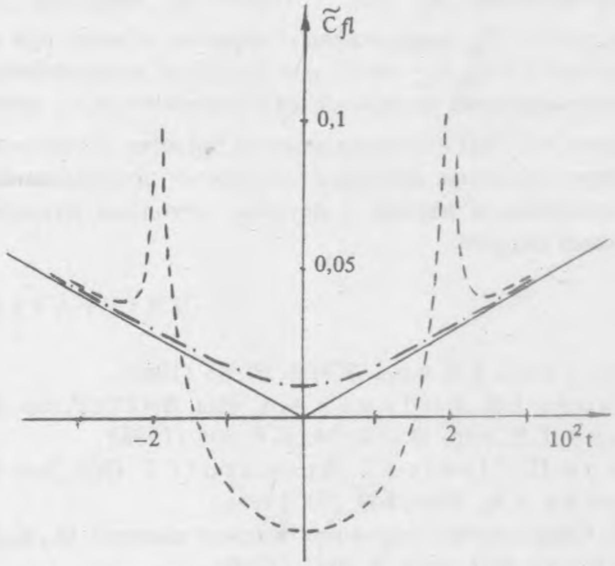


Рис. 1. Фазовая диаграмма систем с ДКТ. Сплошная кривая – линия критических точек, пунктир – границы флуктуационной области, точки – линия $T_m(x)$.

Рис. 2. Температурная зависимость флуктуационного вклада в теплоемкость вблизи ДКТ при различных значениях $\kappa = \gamma(x - x_D)/\alpha T_D^2$: $\kappa = 0$ (сплошная линия), $\kappa = 1 \cdot 10^{-4}$ (штрих-пунктир), $\kappa = -2 \cdot 10^{-4}$ (пунктир); $\widehat{C}_{fl} = C_{fl}\,[k_B T_0^3 \times \alpha^{3/2}/8\pi g^{3/2}]^{-1}$.

Отметим, что в самой ДКТ, т.е. при $x = x_D$, зависимость $C_{fl}(t)$ является линейной, $C_{fl} = (k_B T_D^3 \alpha^{3/2}\sqrt{2}/8\pi g^{3/2})|t|$, а при $x < x_D$ на нее накладываются две корневые аномалии теплоемкости в нижней T_{C1} и верхней T_{C2} критических точках. В области $x > x_D$, где нет фазовых переходов, флуктуационный вклад в теплоемкость имеет квадратичный минимум в точках $T_m(x)$, причем по мере удаления от ДКТ значение C_{fl} в точке минимума увеличивается пропорционально $(x - x_D)^{1/2}$: $C_{fl\,min} = (VT_m^2\alpha/8\pi g^{3/2})\sqrt{\gamma(x - x_D)}$.

Приведенные выше результаты пригодны, как уже отмечалось, вне области критических флуктуаций, определяемой из условия /4/, аналогичного хорошо известному критерию Гинзбурга /6/,

$$|a| \leqslant a_c = k_B^2 T_D^2 b^2/32\pi^2 g^3.$$

Внутри критической области величину a во всех приведенных формулах достаточно заменить /4/ на $a\,|a/a_c|^{\hat{\gamma}-1}$, где $\hat{\gamma}$ – критический показатель восприимчивости, а b – на $b\,|a/a_c|^{3\nu-\hat{\gamma}}$, где ν – критический показатель корреляционной длины.

Особо следует остановиться на системах типа сегнетовой соли (RS), в которых флуктуации однокомпонентного параметра порядка η сопровождаются появлением дальнодействующих упругих и (или) электрических сил. Эти силы ограничивают объем пространства волновых векторов, отвечающего большим флуктуациям, вследствие чего гауссовское приближение оказывается применимым здесь практически вплоть до линии фазовых переходов /7/. Для конкретного случая систем с дальнодействующими упругими силами (типа RS) спектр E (**k**) имеет вид /7/:

$$E\ (\mathbf{k}) = a + (d^2/4\mu)\,[\cos^2\theta + (\lambda + \mu)\sin^4\theta\,\sin^2 2\varphi/(\lambda + 2\mu)\,] + g\mathbf{k}^2\,, \tag{7}$$

где d – пьезомодуль; μ – модуль сдвига; λ – модуль всестороннего сжатия; θ и φ – сферические углы, характеризующие направление вектора **k**.

При использовании анизотропного спектра (4) флуктуационный вклад в C не расходится на линии критических точек, а имеет конечный максимум, высота которого уменьшается при приближении x к x_D пропорционально $(x_D - x)^{5/4}$. При $x = x_D$ теплоемкость C_{fl}, в отличие от изотропного случая, зависит от разности $T - T_D$ квадратичным образом, и лишь при $a > d^2/4\mu$ эта зависимость сменяется линейной. Наконец, при $x > x_D$ C_{fl} имеет, как и раньше, квадратичный минимум при $T = T_m\ (x)$, но теперь значение C_{fl} в точке минимума увеличивается с удалением от x_D вначале как $(x - x_D)^{3/2}$, и лишь достаточно далеко от x_D (при $a > d^2/4\mu$) восстанавливается прежняя (корневая) зависимость $C_{fl\ min}$ от $x - x_D$.

Экспериментальная проверка полученных предсказаний пока отсутствует, но, как показывают оценки, вполне возможна и наряду с другими методами изучения двойных критических точек представляет значительный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривохижа С.В. и др. ЖЭТФ, **89**, 85 (1985).
2. Крюкова Е.Б., Собянин А.А. Изв. АН СССР, сер. физ., **51**, 2090 (1987).
   Козлов Г.В. и др. ЖЭТФ, **94**, в. 8, 304 (1988).
3. Guillon D., Cladis P.E., Stamatoff J. Phys. Rev. Lett., **41**, 1598 (1978).
4. Собянин А.А. УФН, **149**, 325 (1986).
5. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М., Мир, 1980.
6. Гинзбург В.Л. ФТТ, **2**, 2031 (1960).
7. Леванюк А.П., Собянин А.А. Письма в ЖЭТФ, **11**, 540 (1970).

Поступила в редакцию 21 мая 1990 г.