

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ДВА НОВЫХ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ВТОРОГО РОДА****И. А. Яковлев и Т. С. Величина**

В последние годы были экспериментально и теоретически изучены новые акустические и оптические явления, имеющие место при фазовых превращениях второго рода в жидком гелии, в сегнетовой соли и в кварце. В первых двух веществах было обнаружено аномальное поглощение звука вблизи λ -точек, в кварце было найдено сильное молекулярное рассеяние света при фазовом превращении. Изучение этих явлений раскрывает новые стороны молекулярно-статистической картины фазового перехода. Теоретическое рассмотрение новых вопросов может быть проведено на единой основе теории фазовых переходов второго рода Л. Д. Ландау.

В настоящем обзоре мы уделяем главное внимание явлениям в твердых телах, как более нам известным. Поскольку во всех рассматриваемых случаях имеются экспериментальные результаты, мы для большей ясности изложения начинаем каждую часть нашего обзора с описания фактически наблюдаемого хода явлений, не следуя при этом хронологической последовательности сообщений отдельных авторов.

§ 1. ЯВЛЕНИЕ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ ПРИ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ КВАРЦА

Как известно, в кристаллическом кварце, так же как в других прозрачных кристаллах, жидкостях и газах, имеет место явление молекулярного рассеяния света. Причиной этого явления в чистых веществах служат оптические неоднородности, непрерывно возникающие во всякой среде в результате тепловых флуктуаций. Молекулярное рассеяние света в твердых телах было обнаружено впервые именно в кристаллическом кварце Г. С. Ландсбергом. Эта работа Г. С. Ландсберга явилась началом того обширного цикла его совместных исследований с Л. И. Мандельштамом, который увенчался открытием комбинационного рассеяния света.

Опыт показывает, что при 20° С молекулярное рассеяние света в кварце весьма слабо: интенсивность света, рассеянного по всем направлениям, освещенным кварцем, составляет при 20° С всего лишь 10^{-7} интенсивности падающего на него света *).

Интенсивность рассеянного света I в интервале температур от комнатной до +250° С практически линейно зависит от температуры. Рассеянный свет частично деполяризован в соответствии с анизотропией

*) Для иллюстрации приведенной цифры укажем, что кварц рассеивает свет лишь в 7 раз сильнее, чем чистый воздух при атмосферном давлении.

кристалла; величина $I \sim \lambda^{-4}$ (закон Релея), где λ — длина световой волны.

Приведенная краткая сводка необходимых сведений о молекулярном рассеянии света в твердых телах нам понадобится для того, чтобы сопоставить ранее известные факты с тем новым явлением, к описанию которого мы непосредственно и переходим.

В работах Г. С. Ландсберга¹, а в дальнейшем в работах Г. П. Мотулевич², явление рассеяния света исследовалось в α -модификации кристалла кварца, называемой также низкотемпературной фазой кварца. В этой модификации кристаллы кварца принадлежат к тригональной кристаллической системе и имеет элементы симметрии A_3A_2 . При температуре 573°C кристаллическая решетка кварца перестраивается: она становится гексагональной, симметрия решетки повышается (A_6A_2). Высокотемпературная модификация кварца, при $T > 573^\circ\text{C}$, носит название β -кварца. На основании измерений теплоемкости³, тепло-

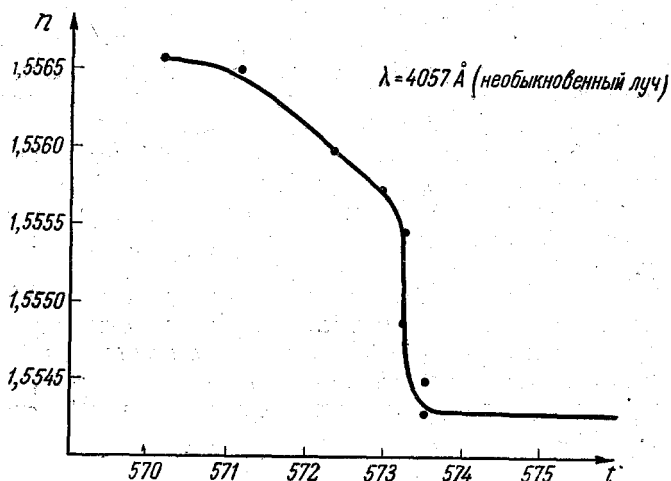


Рис. 1. Зависимость показателя преломления кварца от температуры (по данным К. Н. Баранского).

вого расширения кварца⁴ и на основании характера изменения симметрии его кристаллической решетки при фазовом превращении $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -фазовый переход следует считать λ -превращением, близким к критической точке Кюри *).

Характерной и весьма существенной для описываемых ниже явлений особенностью фазового превращения кварца является резкое изменение показателя преломления n этого кристалла вблизи его λ -точки. Именно, $\Delta n = 0,0012$ в интервале температуры $\sim 0,1^\circ$ вблизи точки превращения. Зависимость n от T , по данным К. Н. Баранского⁵, исследовавшего непосредственную окрестность температуры превращения, приведена на рис. 1.

Другой особенностью рассматриваемого превращения кварца, которая также будет существенна для нас в дальнейшем, является зависимость от температуры, на подходах к λ -точке, изотермических упругих постоянных этого кристалла⁶ (рис. 2).

*) Напомним, что критической точкой Кюри принято называть ту точку на (p, T) -диаграмме вещества, в которой линия фазовых переходов второго рода переходит в линию фазовых переходов первого рода.

В работе И. А. Яковлева, Т. С. Величкиной и Л. Ф. Михеевой⁷ была поставлена задача исследования молекулярного рассеяния света в кристалле кварца, испытывающем перестройку кристаллической решетки при переходе ее из α - в β -модификацию при $+573^\circ\text{C}$ *). Сущность опыта заключалась в измерении, в зависимости от температуры, интенсивности света, рассеянного монокристаллом кварца под углом в 90° к направлению распространения первичного светового пучка. Схема эксперимента

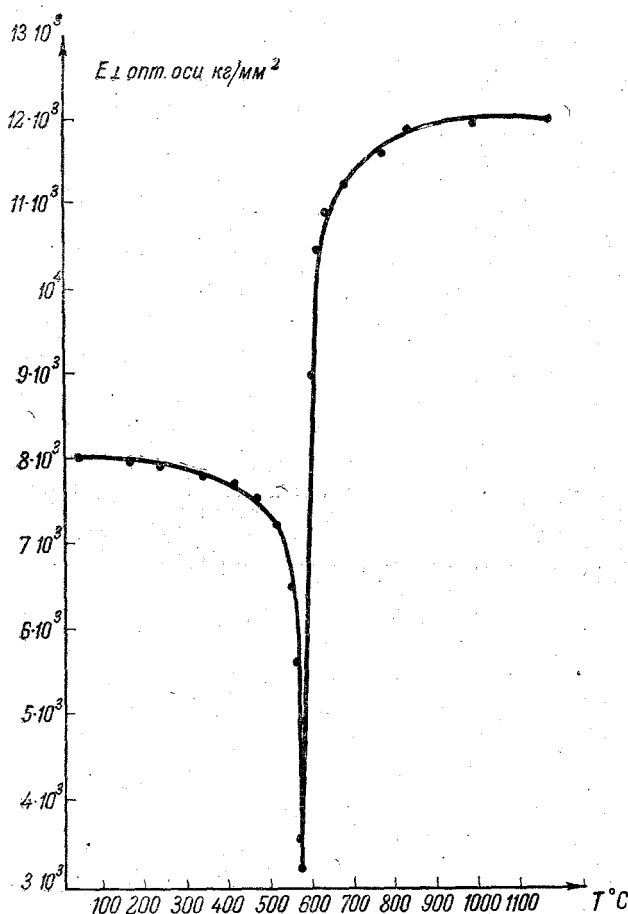


Рис. 2. Зависимость модуля упругости кварца $\perp$ оптической оси от температуры.

изображена на рис. 3; подписи под ним достаточно разъясняют оптическую сторону опыта.

При изучении фазовых превращений тепловой режим опыта имеет, естественно, решающее значение. Поэтому приведем из⁷, кроме оптической схемы, еще и данные о температурном поле в печи в месте расположения исследуемого блока кварца ($20 \times 20 \times 40$ мм). Горизонтальный градиент температуры по ходу первичного светового пучка составлял в разных опытах от 0,03 до 0,1 $^\circ$ /мм. Вертикальный градиент температуры был равен 0,01 $^\circ$ /мм. Подобное распределение температур в печи и в

*) Мотивы, определявшие целесообразность постановки такого опыта, излагаются в § 2.

кварце обеспечивало расположение плоских изотермических слоев кристалла практически нормально к распространению первичного светового пучка. Очевидно, что при повышении температуры печи слой кварца, расположенный против наблюдательного окна печи (рис. 3), достигал в некоторый момент времени температуры фазового перехода. Тогда вдоль по ходу первичного светового пучка, по обе стороны этого слоя кварца, располагались две разные модификации кристалла и область сопри-

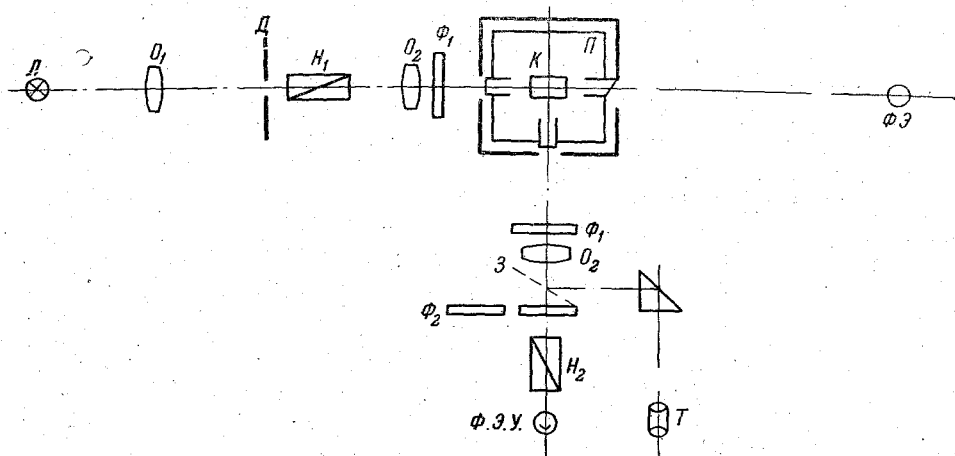


Рис. 3. Общая схема установки (горизонтальная проекция): Л — ртутная лампа СВД; O_1 , O_2 , O_3 — объективы; Φ_1 — теплозащитные светофильтры; Φ_2 — цветные светофильтры; H_1 и H_2 — поляризационные призмы; ФЭ — фотоэлемент; ФЭУ — фотоэлектронный умножитель; З — зеркальный затвор; Т — телелупа; П — печь.

косновения двух твердых фаз вещества становилась доступной исследованию.

После сделанных разъяснений о ходе опыта мы можем привести его результаты, которые представлены на рис. 4. В интервале температур $20\text{--}450^\circ\text{C}$ установлен линейный ход зависимости $I_T/I_{20^\circ\text{C}}$ от температуры. Ранее, в работах Г. С. Ландсберга и Г. П. Мотулевича^{1,2} эта линейная зависимость была изучена до 250°C . Дальнейшее повышение температуры кристалла приводит величину $I_T/I_{20^\circ\text{C}}$ к острому максимуму вблизи температуры фазового превращения. Крутой спад кривой со стороны высоких температур соответствует уменьшению рассеяния света в высокотемпературной фазе кварца. На другом рисунке, приведенном в⁷, показано, что после минимума интенсивности рассеянного света, достигнутого в высокотемпературной фазе при 600°C , начинается новый небольшой подъем величины $I_T/I_{20^\circ\text{C}}$ при еще более высоких температурах.

Вертикальная стрелка с цифрой $1,4 \cdot 10^4$, помещенная у вершины пика на рис. 4, символически указывает интенсивность того особого явления опалесценции, которое составляет основной результат работы⁷.

Фотографические и визуальные наблюдения кристалла кварца обнаруживают, что при приближении его температуры к 573°C , внутри кристалла, от его «горячего» конца к «холодному» движется сильно рассеивающая свет полоса тумана. По одну сторону этой полосы тумана лежит α -фаза кварца, по другую сторону — его β -фаза. Скорость движения полосы тумана вдоль кристалла (по ходу первичного светового пучка (рис. 3)) задается темпом нагрева печи.

Геометрическая ширина полосы тумана в зависимости от создаваемого в кварце горизонтального градиента температуры изменялась от 0,5 до 3 мм. Температурная же ширина полосы тумана составляла всегда $\sim 0,1^\circ$. Фотографии явления при разных градиентах температуры приведены на рис. 5 и 6. Для сравнения на рис. 7 приведена фотография светового пучка в однофазном кристалле кварца вдали от его температуры фазового перехода.

Произведенные фотоэлектронным умножителем измерения интенсивности рассеянного света показали, что полоса тумана рассеивает свет в $1,4 \cdot 10^4$ раз сильнее, чем кварц при комнатной температуре или чем высокотемпературная фаза этого кристалла при 600°C *).

Опыт показывает, что при охлаждении кристалла описанный процесс движения полосы тумана в кварце обратимо развивается в противоположном направлении. Явление может многократно воспроизводиться как на одном и том же образце кристалла, так и на образцах разного происхождения и

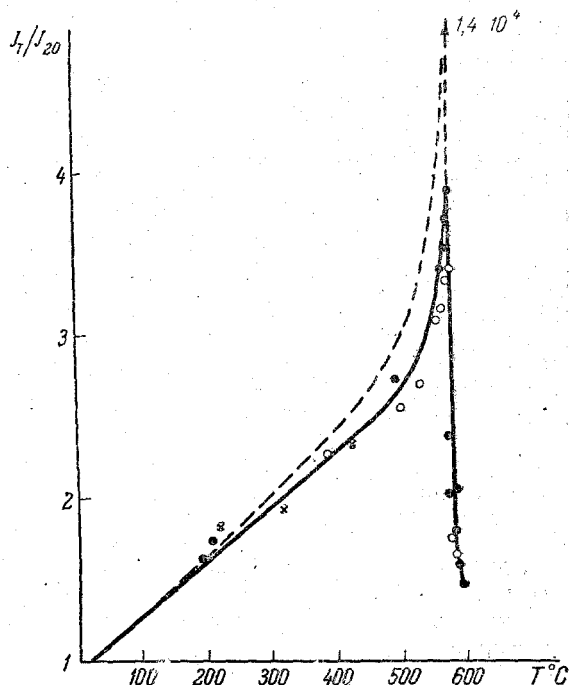


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеянного света температуры: ● — нагрев кварца; ○ — охлаждение; × — повторный опыт; — — — теоретическая кривая (для интервала температур $573-600^\circ$ полностью совпадает с экспериментальной).

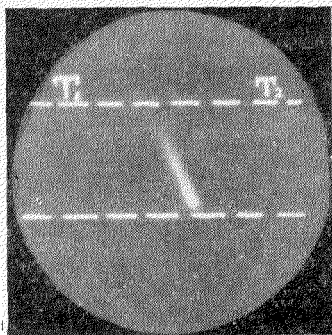


Рис. 5. Фотография пересечения первичным световым пучком полосы тумана в кварце (экспозиция 1 сек. горизонтальный градиент температуры $\approx 1 \text{ град/мм}$).

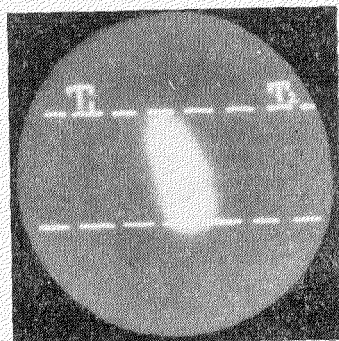


Рис. 6. Фотография пересечения первичным световым пучком полосы тумана в кварце (экспозиция 1 сек. горизонтальный градиент температуры $\approx 0,03 \text{ град/мм}$).

*) Для наглядной иллюстрации этого количественного результата укажем, что светорассеяние тумана в кварце в 10 раз интенсивнее, чем в жидком бензоле, в котором явление уже достаточно по интенсивности для лекционной демонстрации.

различной ориентации. Рентгенограммы кристаллов кварца, снятые с них до и после вышеописанных опытов, идентичны. Интенсивность рассеянного туманом света подчиняется закону Релея ($\sim \lambda^{-4}$). Рассеянный свет частично деполяризован $I_x/I_y = 6\%$. (Деполяризация света, рассеянного кварцем при температурах, смежных с λ -точкой, составляет $\sim 18\%$. В обоих случаях первичный свет линейно поляризован.)

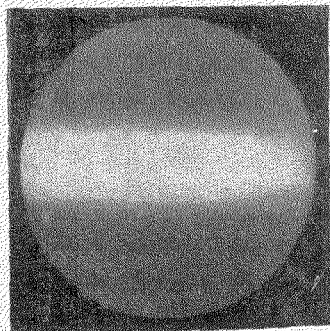


Рис. 7. Фотография первичного светового пучка в кварце (экспозиция 1 час).

Итак, исследования молекулярного рассеяния света в твердом теле (в кварце) при температуре, близкой к его λ -точке, показали, что в этом случае в кристалле имеет место интенсивная опалесценция.

Относя к дальнейшему обсуждению этого оптического явления, отметим, что описанные наблюдения уже позволяют сделать некоторый термодинамический вывод, относящийся к характеру фазового превращения кварца⁸. Именно, наличие между двумя модификациями кварца полосы тумана конечной ширины не оставляет возможности для истолкования $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения кварца как фазового перехода первого рода или, точнее, как перехода первого рода, далекого от критической точки Кюри. Таким образом, рассеяние света может в некоторых случаях служить независимым критерием для установления термодинамической характеристики фазового превращения в твердом теле.

§ 2. ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВТОРОГО РОДА

Первое по времени и пока единственное общее рассмотрение вопроса о рассеянии света при фазовых превращениях второго рода принадлежит В. Л. Гинзбургу^{9*}). Постановка вопроса и предсказание нового эффекта в работе В. Л. Гинзбурга предшествовали сообщению об обнаружении явления опалесценции в кварце⁷, исследованному, однако, по излагаемым ниже независимым соображениям.

Как известно, рассеяние света в изотропных средах описывается теорией Эйнштейна¹⁰, установившего количественную связь между интенсивностью рассеянного света I и флуктуациями оптической диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ среды. Задача о рассеянии света в кристаллах была решена в работах М. А. Леонтовича и С. Л. Мандельштама¹¹ и, в окончательной форме, Г. П. Мотулевич². На данном этапе мы ограничимся рассмотрением кварца как изотропной среды.

Согласно Эйнштейну

$$I \sim \frac{I_0 (\Delta\epsilon)^2}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность первичного светового пучка; $(\Delta\epsilon)^2 = \overline{(\epsilon - \epsilon_0)^2}$ — средний квадрат флуктуации диэлектрической проницаемости $\epsilon \equiv n^2$ вокруг ее среднего значения ϵ_0 . Пользуясь в качестве статистически независимых термодинамических переменных плотностью ρ и температурой T ,

*) Мы не считаем нужным останавливаться здесь на ранних теоретических работах, относящихся к рассеянию света в He. Эти работы исходили из специфической и оказавшейся несправедливой трактовки λ -точки He как точки конденсации в пространстве импульсов газа Бозе — Эйнштейна. Результаты этих работ были экспериментально опровергнуты.

мы можем записать:

$$(\overline{\Delta \varepsilon})^2 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 (\overline{\Delta \rho})^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 (\overline{\Delta T})^2, \quad (2)$$

выражая флуктуации ε через флуктуации ρ и T .

Опыт показывает, что во всех ранее известных случаях рассеяния света

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 (\overline{\Delta \rho})^2 \gg \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 (\overline{\Delta T})^2. \quad (3)$$

Тогда

$$(\overline{\Delta \varepsilon})^2 = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 k T b_T \frac{1}{v}, \quad (4)$$

так как

$$(\overline{\Delta \rho})^2 = \rho^2 \frac{k T b_T}{v},$$

где k — постоянная Больцмана, b_T — изотермическая сжимаемость среды и v — объем флуктуации. Учитывая неравенство (3) и воспользовавшись (4), находим:

$$I_\rho \sim I_0 k b_T \rho^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 T. \quad (5)$$

Последнее выражение дает интенсивность света I_ρ , рассеянного на неоднородностях показателя преломления среды, созданных флуктуациями ее плотности.

Выражение (5) и зависимость модуля упругости кварца от температуры, приведенная на рис. 2, уже позволили ожидать аномалии в рассеянии света в λ -точке. В самом деле, минимуму модуля упругости соответствует, очевидно, максимум сжимаемости, а следовательно, и интенсивности рассеянного света. Если учесть это обстоятельство и применить формулу Эйнштейна к кварцу, то мы получим зависимость I от T , изображенную на рис. 4 пунктирной кривой. Высокотемпературная ветвь этой пунктирной кривой настолько близко совпадает с экспериментальным графиком на участке $573-600^\circ \text{C}$, что в масштабе данного чертежа они не могут быть изображены раздельно. Таким образом, крутой подход к максимуму рассеянного света и крутой спад кривой после этого максимума могут быть переданы формулой Эйнштейна при условии учета зависимости сжимаемости кварца от температуры.

Однако явление опалесценции в самой λ -точке, т. е. сильное рассеяние света полосой тумана, лежащей между α - и β -фазами кварца, не находит себе объяснения в изложенных соображениях. Если даже допустить, что при измерениях упругих модулей были упущены их минимальные значения, то все же нет никаких оснований предполагать, чтобы сжимаемость кварца b_T могла в λ -точке возрасти в 10^4 раз. Надо помнить, что и в процессе фазового превращения кварц остается твердым телом и оптически одноосным кристаллом⁵. Следовательно, явление опалесценции требует особого объяснения.

Попытка найти это объяснение, оставаясь в рамках соотношения (2), делается в работе⁷. В этой работе указывается, что приведенная на рис. 1 зависимость показателя преломления кварца $n \equiv \varepsilon^2$ от температуры вблизи точки фазового превращения заставляет пересмотреть справедливость неравенства (3). Обозначая I_T интенсивность рассеянного света, связанную с наличием члена $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 (\Delta T)^2$ в формуле (2), мы можем

записать:

$$\frac{I_T}{I_p} = \frac{4n^2 T \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p^2}{\rho^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 b_T C_v}, \quad (6)$$

учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = \left[2n \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p \right] \quad \text{и} \quad (\Delta T)^2 = \frac{k T^2}{C_v},$$

где C_v — теплоемкость единицы объема.

Если составить отношение I_T/I_p при двух разных температурах, положив $T = \theta$ в выражении I_T и $T = T_{\text{комн}}$ в выражении I_p , то

$$\frac{I_\theta}{I_{p(T_K)}} = \frac{4n^2 \theta^2 \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p^2}{\rho^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 b_T C_v T_K}. \quad (6')$$

Это удобно для сравнения с опытом, так как при нормальных условиях все рассеяние света определяется членом I_p , а параметры среды известны сравнительно надежно.

Численные значения множителей, входящих в (6'), таковы:

$$4n^2 = 10, \quad b_T = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}; \quad \theta = 846^\circ \text{ К}; \quad \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \sim 1;$$

$$C_v = 7 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \cdot \text{см}^3.$$

Трудность возникает с подстановкой в (6') значения $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p$. Непосредственно на опыте измеряется $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p$, где p — давление, а не $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p$. Связь между этими двумя различными производными n по T может быть записана в виде:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \frac{\alpha}{b_T}, \quad (7)$$

где α — термический коэффициент объемного расширения кварца. Для $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p$ опыт К. Н. Баранского⁵ дает значение $1,2 \cdot 10^{-2} 1/\text{град}$. Значения α можно взять из цитированной выше работы П. Г. Стрелкова и др.⁴ $\alpha_{\text{макс}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. Далее, легко показать, что

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T = \rho \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \rho} \right)_T \cdot b_T \sim b_T.$$

После этих подстановок в (7) оказывается, что $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$ с точностью до 10%.

На основании этих оценок формула (6) дает для $I_T/I_p \sim 10^4$, т. е. цифру, близкую к результатам опыта. Таким образом, опалесценцию кварца вблизи λ -точки можно рассматривать как рассеяние света на оптических неоднородностях, вызванных флуктуациями температуры. Малые объемы рассеивающей среды имеют различные (флуктуирующие) показатели преломления, лежащие в пределах, даваемых крутым спадом графика зависимости n от T (см. рис. 1).

Здесь следует обратить внимание на особый смысл, вкладываемый в настоящем случае в понятие зависимости показателя преломления от

температуры. Обычно под такой зависимостью понимают изменение показателя преломления вещества в результате температурного сдвига его полос поглощения, происходящего при неизменной молекулярной структуре среды. В нормальных условиях подобная зависимость n от T ничтожна¹². Но в нашем случае изменения температуры (при $p = \text{const}$) вблизи λ -точки соответствуют, в сущности, изменениям структуры кристалла, ответственным за резкий температурный ход его показателя преломления. Поэтому приведенный вывод формулы (6) представляет собой лишь способ феноменологической оценки рассеяния света при структурной перестройке кристалла — расчет, основанный на данных о температурной зависимости показателя преломления кристалла вблизи точки фазового превращения. Эти соображения могут быть подкреплены еще следующей оценкой: простой расчет показывает, что флуктуации температуры в объемах порядка $(0,1\lambda)^3$ имеет величину $0,1^\circ \text{C}$, т. е. такие объемы могут в результате флуктуаций совершать как бы превращения из β - в α -фазу кварца и обратно. Размер объема указан в соответствии с требованиями выполняющегося для рассеянного туманом света закона Релея ($\sim \lambda^{-4}$). Вычисленное значение $V(\overline{\Delta T^2}) = 0,1^\circ$ совпадает с температурной шириной зоны тумана, оцененной в работе⁷.

Ввиду того, что большие значения $\frac{\partial n}{\partial T}$ имеют место лишь с низкотемпературной стороны от λ -точки, аномальное рассеяние света следует считать имеющим место также только при $T < \theta$, где θ — температура фазового перехода.

Изложенные выше основы теории Эйнштейна и частный случай ее специального применения к случаю опалесценции кварца дают возможность наглядно представить сущность теории В. Л. Гинзбурга⁹, предшествовавшей и опыту⁷ и только что проведенной количественной трактовке явления.

В основу расчета В. Л. Гинзбурга⁹ положено применение теории фазовых переходов второго рода Л. Д. Ландау¹³. Поскольку в излагаемой работе В. Л. Гинзбурга впервые встречается применение теории фазовых переходов второго рода к оптической статистической задаче, необходимо самым кратким образом напомнить те стороны этой теории, которые имеют непосредственное отношение к расчету.

Согласно теории Л. Д. Ландау термодинамический потенциал Φ системы вблизи λ -точки может быть представлен функцией трех величин: $\Phi = \Phi(\varphi_1, \varphi_2, \eta)$. Кроме двух обычных термодинамических переменных, например $\varphi_1 = p$ и $\varphi_2 = T$, в выражение потенциала входит еще одна переменная η , носящая название характерного параметра системы. При помощи величины η учитываются количественно те изменения Φ вблизи λ -точки, которые связаны с появлением в системе (в результате фазового перехода) некоторых новых качеств: упорядочения расположения атомов разных сортов в сплаве, изменения симметрии решетки, возникновения сверхтекучей компоненты в гелии или спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике и т. д. Параметром η могут служить разные величины, как, например, вероятность расположения атомов определенного сорта в определенных узлах кристаллической решетки (случай сплава), величина смещения атомов (или молекул) из их первоначального местонахождения при перестройке решетки, магнитный момент спонтанного намагничивания и т. д. Таких параметров, даже для одного и того же случая фазового превращения, может быть выбрано множество. Разумеется, каждому выбору η будет отвечать свое функциональное выражение Φ через p , T и η . В отличие от величины p и T параметр η не является одним из независимых термодинамических переменных, объединенных с другими лишь уравнением состояния. В равновесных условиях значение η определяется

величинами p и T , связанными с η условием минимальности термодинамического потенциала при данных p и T : $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{p, T} = 0$. Согласно смыслу параметра η его значение определяется следующим образом: равновесное значение $\eta = 0$ при $T > \theta$ и $\eta \neq 0$ при $T < \theta$, где θ — температура Кюри при данном давлении p .

Ввиду того, что вблизи точки превращения второго рода величина η принимает сколь угодно малые значения, потенциал Φ может быть в этих условиях записан следующим образом:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha \eta^2 + \frac{\beta}{2} \eta^4, \quad (8)$$

т. е. разложен в ряд по степеням малого параметра η . Коэффициенты разложения $\alpha = \alpha(p, T)$ и $\beta = \beta(p, T)$. В λ -точке, как показано в теории Л. Д. Ландау, $\alpha = 0$, поэтому при $p = \text{const}$ можно положить $\alpha = \alpha'_0(T - \theta)$. Коэффициент β обращается в нуль в критической точке Кюри. Тогда разложение Φ по степеням η не может быть ограничено членами, написанными в (8). Для равновесных значений η из условия $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$ получаем при $T < \theta$:

$$\eta_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha'_0(\theta - T)}{\beta} \text{ и при } T > \theta \quad \eta = 0.$$

Значения величины η , как и других термодинамических параметров, подвержены статистическим флуктуациям. Величина этих флуктуаций может быть вычислена общими методами. Именно, вероятность флуктуации $\Delta \eta$ при постоянных p и T пропорциональна $\exp\left(-\frac{\Delta \Phi v}{kT}\right)$, где v — объем флуктуации, k — постоянная Больцмана, а $\Delta \Phi$ — величина приращения термодинамического потенциала, вызванная флуктуацией $\Delta \eta$.

Исследование флуктуаций параметра η представляет, как показал Л. Д. Ландау, особый интерес в непосредственной окрестности λ -точек. Поясним это на рассмотренном в его работе случае расчета флуктуаций $\Delta \eta$ в сплаве. Здесь величина η характеризует степень упорядоченности в распределении атомов двух компонентов сплава по узлам его кристаллической решетки. Выше точки Кюри, где при равновесии $\eta = 0$, флуктуация $\Delta \eta = \eta$. Из (8) находим, с точностью до η^2 ,

$$\Delta \Phi = \Phi - \Phi_0 = \alpha \eta^2 = \alpha (\Delta \eta)^2.$$

Вероятность флуктуации пропорциональна указанному выше выражению. Поэтому среднее значение $\overline{(\Delta \eta)^2} = kT/2\alpha v$. Но в точке Кюри $\alpha \rightarrow 0$, а поэтому $\overline{(\Delta \eta)^2} \rightarrow \infty$, что должно проявиться в тех физических явлениях, для которых существенна однородность кристалла. Приведенный вывод о значении $\overline{(\Delta \eta)^2}$ вблизи точки Кюри относится, конечно, только к флуктуации в каждой небольшой части тела. Во всем объеме тела флуктуация упорядочения неоднородна. Поскольку член $\alpha \eta^2$ в разложении Φ вблизи точки Кюри мал, то, рассматривая флуктуации, являющиеся функциями координат, мы должны учитывать не только зависимость Φ от η , но и от градиента η

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha \eta^2 + \frac{\beta}{2} \eta^4 + \gamma (\Delta \eta)^2. \quad (9)$$

Вопрос о флуктуациях параметра η и их последствиях для рассеяния света занимает центральное место в теории В. Л. Гинзбурга.

После этих, совершенно конспективно приведенных сведений из теории фазовых переходов второго рода легко понять сущность принадлежащей В. Л. Гинзбургу общей теории молекулярного рассеяния света вблизи λ -точки.

В. Л. Гинзбург, естественно, связывает изменения оптических свойств веществ вблизи их λ -точек с возникновением того нового свойства, которое характерно для данного фазового превращения: перестройка структуры кристалла, возникновение спонтанной поляризации, сверхтекучести и т. д. Другими словами, он учитывает определенное соответствие между значениями показателя преломления и характерного параметра вещества вблизи точки превращения.

Но для вопросов рассеяния света существенно не самое значение показателя преломления, а его флуктуации, поэтому для дальнейшего расчета нужна лишь связь между флуктуациями оптической диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ и флуктуациями характерного параметра $\Delta\eta$. В первом приближении естественно предположить, что эта связь выражается простым соотношением

$$\Delta\epsilon = a\Delta\eta^2, \quad (10)$$

где a — некоторый коэффициент пропорциональности *). Для получения из сделанного предположения конкретных результатов необходимо считать флуктуации характерного параметра η , выражая через них флуктуации $\Delta\epsilon$, применить к оптической части задачи теорию рассеяния света Эйнштейна. Таким образом, суть дела будет заключаться в том, чтобы учесть в явлении рассеяния света новую причину флуктуаций ϵ . Как мы увидим из дальнейшего, раскрытие в явном виде значения характерного параметра окажется при этом даже ненужным, так как в конечную формулу для интенсивности света, «рассеянного на флуктуациях характерного параметра», величина η не войдет.

Учет рассеяния света, вызванного новой причиной, позволяет обобщить формулу (2), которая теперь запишется так:

$$(\overline{\Delta\epsilon})^2 = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho}\right)_{T,\eta}^2 (\overline{\Delta\rho})^2 + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_{\rho,\eta}^2 (\overline{\Delta T})^2 + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta^2}\right)_{\rho,T}^2 (\overline{\Delta\eta^2})^2, \quad (11)$$

где $\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta^2}\right)_{\rho,T}$ соответствует коэффициенту a в соотношении (10). Форма написанного выражения (11) показывает, что флуктуации плотности, температуры и характерного параметра η рассматриваются как независимые друг от друга. Второй член в новом выражении $(\Delta\epsilon)^2$ на основании обычных соображений предполагается всегда малым, а последний, наоборот, преобладающим вблизи точки фазового перехода.

Значение $(\overline{\Delta\epsilon})^2_\eta$ должно быть вычислено с помощью принятого выражения термодинамического потенциала. Проведение нужного расчета для случая $T < \theta$ достаточно просто и дает:

$$(\overline{\Delta\epsilon})^2_\eta = a^2 \frac{k\theta}{\beta_0\nu}. \quad (12)$$

Случай $T > \theta$, как более сложный, недавно заново рассмотрен В. Л. Гинзбургом и А. П. Леванюком¹⁴. Мы, имея в виду изложить здесь лишь основные положения теории В. Л. Гинзбурга, не останавливаемся на этом пункте.

*) Пропорциональность между $\Delta\epsilon$ и $\Delta\eta^2$, а не $\Delta\eta$ должна иметь место потому, что знак, стоящий перед η , не должен быть существен для значения величины $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$.

Найденное значение $(\overline{\Delta\varepsilon})^2$ может быть подставлено в общее выражение вида (1) для интенсивности рассеянного света, которую мы теперь обозначим I_η . Однако для дальнейших оценок удобнее составить отношение I_η/I_p , где I_p , как и выше, обозначает интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности. Тогда находим:

$$\frac{I_\eta}{I_p} = \frac{a^2 \theta}{\beta_\theta \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 b_T T}, \quad (13)$$

где θ и T — те температуры, при которых взяты соответственно значения I_η и I_p . Использование отношения I_η/I_p , так же как и раньше отношения I_T/I_p (6), позволяет обойти трудность с отысканием абсолютного значения I_η .

Выражение (13) весьма существенно. Оно показывает, что при фазовых переходах, близких к критической точке Кюри, в которой $\beta_\theta = 0$, рассеяние света на флуктуациях характерного параметра становится весьма интенсивным, аналогичным критической опалесценции. Правда, в самой критической точке Кюри выражение (13) потеряет смысл при $\beta_\theta = 0$. Это указывает, что тогда надо пользоваться разложением термодинамического потенциала вида (9). Но для приближенных оценок можно применять формулу (13) и вблизи точки Кюри, идя изложенным ниже путем.

Значение $a^2 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta^2} \right)_{p,T}$ выражается из условия (10) следующим образом:

$$a^2 = \frac{(\Delta\varepsilon)^2}{\eta^4} = \frac{4n^2 (\Delta n)^2}{\eta^4}. \quad (14)$$

Изменение показателя преломления Δn есть разность между значениями n в точке перехода, где $\eta_0^2 = 0$ и в точке с рассматриваемым значением η_0^2 .

Коэффициент β_θ , вошедший в (13) из разложения термодинамического потенциала по степеням η , может быть представлен, согласно общей теории Л. Д. Ландау, через разность значения теплоемкостей ΔC_p двух фаз кристалла

$$\frac{1}{\beta_\theta} = \frac{\eta^4 \theta}{\Delta C_p (\theta - T)^2}. \quad (15)$$

Подставляя (14) и (15) в (13), находим:

$$\frac{I_\eta}{I_p} = \frac{4n^2 (\Delta n)^2_{p,T} \theta^2}{\Delta C_p (\theta - T)^2 \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2_{p,T} b_T T}. \quad (16)$$

Далее, для численного подсчета величина $(\Delta n)^2_{p,T}$ отождествляется с измеренным К. Н. Баранским⁶ значением $(\Delta n)_p$ $1,2 \cdot 10^{-3}$, а разность $(\theta - T)$ — с температурной шириной полосы тумана $\sim 0,1^\circ\text{C}$. Скачок теплоемкости $\Delta C_p = 4,2 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \cdot \text{см}^3$. Значения величин $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)$ и b_T уже обсуждались выше, в связи с количественной оценкой результатов расчета по формуле (6'). Окончательно $I_\eta \sim 10^4 \cdot I_p$, что находится в хорошем согласии с опытом⁷.

Таким образом, последовательно развитое В. Л. Гинзбургом новое представление о рассеянии света на флуктуациях характерного параметра при фазовых переходах второго рода, оказалось вполне плодотворным.

Сравнивая выражения (6') и (16), мы видим, что они различаются лишь тем, что в знаменателе (6') имеется множитель C_v , а в (16) — ΔC_p . Подобное сходство результатов, полученных различными путями, не слу-

чайно, так как в обоих расчетах использовался термодинамический метод, а флуктуации характерного параметра связаны с флуктуациями температуры соотношением

$$\overline{(\Delta\eta)^2} = \frac{C_v (\Delta T^2)}{b_T v}.$$

Таким образом, результат прямого феноменологического использования зависимости n от T для объяснения нового явления и применение общей теории фазовых переходов второго рода не находятся в противоречии.

Поскольку $C_p \sim C_v \sim \Delta C_p$, вопрос о точности совпадения результатов применения обеих формул с опытными данными решается, в сущности, одинаково. При численной интерпретации обеих формул не удается отождествить все нужные параметры с результатами их прямых экспериментальных измерений. Если специальные измерения таких величин как $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$

или $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}\right)_{p,T}$ лежат на пределе экспериментальной техники, то дело обстоит проще с отысканием C_p и b_T вблизи точек перехода.

Обнаружение интенсивных флуктуаций вблизи λ -точки, геометрическая локализация пограничной области двух фаз кристалла, успешный расчет общими методами происходящих в ней явлений — все это вместе взятое выдвигает задачу более подробного исследования явлений вблизи фазовых переходов второго рода.

Роль флуктуаций при фазовых переходах второго рода неоднократно подчеркивает также В. К. Семенченко. С этой точки зрения он рассматривает и явление опалесценции кварца в своей работе о фазовых переходах второго рода в анизотропных средах¹⁵.

§ 3. ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВТОРОГО РОДА

В 1947 г. Пеллам и Сквайр¹⁶, изучая распространение первого звука в жидком гелии, обнаружили аномальные значения его скорости и коэффициента поглощения вблизи λ -точки. Оказалось, что вблизи точки фазового перехода ($\theta = 2,19^\circ \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$) скорость звука в He проходит через неглубокий минимум, а коэффициент поглощения — через очень резкий максимум. Оба явления были подробнее и тщательнее исследованы позднее Чезом¹⁷, данные которого по поглощению мы здесь и приводим (рис. 8).

Мы видим, что в интервале температуры $\sim 0,03^\circ$ коэффициент поглощения возрастает более чем в сто раз. Экспериментально найденное совпадение величин κ/ω^2 для двух частот (2 и 12,1 мц) позволяет заключить, что коэффициент поглощения первого звука в He, вблизи λ -точки, пропорционален квадрату частоты. Автор отмечает, что, изменяя температуру опыта и плавно проходя через λ -точку, можно было непрерывно регистрировать прошедший сквозь гелий звуковой сигнал. Его амплитуда не обращалась в нуль в λ -точке, но проходила через четкий минимум. Последний результат не стоит в противоречии с видом приведенного на рис. 8 графика. Разрыв кривой после λ -точки связан с недоступностью для точных измерений интервала температур $\sim 0,002^\circ$ выше точки превращения. На этом обстоятельстве, не имеющем отношения к акустическим свойствам гелия, мы здесь останавливаться не будем.

Л. Д. Ландау и И. М. Халатников¹⁸ рассмотрели в общем виде вопрос о поглощении звука вблизи точек фазового перехода второго рода. Они пришли к выводу, что вблизи λ -точки должно иметь место аномальное поглощение звука.

Для понимания хода развития их соображений нам надо вернуться к разложению термодинамического потенциала по параметру η см. (8) и к свойствам коэффициентов этого разложения α и β .

Кроме того, поскольку в этом случае речь будет идти, разумеется, о релаксационном поглощении звука, необходимо рассмотреть вопрос о том, как протекают во времени процессы установления термодинамического равновесия в рассматриваемой системе.

Пусть система, описываемая одним параметром η , находящаяся в несимметричном состоянии, выведена из состояния равновесия. Скорость приближения параметра η к равновесному значению η_0 определяется кинетическим уравнением

$$\frac{d\eta}{dt} = \gamma \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}, \quad (17)$$

где γ — кинетический коэффициент, о котором мы будем предполагать, что он не обладает какими-либо особенностями вблизи $T = \theta$.

Разлагая производную $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$ в ряд по разности $(\eta - \eta_0)$ при помощи (17), находим:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} &= 4\gamma\beta\gamma_0^2 (\eta - \eta_0) = \\ &= -\frac{1}{\tau} (\eta - \eta_0). \end{aligned} \quad (18)$$

Отсюда следует, что время релаксации τ , характери-

зующее установление равновесия в несимметричной фазе, равно

$$\tau = -\frac{1}{4\beta\gamma\gamma_0^2}. \quad (19)$$

Вблизи λ -точки имеем:

$$\tau = -\frac{1}{4\gamma\alpha_0'(\theta - T)}. \quad (20)$$

Следовательно, время релаксации вблизи точки перехода быстро возрастает по мере приближения к λ -точке. Установление равновесия, таким образом, вблизи λ -точки происходит чрезвычайно медленно, а это должно приводить к заметному релаксационному затуханию звука. Совершенно очевидно, что такое anomальное затухание звука будет наблюдаться только в несимметричной фазе, т. е. ниже θ (при заданном давлении). В симметричной же фазе параметр η тождественно равен нулю во всех состояниях, как равновесных, так и неравновесных, а следовательно, никаких аномалий описанного типа в поглощении звука не будет.

Получив принципиально важный вывод о зависимости времени релаксации от температуры, Л. Д. Ландау и И. М. Халатников используют

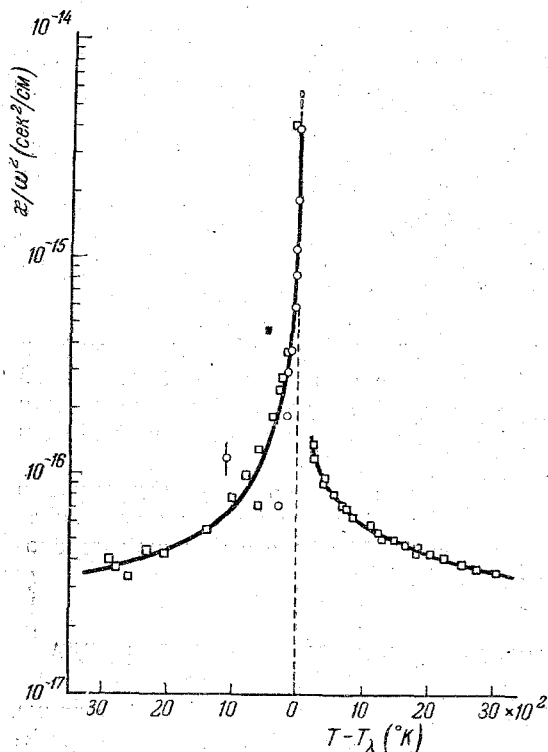


Рис. 8. Зависимость коэффициента поглощения звука в гелии от температуры.

далее релаксационную теорию поглощения звука Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича¹⁹. Найденное этим путем выражение коэффициента поглощения звука в жидкости имеет вид

$$\kappa = \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{1}{2c_1^3} (c_1^2 - c_{II}^2). \quad (21)$$

Здесь ω — частота звука. Величины c_1 и c_{II} есть равновесные скорости звука соответственно в высокотемпературной и низкотемпературной фазах*).

Время релаксации τ вблизи λ -точки определяется формулой (20). Оно быстро возрастает при приближении T к λ -точке. Согласно (21) при приближении к λ -точке (при заданной частоте звука ω) коэффициент поглощения также возрастает. В непосредственной же окрестности λ -точки ($\omega\tau \sim 1$) величина κ достигает максимума, а затем начинает убывать. Такова общая картина явления аномального поглощения звука вблизи λ -точки в низкотемпературной фазе.

Величина скачка скорости звука в λ -точке $c_{II} - c_1$, входящая в формулу для κ , может быть выражена через обычно хорошо известную величину скачка теплоемкости в λ -точке¹³.

Сопоставление развитой теории с результатами опыта было выполнено с помощью данных Чеза¹⁷, относящихся к гелию. Сравнив экспериментальные значения коэффициента поглощения при различных температурах (применявшиеся в¹⁷ частоты равнялись 2 и 12,1 мегагц/сек), авторы находят величину времени релаксации. Экспериментально полученное значение времени релаксации прекрасно следует температурной зависимости, даваемой формулой (23):

$$\tau = \frac{4 \cdot 10^{-13}}{\theta - T} \text{ сек.} \quad (22)$$

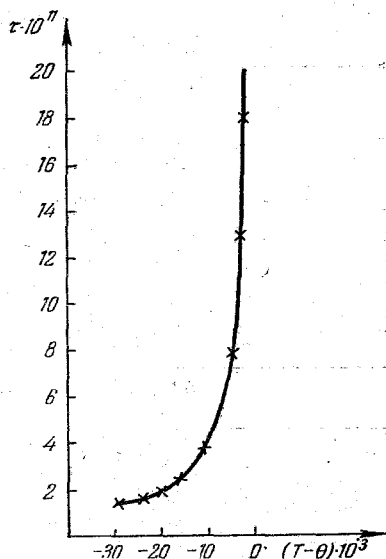


Рис. 9. Зависимость от температуры времени релаксации в гелии.

На рис. 9 приведен график зависимости τ от $(\theta - T)$, построенный согласно формуле (22). Вычисленные по формуле (21) из данных Чеза для κ значения τ нанесены на этом графике крестиками.

§ 4. ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА ПРИ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ВТОРОГО РОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

Термодинамическая общность расчета Л. Д. Ландау и И. М. Халатникова¹⁸ и успех применения их результатов к случаю гелия выдвигают задачу отыскания аномального поглощения звука вблизи λ -точек в твердых телах.

По вышеизложенным соображениям И. А. Яковлевым, Т. С. Величиной и К. Н. Баранским²⁰ была предпринята попытка найти аналогичный эффект при фазовом переходе второго рода в кристалле сегнетовой соли,

*) Формулой, аналогичной (21), пользовался П. Е. Степанов²⁴ при анализе данных о поглощении упругих колебаний β -латуни вблизи точки Кюри. Автор, однако, не учитывал существенной вблизи точки фазового перехода температурной зависимости времени релаксации.

общие свойства которой относительно хорошо известны. Последовательная трактовка ее верхней точки Кюри ($+24^\circ\text{C}$) как фазового перехода второго рода дана в работах В. Л. Гинзбурга²², напечатанных, в частности, и в настоящем журнале. Поэтому мы не обсуждаем здесь вопрос о характере этого фазового превращения в сегнетовой соли. Отметим лишь, что ее сегнетоэлектрические свойства и механизм ее поляризации при распространении в ней звука требуют, разумеется,

специально теоретического рассмотрения. Поэтому теория Л. Д. Ландау и И. М. Халатникова в изложенном выше виде определила только общее направление экспериментального исследования.

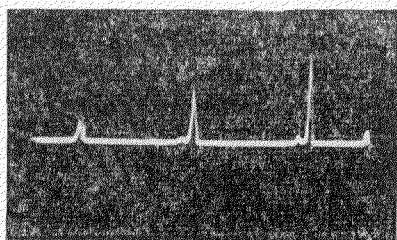
Следуя принятому выше порядку изложения материала, приведем сначала относящиеся к этому вопросу экспериментальные факты.

Как указано в²⁰, ультразвуковые импульсы с частотой 5 мГц, длительностью 1,5 мсек, со скважностью 0,002 сек. подавались с передающего пьезокварца на монокристалл сегнетовой соли. С приемного кварца, расположенного на противоположной стороне кристалла, сигналы поступали через усилитель на вход импульсного осциллографа, использовавшегося для измерения амплитуды сигналов. Кристалл сегнетовой соли и пьезокварцы помещались в термостат. Исследования проводились вблизи верхней точки Кюри.

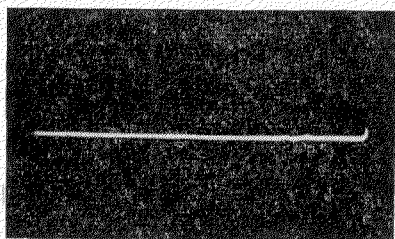
При фазовом превращении может иметь место изменение акустического сопротивления кристалла, а следовательно, и граничных условий при двукратном переходе звука через границу кварц — сегнетовая соль. Поэтому для исключения граничных условий коэффициент поглощения определялся из одновременных измерений затухания звука в двух кристаллах различной толщины.

Опыты выяснили тесную связь условий поглощения звука с сегнетоэлек-

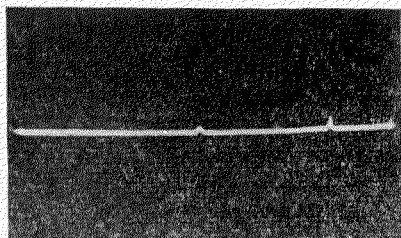
трическими и пьезоэлектрическими свойствами кристалла. Оказалось, что поглощение продольных акустических волн, распространяющихся вдоль оси z кристалла, не имеет существенных особенностей в точке Кюри. То же самое относится и к поперечным волнам, распространяющимся вдоль оси z и поляризованным вдоль оси x . Но совсем иначе обстоит дело с поперечными волнами, распространяющимися вдоль оси z и поляризованными по оси y . При прохождении через кристалл амплитуда импульсов таких волн резко убывает при приближении температуры сегнетовой соли к точке Кюри. О качественной стороне этого явления можно судить по приведенным на рис. 10 осциллограммам сигналов на приемном пьезокварце. Условия получения всех трех осциллограмм тождественны во всем, кроме значений температуры кристалла, указанных в подписи к рисунку.



а)



б)



в)

Рис. 10. Осциллограммы ультразвуковых импульсов, прошедших через кристалл сегнетовой соли: а) $T > \theta$; б) $T \sim \theta$; в) $T < \theta$.

Количественная сторона явления представлена на рис. 11. Здесь приведена зависимость от температуры амплитудного коэффициента поглощения κ см⁻¹ поперечных волн указанной выше поляризации. График зависимости $\kappa(T)$ показывает, что вблизи точки Кюри значения κ превышают в ~ 12 раз величину $\kappa_{35^\circ\text{C}} \approx 0,5$ см⁻¹.

Таким образом, было установлено, что в сегнетовой соли, вблизи ее верхней точки Кюри, имеет место явление аномального поглощения звука.

Связь этого явления с электрическими свойствами кристалла становится ясной, если мы учтем хорошо известное соответствие между электрической поляризацией сегнетовой соли и действующими в ней деформациями²³. Именно, деформация сдвига вдоль оси y вызывает электрическую поляризацию кристалла вдоль его сегнетоэлектрической оси x . Как раз этот вид деформаций и создается в кристалле той поперечной волной, для которой обнаружено новое явление. В целях выяснения роли доменной структуры, образующейся в сегнетовой соли ниже точки Кюри, были сделаны опыты с монокристаллами.

Получение таких образцов возможно, как было показано М. А. Чернышевой²⁵, путем наложения на кристаллы электростатического поля достаточной напряженности вдоль сегнетоэлектрической оси кристалла. Общая схема эксперимента оставалась в этой серии опытов прежней. Опыты показали, что при температурах выше точки Кюри поглощение звука не изменяется под действием поля. При температурах на 10—12° ниже точки Кюри амплитуда звука увеличивается под действием поля на 10—15 %

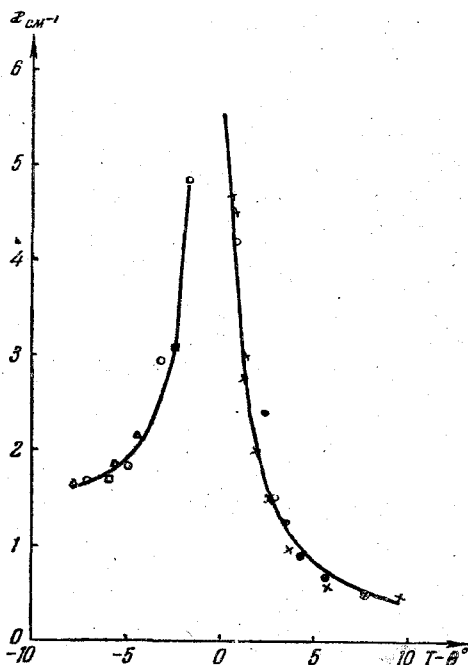
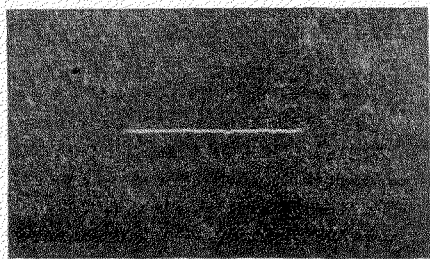
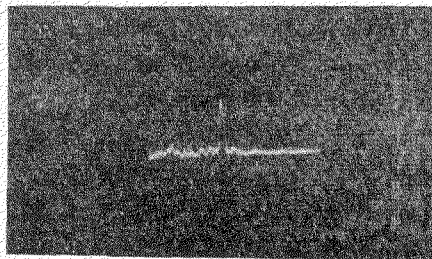


Рис. 11. Зависимость коэффициента поглощения звука в сегнетовой соли от температуры.



а)



б)

Рис. 12. Осциллограммы ультразвуковых импульсов, прошедших через сигнал сегнетовой соли: а) неполяризованный кристалл $T \sim 0$; б) поляризованный кристалл $T \sim 0$.

по сравнению со своим значением при той же температуре, но вне поля.

Максимальное влияние на поглощение звука поле оказывает при температурах, немного меньших температуры Кюри. Качественную картину

этого явления можно видеть на рис. 12. На этом рисунке приведены две осциллограммы звуковых сигналов, прошедших через кристаллы сегнетовой соли. Температура опыта в обоих случаях одинакова и ниже точки Кюри на $\sim 0,2^\circ$. На осциллограмме, снятой без поля, акустический сигнал мало заметен. Следующая осциллограмма соответствует опыту с кристаллом, поляризованным постоянным напряжением 600 в/см.

Приведенные фотографии наглядно демонстрируют сильное влияние электростатического поля на поглощение звука в сегнетовой соли вблизи ее верхней точки Кюри. Измерения показывают, что под действием поля амплитуда звукового сигнала возрастает в десятки раз. На рис. 13 мы приводим типичные графики зависимости от температуры амплитуды сигнала, прошедшего через сегнетовую соль. Сплошная кривая

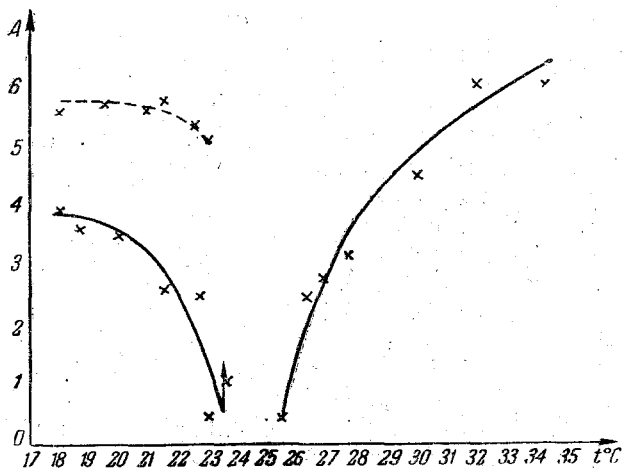


Рис. 13. Зависимость от температуры амплитуды звукового сигнала, прошедшего через кристалл сегнетовой соли. (Пунктирный график соответствует поляризованному кристаллу.)

соответствует неполяризованному кристаллу, пунктирная — поляризованному кристаллу. Высокотемпературные ветви обеих кривых одинаковы.

Таким образом, и в случае фазового перехода второго рода в сегнетоэлектрике, как и в гелии, вблизи λ -точки наблюдается сильное затухание звука.

Теперь, после изложения экспериментальных результатов, относящихся к сегнетовой соли, мы можем перейти к принадлежащему Л. Д. Ландау теоретическому рассмотрению вопроса. Решение новой задачи было проведено Л. Д. Ландау согласно тем общим соображениям о характере релаксационных процессов при фазовых переходах второго рода, которые были изложены выше. При конкретном применении этих соображений к случаю сегнетовой соли необходимо учесть следующие обстоятельства: анизотропию среды, наличие пьезоэффекта при распространении акустической волны, зависимость диэлектрической проницаемости ϵ кристалла от температуры, возможную поляризацию кристалла внешним электростатическим полем.

Поэтому термодинамический потенциал кристалла Φ должен быть записан так:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha D_x^2}{8\pi} + \frac{\beta D_x^2}{16\pi} - \lambda D_x Y_z - \frac{\mu}{2} Y_z^2 - \frac{1}{4\pi} D_x E_x^{\text{внешн}}. \quad (1)$$

Здесь D_x — компонента вектора индукции вдоль кристаллографической оси x ; E_x — соответствующая компонента вектора напряженности внешнего поля; Y — сдвиговое напряжение вдоль оси y ; $\mu = \frac{1}{c_{44}^D} = S_{44}^D$ — модуль сдвига при постоянной индукции D ; $\lambda = \frac{d_{14}}{\epsilon_x}$ — пьезоконстанта сегнетовой соли; α и β — зависящие от температуры и давления коэффициенты разложения термодинамического потенциала по степеням D_x . Анизотропия кристалла учтена в выражении термодинамического потенциала в той форме, в какой это необходимо при рассмотрении сдвиговой волны, распространяющейся вдоль оси z . Индексы при упругих и пьезоэлектрических константах кристалла имеют общепринятый в кристаллофизике смысл, ниже мы их опускаем.

Изменения D во времени связаны с Φ кинетическим уравнением

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \gamma \frac{\partial \Phi}{\partial D}. \quad (\text{II})$$

Здесь γ — кинетический коэффициент, о котором мы будем предполагать, что он не обладает какими-либо особенностями вблизи точки Кюри.

Правая часть уравнения может быть представлена рядом

$$\frac{\partial \Phi}{\partial D} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial D} \right)_{D=D_0} + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial D^2} \right)_{D=D_0} (D - D_0) + \dots \quad (23)$$

Рассмотрим случай температуры $T > \theta$, где θ — температура Кюри:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial D} = \frac{\alpha D}{4\pi} - \lambda Y, \quad (24)$$

где мы пренебрегли членом $\frac{\beta D^3}{4\pi}$.

Приравнявая это выражение нулю, находим равновесное значение D_0 , соответствующее напряжению Y ,

$$D_0^2 = \frac{4\pi\lambda Y}{\alpha}. \quad (25)$$

Вычисляя $\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial D^2} \right)_{D=D_0}$ и используя (25), находим, что уравнение (II) может быть записано так:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \gamma \left(\frac{\alpha}{4\pi} D - \lambda Y \right). \quad (26)$$

В случае $T < \theta$ надо учесть спонтанную поляризацию сегнетоэлектрика. Поэтому

$$D = D_{\text{спонт}} + D_{\text{звук}},$$

где $D_{\text{спонт}} \gg D_{\text{звук}}$.

Теперь равновесное значение $D_0^2_{\text{спонт}} = -\frac{\alpha}{\beta}$ и соответственно

$$D_0 = -\frac{4\pi\lambda Y}{2\alpha}.$$

Поэтому уравнение (26) теперь запишется так:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \gamma \left(-\frac{2\alpha}{4\pi} D - \lambda Y \right), \quad (27)$$

Нам надо установить связь между индукцией D и упругим напряжением Y в плоской звуковой волне. Мы можем это сделать, положив $D \sim e^{i(\omega t - kx)}$. Тогда выражения (26) и (27) запишутся соответственно так:

$$D = \frac{4\pi\lambda Y}{\alpha - \frac{i4\pi\omega}{\gamma}} \quad \text{для } T > \theta,$$

$$D = \frac{4\pi\lambda Y}{-2\alpha - \frac{i4\pi\omega}{\gamma}} \quad \text{для } T < \theta.$$

Вводя для единообразия последних двух выражений обозначения $\alpha = \varphi$ при $T > \theta$ и $2\alpha = \varphi$ при $T < \theta$, находим:

$$D = \frac{4\pi\lambda Y}{\varphi - \frac{i4\pi\omega}{\gamma}}. \quad (28)$$

Обращаясь теперь к связи между деформацией и упругим напряжением

$$y = -\frac{\partial \Phi}{\partial Y} \quad (III)$$

и используя (I), находим:

$$y = \mu Y + \lambda D \quad (29)$$

и

$$Y = \frac{y - \lambda D}{\mu}. \quad (30)$$

Подставляя (28) в (30) и воспользовавшись (29), имеем:

$$D = \frac{\frac{4\pi\lambda}{\mu} y}{\varphi + \frac{4\pi\lambda^2}{\mu} - \frac{i4\pi\omega}{\gamma}} \quad (31)$$

и

$$y = \left(\mu + \frac{4\pi\lambda^2}{\varphi - \frac{i4\pi\omega}{\gamma}} \right) Y. \quad (32)$$

Итак, используя выражения (I—III) и общие свойства термодинамического потенциала вблизи λ -точки, мы нашли нужные нами связи (28), (31), (32) между индукцией, деформацией и упругим напряжением в акустической волне, распространяющейся в сегнетовой соли, находящейся в состоянии, близком к точке Кюри. Полученные соотношения сразу показывают, что акустическая волна будет в этом случае испытывать релаксационное поглощение. В самом деле, комплексные знаменатели всех трех выражений имеют типичный для описания релаксирующих процес-

сов вид. Например, выражение (32), связывающее деформацию с упругим напряжением, прямо указывает на то, что работа за каждый периодический цикл в акустической волне будет отлична от нуля. Причиной диссипации энергии будут ее потери на релаксирующую поляризацию кристалла (28). Далее, из обсуждаемых выражений следует, что время релаксации при установлении термодинамического равновесия в сегнетоэлектрике определяется вблизи точки Кюри выражением

$$\tau = \frac{4\pi}{\varphi\gamma}. \quad (33)$$

Мы еще вернемся к этим вопросам, но сначала доведем до конца наш расчет, отыскав коэффициент поглощения звука. Волновой вектор акустической волны можно найти из волнового уравнения

$$\rho Y = \frac{\partial Y}{\partial z}, \quad (IV)$$

соотношения (32) и условий $y \propto e^{i(\omega t - kx)}$ и $Y \propto e^{i(\omega t - kx)}$. Тогда

$$k^2 = \rho \omega^2 \left(\mu + \frac{4\pi\lambda^2}{\varphi - \frac{i4\pi\omega}{\gamma}} \right), \quad (34)$$

а амплитудный коэффициент поглощения χ будет выражен соотношением

$$\chi^2 = \frac{\omega^2 \rho}{2} \left(\mu \sqrt{1 + \frac{8\pi\lambda^2 (\mu\varphi + 2\pi\lambda^2)}{\varphi^2 + \frac{16\pi^2 \omega^2}{\gamma^2}}} - \mu - \frac{4\pi\lambda^2 \varphi}{\varphi^2 + \frac{16\pi^2 \omega^2}{\gamma^2}} \right). \quad (35)$$

Используя в дальнейшем численные значения входящих в (35) параметров, легко показать, что второе слагаемое в подкоренном выражении много меньше единицы. Поэтому получаем окончательно:

$$\chi^2 = \frac{\omega^2 \rho}{2} \frac{8\pi^2 \lambda^4}{\mu \left(\varphi^2 + \frac{16\pi^2 \omega^2}{\gamma^2} \right)}. \quad (36)$$

Теперь остается только выяснить значения φ и γ . Что касается γ , то эта величина, вошедшая в расчет из кинетического уравнения (II), не может быть вычислена в рамках развитой квазитермодинамической теории. Величину γ можно найти, лишь используя для этого хотя бы одно экспериментальное значение χ или, другими словами, привязав теоретическую функцию в одной точке к экспериментальным результатам. Так мы и поступим в дальнейшем.

Совсем иначе обстоит дело со значениями $\varphi = \alpha$ при $T > \theta$ и $\varphi = -2\alpha$ при $T < \theta$. Как мы знаем из изложенных выше общих положений теории фазовых переходов второго рода¹³, коэффициент $\alpha \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \theta$. Это обстоятельство сразу указывает нам на рост коэффициента поглощения звука χ и времени релаксации τ при $T \rightarrow \theta$, в полном согласии с общим положением, сформулированным в¹⁸. Но существенно, что величина α имеет ясный физический смысл и стремится к нулю по вполне определенному и известному нам закону. Именно, если обратиться к указанной выше работе В. Л. Гинзбурга²², в которой точка Кюри сегнетоэлектрика рассматривается как фазовый переход второго рода, то легко показать, что

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon} \text{ для } T > \theta \text{ и } \alpha = -\frac{1}{2\varepsilon} \text{ для } T < \theta.$$

Но, как хорошо известно, ϵ вблизи точки Кюри подчиняется закону Кюри — Вейсса:

$$\epsilon = \frac{4\pi C}{T - \theta} \quad \text{для } T > \theta \quad \text{и} \quad \epsilon = -\frac{2\pi C}{T - \theta} \quad \text{для } T < \theta,$$

где $C = 180$ есть константа Кюри. Следовательно, теперь мы можем написать:

$$\varphi = \frac{T - \theta}{4\pi C}; \quad \tau = \frac{16\pi^2 C}{(T - \theta)\gamma} \quad \text{при } T > \theta,$$

$$\varphi = \frac{\theta - T}{2\pi C}; \quad \tau = \frac{8\pi^2 C}{(\theta - T)\gamma} \quad \text{при } T < \theta.$$

Таким образом, мы видим, что вблизи точки Кюри растут и χ и τ .

Пользуясь экспериментальными данными для χ , находим значения γ и τ :

$$\tau = \frac{5,2 \cdot 10^{-8}}{T - \theta} \quad \text{при } T > \theta; \quad \tau = \frac{2,6 \cdot 10^{-8}}{\theta - T} \quad \text{при } T < \theta.$$

На рис. 14 приведена вычисленная теоретическая зависимость χ от $T - \theta$.

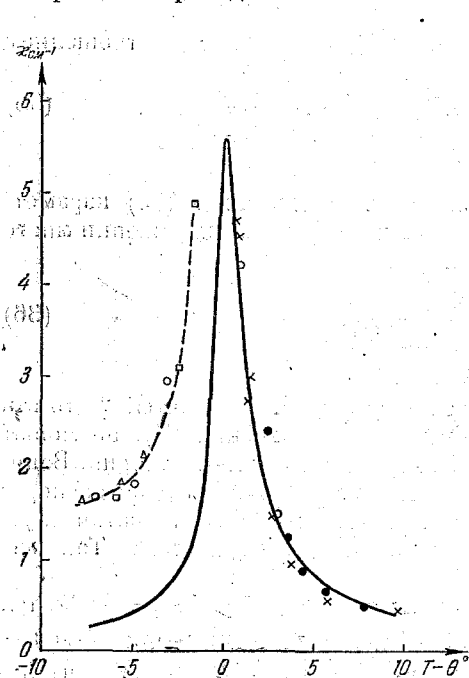


Рис. 14. Зависимость от температуры коэффициента поглощения звука в сегнетовой соли по теоретическим и экспериментальным данным.

На том же рисунке нанесены точками экспериментально найденные значения χ .

Мы видим, что высокотемпературная ветвь теоретической кривой находится в прекрасном совпадении с опытными данными. Низкотемпературная ветвь теоретического графика для χ проходит существенно ниже экспериментальных значений коэффициента поглощения. Однако это обстоятельство легко объясняется. В самом деле, теория Л. Д. Ландау разработана для монокристалла, а ниже точки Кюри сегнетоэлектрик, как правило, в результате спонтанной поляризации разбивается на отдельные домены. На границах этих доменов должно происходить рассеяние звука. Кроме того, ниже точки Кюри в сегнетоэлектрике имеют место гистерезисные явления. В этом и надо видеть причины превышения экспериментальных значений χ над теоретическими. Описанные выше опыты по исследованию распространения звука в поляризованном кристалле подтверждают эту точку зрения.

Действительно, как видно на рис. 13, значения амплитуд звукового сигнала существенно возрастают под действием поля при температурах $T < \theta$. Но наложение на кристалл электрического поля вблизи точки Кюри приводит именно к формированию монокристалла, как это убедительно показано М. А. Чернышевой²⁵. Поэтому

симметрия обеих ветвей амплитудной кривой для монокристалла подтверждает справедливость теории и выше и ниже λ -превращения.

Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов означает также постоянство величины γ , а это в свою очередь делает надежным приведенное выше определение времени релаксации при установлении состояния термодинамического равновесия в системе кристалла сегнетовой соли.

Таким образом, теория Л. Д. Ландау позволила выяснить релаксационную природу аномального поглощения звука в сегнетоэлектрике вблизи точки Кюри и в гелии вблизи λ -точки. При этом теория в согласии с опытом показывает, что аномальное поглощение звука в гелии должно иметь место только в низкотемпературной фазе, а в сегнетовой соли — по обе стороны точки Кюри.

Общим итогом изучения поглощения звука в этих двух случаях является доказательство зависимости от температуры времени релаксации в системе, находящейся в состоянии, близком к фазовому превращению второго рода.

В заключение акустической части нашего обзора следует повторить высказанные выше соображения о целесообразности развития дальнейших исследований в непосредственной окрестности фазовых переходов второго рода.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, *Zs. f. Phys.* **43**, 773 (1927); **45**, 442 (1927).
2. Г. П. Мотулевич, *Труды ФИАН* **5** (1950).
3. Н. Н. Синельников, *ДАН СССР ХСII*, 369—372 (1953).
4. П. Г. Стрелков и Г. И. Косоуров, *Изв. АН СССР, серия физич.* **XVII**, № 3, 383—388 (1953).
5. К. Н. Баранский, *Дипломная работа МГУ* (1953).
6. A. Pégrier et R. Mandrot, *Comp. Rend.* **175**, 622 (1922).
7. И. А. Яковлев, Т. С. Величина, Л. Ф. Михеева, *Кристаллография* **1**, 123—131 (1956); *ДАН СССР* **107**, 675—677 (1956).
8. И. А. Яковлев, Т. С. Величина, Л. Ф. Михеева, *Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии*, Изд. АН СССР, М. — Л. (1957).
9. В. Л. Гинзбург, *ДАН СССР* **105**, 240—243 (1955).
10. A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **35**, 1275 (1910).
11. М. А. Леонтович и С. Л. Мандельштам, *Phys. Zs. d. Sowjetunion* **1**, 317 (1932).
12. F. Roesels, *Lehrb. d. Kristallographie*, Leipzig u. Berlin Teubner (1906).
13. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Гостехиздат, М. — Л. (1951).
14. В. Л. Гинзбург и А. П. Леванюк, *Сборник статей, посвященных памяти акад. Г. С. Ландсберга*, Изд. АН СССР, М. — Л. (1957).
15. В. К. Семенченко, *Кристаллография* **2**, вып. 1 (1957).
16. I. K. Pellam a. C. F. Squire, *Phys. Rev.* **72**, 1245 (1947).
17. C. Chase, *Proc. Roy. Soc.* **220**, 116 (1953).
18. Л. Д. Ландау и И. М. Халатников, *ДАН СССР* **96**, 469 (1954).
19. Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович, *ДАН СССР* **3**, 111 (1936); *ЖЭТФ* **7**, 438 (1937).
20. И. А. Яковлев, Т. С. Величина, К. Н. Баранский, *ЖЭТФ* **32**, вып. 4 (1957); *ЖЭТФ* **32**, № 9 (1957).
21. И. В. Курчатов, *Сегнетоэлектрики*, ОНТИ, М. — Л. (1935).
22. В. Л. Гинзбург, *УФН* **38**, 490 (1949).
23. У. Мэзон, *Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке*, ИЛ, М. (1952).
24. П. Е. Степанов, *ДАН* **74**, 217 (1950).
25. М. А. Чернышева, *ДАН* **81**, 1065 (1951).