

Wykład 14

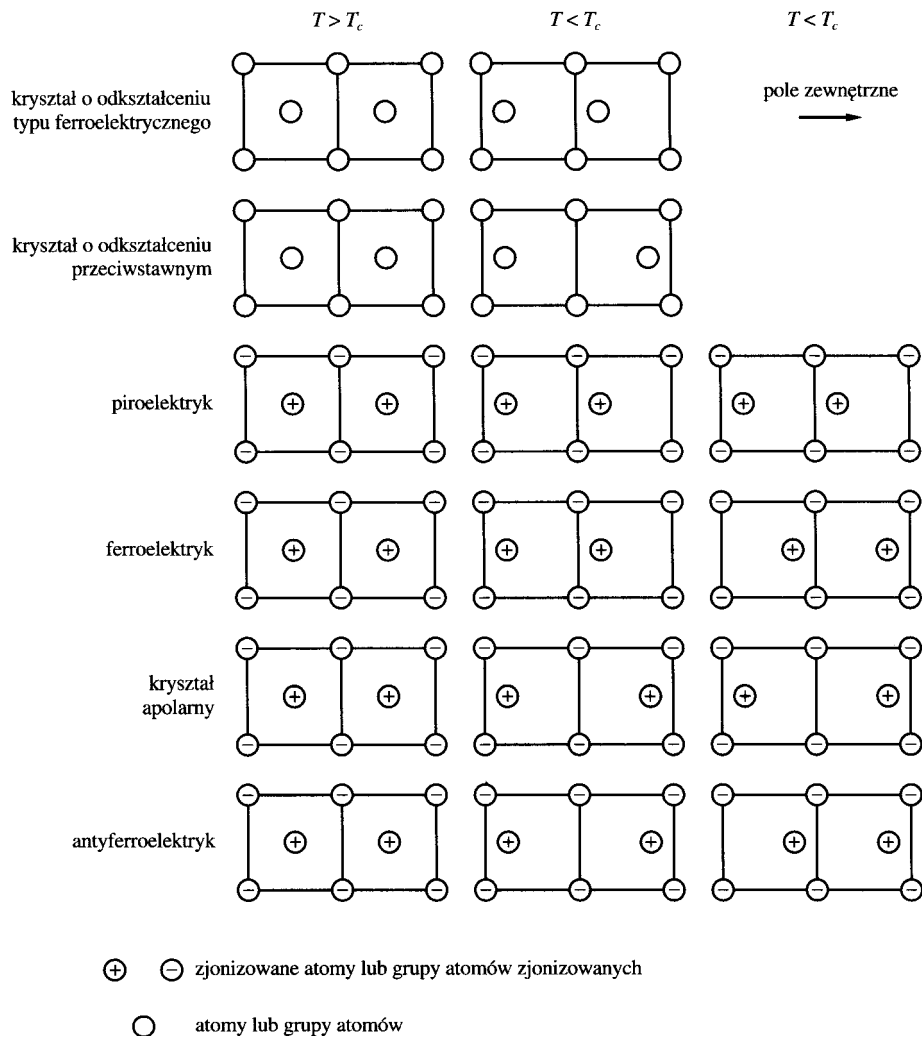
Przejścia fazowe

Kryształy ferroelektryczne i ferromagnetyczne

Kryształy ferroelektryczne to są kryształy które posiadają w określonym zakresie temperatur niezerowy wektor polaryzacji nawet przy braku zewnętrznego pola elektrycznego. Spontaniczna polaryzacja ferroelektryków powstaje poniżej danej dla danego ferroelektryka temperatury, która nosi nazwę temperatury Curie T_C . Przy tym pojawiająca się przy $T < T_C$ polaryzacja w ferroelektrykach jest tak duża, że w zwykłych dielektrykach mogłaby powstać tylko w polach elektrycznych o natężeniu $10^7 \div 10^9$ V/m. Rozróżniają dwa podstawowe mechanizmy odpowiedzialne za ferroelektryczność. Pierwszy z nich jest związany z istnieniem w kryształach tak zwanej „miękkiej” mody fononów optycznych ω_T . Kwadrat częstości tej „miękkiej” mody zależy od temperatury jako $\omega_T^2 \sim (T - T_C)$, a zatem przy $T = T_C$ mamy $\omega_T \rightarrow 0$ i kryształ staje się niestabilny. Ta niestabilność kryształu wynika z tego, że częstościom o $\omega_T = 0$ odpowiadają nieskończone długości fal wzbudzenia $\lambda_T = 2\pi v_{\text{dźwięk}} / \omega_T \rightarrow \infty$. To oznacza, że w punkcie $T = T_C$, żeby zlikwidować tę niestabilność wszystkie jony jednego znaku przesuwać się zgodnie ze sobą w jednym kierunku ze swoich położenia równowagowych, dzięki czemu w kryształach powstaje różny od zera moment dipolowy. Ten mechanizm, który nosi nazwę mechanizmu *deformacyjnego*, pojawienia się polaryzacji spontanicznej realizuje się w dielektrykach zbudowanych z jonów i nie posiadających w fazie *paraelektrycznej*, czyli przy $T > T_C$ cząstek o trwałych momentach dipolowych. Przykładami ferroelektrycznych kryształów typu deformacyjnego są: tytaniań baru - $BaTiO_3$ ($T_C = 408K$); niobian litu - $LiNbO_3$ ($T_C = 1480K$).

Drugi mechanizm odpowiedzialny za pojawienia się ferroelektryczności, który nazywa się *porządek-nieporządek*, związany jest z uporządkowaniem przy $T = T_C$ trwałych momentów dipolowych cząstek, tworzących kryształ. Przykładami ferroelektrycznych kryształów typu porządek-nieporządek są: ortofosforan jednopotacowy - KH_2PO_4 ($T_C = 123K$); siarczan trójglicyny - $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ ($T_C = 322K$).

Oprócz ferroelektryków istnieje grupa kryształów, w których występują dwie podsieci ferroelektryczne, wektory polaryzacji których są skierowane w przeciwne strony. Kryształy tej nie zbyt licznej grupy noszą nazwę *antyferroelektryków* (rys.14.1).



Rys.14.1. Podstawowe rodzaje strukturalnych przejść fazowych

Kryształy ferromagnetyczne albo uporządkowane magnetycznie to są kryształy które mają w określonym zakresie temperatur niezerowy wektor namagnesowania nawet przy braku zewnętrznego pola magnetycznego. Spontaniczne namagnesowanie ferromagnetyków powstaje poniżej danej dla danego ferromagnetyka temperatury, która również nosi nazwę temperatury Curie T_C . Oddziaływaniem odpowiedzialnym za uporządkowanie magnetyczne jest tak zwane *oddziaływanie wymienne*. Istotę tego oddziaływania łatwo zrozumieć powracając do omawianego na Wykładzie 1 wiązania kowalencyjnego. Poziomy

energetyczne w cząsteczce wodoru H_2 określa wzór (1.5), który, pomijając całkę nakrywania S , zapiszmy w postaci

$$E_{\pm} = \text{const} \pm J, \quad (14.1)$$

gdzie $\text{const} \equiv H_{11}$ - całka kulombowska; $J \equiv H_{12}$ - całka wymiany. Znak + we wzorze (14.1) odpowiada antyrównoległym spinom obu elektronów. Natomiast znak minus odpowiada spinom równoległym. Jeżeli we wzorze (14.1) pominiemy całkę nakrywania S , to jak po raz pierwszy pokazał Dirac, można przedstawić energię (14.1) za pomocą efektywnego hamiltonianu, zawierającego iloczyn skalarny operatorów spinowych obu elektronów

$$H = \text{const} - \frac{1}{2}J - 2J \cdot (\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2). \quad (14.2)$$

Istotnie, biorąc pod uwagę wzór

$$(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2) = \frac{1}{2}I(I+1) - \frac{3}{4}, \quad (14.3)$$

gdzie $I = 0$ dla stanu singletowego (antyrównoległe spiny) i $I = 1$ dla stanu tripletowego (równoległe spiny), ze wzoru (14.2) otrzymujemy następujące wzory na wartości własne hamiltonianu (14.2)

$$E(I = 0) = \text{const} + J, \quad (14.4)$$

$$E(I = 1) = \text{const} - J. \quad (14.5)$$

Widzimy więc, że hamiltonian (14.2) uwzględnia w efektywny sposób zakaz Pauliego. Hamiltonian (14.2), przy pominięciu nieistotnej stałej, możemy zapisać w postaci

$$H_{wym} = -2J \cdot (\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2). \quad (14.6)$$

Hamiltonian (14.6) nazywa się *hamiltonianem wymiany Heisenberga*.

W modelu uporządkowania magnetycznego Heisenberga przyjmuje się, że w magnetyku oddziaływanie między dowolną parą spinów, znajdujących się w węzłach sieci krystalicznej, opisuje hamiltonian (14.6). Znaki całki wymiany J określają rodzaj magnetycznego uporządkowania. Jeżeli $J < 0$, to zgodnie z (14.4) i (14.5), mniejszą energię ma antyrównoległe ustawienie spinów. A zatem przy $J < 0$ możemy oczekiwać, że magnetyk będzie antyferromagnetykiem. Jeżeli $J > 0$, to równoległe uporządkowanie spinów będzie faworyzującym. Z sytuacją taką mamy do czynienia w ferromagnetykach. Niestety obliczenie

całek wymiany dla ciała stałego, praktycznie biorąc, jest niemożliwe. Traktuje się więc te całki jako parametry, wartości których wyznacza się na podstawie odpowiednich pomiarów.

Termodynamiczna teoria przejść fazowych w kryształach

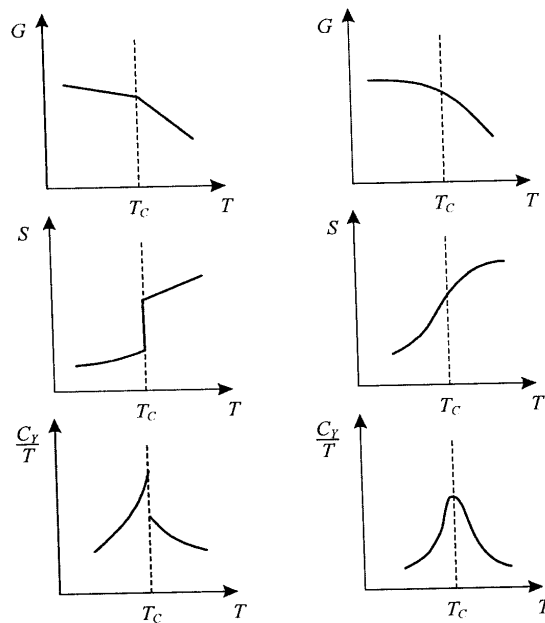
W termodynamicznej teorii przejść fazowych zakłada się, że w temperaturze przemiany fazowej $T = T_C$ potencjały termodynamiczne Gibbsa faz współistniejących (na przykład, fazy ferroelektrycznej i fazy paraelektrycznej) muszą być równe

$$G^F \Big|_{T=T_C} = G^P \Big|_{T=T_C} . \quad (14.7)$$

Skąd

$$dG^F \Big|_{T=T_C} = dG^P \Big|_{T=T_C} . \quad (14.8)$$

Przemiana fazowa nazywa się *przemianą rzędu n* , jeżeli wszystkie $(n - 1)$ pochodne cząstkowe potencjałów termodynamicznych G^F i G^P w punkcie $T = T_C$ są sobie równe, a pochodne stopnia n są różne od siebie.



Rys.14.2. Temperaturowe zależności funkcji termodynamicznych.
Z lewej strony – przejścia I rodzaju; z prawej strony – przejścia II rodzaju

Zgodnie z tą definicją dla przemiany fazowej I rzędu ($n = 1$) mamy

$$-\frac{\partial G^F}{\partial T} \Big|_{T=T_C} = S^F \neq S^P = -\frac{\partial G^P}{\partial T} \Big|_{T=T_C} . \quad (14.9)$$

Korzystając z równania (13.5) oraz z równania (14.8) możemy zapisać

$$dG^F \Big|_{T=T_C} = - \sum_{i \neq k} X_i^F dY_i - S^F dT_C =$$

$$dG^P \Big|_{T=T_C} = - \sum_{i \neq k} X_i^P dY_i - S^P dT_C , \quad (14.10)$$

albo

$$\sum_{i \neq k} dY_i \cdot \left(\frac{X_i^F - X_i^P}{S^P - S^F} - \frac{dT_C}{dY_i} \right) = 0 . \quad (14.11)$$

Tożsamość (14.11) jest spełniona, jeżeli

$$\frac{dT_C}{dY_i} = \frac{X_i^F - X_i^P}{S^P - S^F} . \quad (14.12)$$

Równanie (14.12) jest równaniem różniczkowym *Clausiusa-Clapeyrona* określającym krzywą współistnienia (koegzystencji) dwu faz.

Jeżeli $X_i^F = P_s$, $X_i^P = 0$, gdzie P_s - polaryzacja kryształu w fazie ferroelektrycznej, oraz $Y_i = E$, gdzie E - natężenie pola elektrycznego, to ze wzoru (14.12) znajdujemy

$$\frac{dT_C}{dE} = \frac{P_s}{S^P - S^F} = T_C \cdot \frac{P_s}{\Delta Q} . \quad (14.13)$$

Tu $\Delta Q = T_C \cdot (S^P - S^E)$ jest nazywane *ciepłem przemiany dla przejścia fazowego I-go rodzaju*.

Teoria Ginzburga - Landaua przejść fazowych

W każdym przejściu fazowym w układzie fizycznym pojawia się nowy parametr makroskopowy czyli nowa uogólniona współrzędna termodynamiczna, która nosi nazwę *parametru porządku*. Parametr porządku η może być skalarem, wektorem, tensorem. W przypadku przejścia fazowego paraelektrik – ferroelektrik parametrem porządku jest wektor polaryzacji \vec{P} . W fazie paraelektrycznej $\vec{P} = 0$, natomiast w fazie ferroelektrycznej $\vec{P} \neq 0$. W przypadku przejścia fazowego paramagnetyk – ferromagnetyk jako parametr porządku występuje wektor namagnesowania \vec{J} . W fazie paramagnetycznej $\vec{J} = 0$, natomiast w fazie ferromagnetycznej $\vec{J} \neq 0$.

Potencjał termodynamiczny Gibbsa $G(Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ jest funkcją tylko uogólnionych sił termodynamicznych. Oprócz funkcji $G(Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ możemy wprowadzić inne potencjały termodynamiczne, które zależą zarówno od uogólnionych sił, jak i uogólnionych współrzędnych termodynamicznych. Znajdziemy potencjał termodynamiczny, który jako zmienną zawiera wektor polaryzacji \vec{P} zamiast odpowiedniej jej uogólnionej siły $\vec{E} = \partial G / \partial \vec{P}$. Dla wygody dalszych rozważań będziemy rozważać tylko dwie siły termodynamiczne T i \vec{E} . Zgodnie z (13.4) potencjał termodynamiczny Gibbsa zapiszemy w postaci

$$G(T, \vec{E}) = U - \vec{E} \cdot \vec{P} - TS, \quad (14.14)$$

Wprowadźmy funkcję

$$F \equiv G(T, \vec{E}) + \vec{E} \cdot \vec{P} = U - TS. \quad (14.15)$$

Biorąc pod uwagę wzór $(dG = -\vec{P} \cdot d\vec{E} - SdT)$ ze wzoru (14.15) otrzymujemy

$$dF = dG + \vec{E} \cdot d\vec{P} + \vec{P} \cdot d\vec{E} = -SdT + \vec{E} \cdot d\vec{P}, \quad (14.16)$$

a zatem funkcja $F = U - TS$ jest funkcją T (siły termodynamicznej) i polaryzacji \vec{P} (współrzędnej termodynamicznej). Funkcja $F(T, \vec{P}) = U - TS$ nazywa się *energią swobodną Helmholtza*.

Energia swobodna $F(T, \vec{P})$ jest skalarą, a zatem musi być funkcją skalarną parametru porządku, tj. funkcją wielkości $P^2 = \vec{P} \cdot \vec{P}$. Ginzburg i Landau założyli, że energia swobodna $F(T, \vec{P})$ może być zapisana w postaci rozwinięcia

$$F(T, \vec{P}) = F_0(T) + \alpha_2(T) \cdot P^2 + \alpha_4(T) \cdot P^4 + \dots, \quad (14.17)$$

gdzie $\alpha_2(T), \alpha_4(T)$ - współczynniki zależne od temperatury, $F_0(T) = F(T, \vec{P} = 0)$.

Nieparzyste potęgi oraz pierwiastki od \vec{P} nie występują w (14.17), ponieważ nie można zbudować z nich wielkości skalarne.

Ze wzoru (14.16) wynika, że

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \vec{P}} \right|_{T=const} = \vec{E}. \quad (14.18)$$

Z drugiej strony ze wzoru (14.17), przy uwzględnieniu wyrazów do czwartego stopnia włącznie, otrzymujemy

$$\vec{E} = \left. \frac{\partial F}{\partial \vec{P}} \right|_{T=const} = 2\alpha_2(T) \cdot \vec{P} + 4\alpha_4(T) \cdot P^2 \vec{P}, \quad (14.19)$$

W fazie paraelektrycznej $\vec{P} = 0$, a zatem

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \vec{P}} \right|_{T=const} = 0, \quad (14.20)$$

Warunek (14.20) musi być słuszny również przy $T = T_C$, ponieważ przy $T = T_C$, współistnieją faza paraelektryczna i faza ferroelektryczna.

Równanie (14.20) określa warunek na ekstremum funkcji $F(T, \vec{P})$. Biorąc pod uwagę (14.19) i (14.20), znajdujemy, że przy $T \geq T_C$

$$\vec{P} \cdot [2\alpha_2(T) + 4\alpha_4(T) \cdot P^2] = 0. \quad (14.21)$$

Równanie (14.21) ma rozwiązania

$$\vec{P} = 0 \quad \text{lub} \quad P = \pm \sqrt{\frac{-\alpha_2}{2\alpha_4}}. \quad (14.22)$$

Zakładając, że rozwiązania (14.21) określają minimum energii swobodnej zapiszmy warunek niezbędny na minimum $F(T, \vec{P})$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \vec{P}^2} \right|_{T=const} = 2\alpha_2(T) + 12\alpha_4(T) \cdot P^2 > 0, \quad (14.23)$$

W fazie paraelektrycznej ($T > T_C$) polaryzacja $\vec{P} = 0$ ze wzoru (14.23) wynika

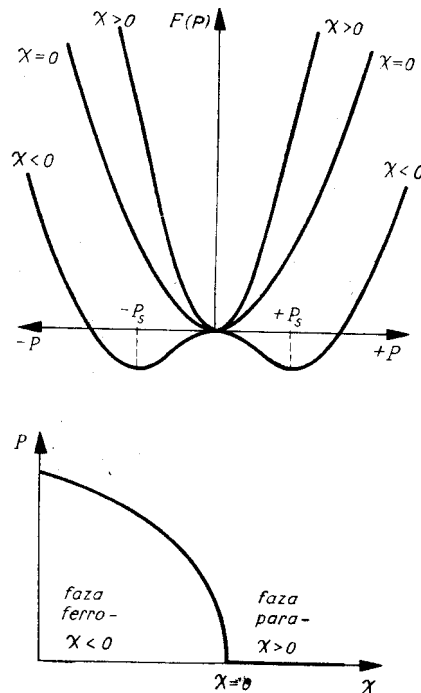
$$\alpha_2(T > T_C) > 0, \quad (14.24)$$

W fazie ferroelektrycznej ($T < T_C$) polaryzacja $\vec{P} \neq 0$, a zatem, przy założeniu $\alpha_4(T \leq T_C) > 0$, ze wzoru (14.22) wynika, że parametr α_2 w fazie ferroelektrycznej musi być ujemny ($\alpha_2 < 0$). Założenie $\alpha_4(T \leq T_C) > 0$ zapewnia słuszność wzoru (14.23), ponieważ dla dostatecznie dużych wartości P wyraz $\sim P^2$ w (14.23) będzie dominującym. Zauważmy, przy tym, że oba rozwiązania (\pm) są jednakowo ważne fizycznie i dają tę samą

energię swobodną. Powyższe własności parametru α_2 będą spełnione jeżeli założymy, że zależność α_2 od temperatury opisuje wzór Curie - Weissa

$$\alpha_2(T) = \alpha_0 \cdot (T - T_C) , \quad (14.25)$$

gdzie α_0 - stała nie zależna od temperatury. Zależność energii swobodnej od polaryzacji i polaryzacji od wielkości $\chi = T - T_C$ ilustruje rys.14.3



Rys.14.3. Energia swobodna i polaryzacja dla różnych wartości $\chi = T - T_C$

Zauważmy, że z rozwiązania niezerowego (14.22) wynika, że dla $T < T_C$

$$P \sim \sqrt{|T - T_C|} . \quad (14.26)$$

Po podstawieniu (14.22) i (14.25) do wzoru (14.17) otrzymujemy

$$F(T, \vec{P}) = F_0(T) \quad \text{dla } T > T_C \quad (14.27a)$$

$$F(T, \vec{P}) = F_0(T) - \frac{\alpha_0^2}{4\alpha_4} (T - T_C)^2 ,$$

$$\text{dla } T < T_C . \quad (14.27b)$$

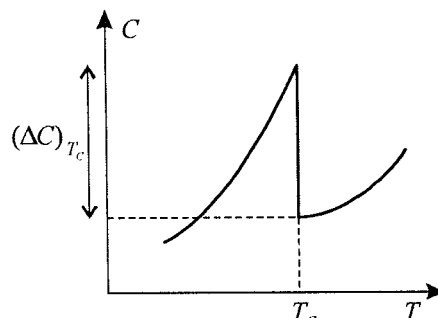
Korzystając ze wzorów (14.27) oraz wzoru na pojemność cieplną

$$C = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)$$

możemy łatwo znaleźć skok pojemności cieplnej w punkcie przemiany fazowej

$$(\Delta C)_{T=T_c} = T_c \cdot \frac{\alpha_0^2}{2\alpha_4} . \quad (14.28)$$

Przebieg ciepła właściwego jest przedstawiony na rys.14.4. Z rys.14.4 widać, że pojemność cieplna w punkcie przemiany fazowej wykazuje maksimum, o przebiegu podobnym do litery greckiej λ . Z tego powodu takie przejścia fazowe nazywają się *przejściami typu λ* .



Rys.14.4. Ciepło właściwe dla przejść typu λ

Zgodnie z definicją rodzaju przejścia fazowego przejścia typu λ są przejściami fazowymi II rodzaju, ponieważ w punkcie przejścia ($T = T_c$) zmiany skokowe występują w wielkościach fizycznych określonych za pomocą pochodnych drugiego stopnia od potencjału termodynamicznego.

Rozważmy teraz teorię termodynamiczną przejść fazowych I rodzaju. Cechą charakterystyczną przejść fazowych I rodzaju są skokowe zmiany wielkości fizycznych określonych za pomocą pochodnych pierwszego stopnia od potencjału termodynamicznego czyli skokowe zmiany uogólnionych współrzędnych termodynamicznych – polaryzacji, objętości, entropii itd. Dla tego, żeby opisać przejścia fazowe I rodzaju założmy, że współczynnik $\alpha_4(T) < 0$ w całym zakresie temperatur. Wtedy rozwiązanie (14.22) $P = \pm \sqrt{-\alpha_2 / 2\alpha_4}$ (przy $\alpha_2(T < T_c) < 0$) nigdy nie realizuje się. W tym przypadku konieczne jest uwzględnienie czynnika $\alpha_6(T)$ w rozwinięciu (14.17)

$$F(T, \vec{P}) = F_0(T) + \alpha_2(T) \cdot P^2 + \alpha_4(T) \cdot P^4 + \alpha_6(T) \cdot P^6, \quad (14.29)$$

Warunki na minimalną wartość energii swobodnej przyjmują teraz postać

$$\frac{\partial F}{\partial \vec{P}} = [2\alpha_2(T) + 4\alpha_4(T) \cdot P^2 + 6\alpha_6(T) \cdot P^4] \cdot \vec{P} = 0, \quad (14.30)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \vec{P}^2} = 2\alpha_2(T) + 12\alpha_4(T) \cdot P^2 + 30\alpha_6(T) \cdot P^4 > 0, \quad (14.31)$$

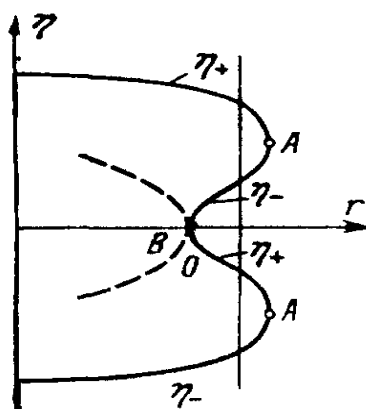
Równanie (14.30) ma rozwiązania

$$\vec{P} = 0, \quad (14.32a)$$

$$P_{\pm}^2 = -\frac{\alpha_4}{3\alpha_6} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_4}{3\alpha_6}\right)^2 - \frac{\alpha_2}{3\alpha_6}}. \quad (14.32b)$$

Niezerowe rozwiązania (14.32b) będą rzeczywiste jeżeli

$$\alpha_2 \leq \frac{\alpha_4^2}{3\alpha_6}. \quad (14.33)$$



Rys.14.5. Rozwiązania (14.32b). Tu η - parametr porządku (w naszym przypadku $\eta \equiv P$); $r \equiv \alpha_2(T)$. Linia przerywana – zależność $P(T)$ dla przejścia fazowego II rodzaju.

Zakładając znów, że współczynnik $\alpha_2(T)$ spełnia równanie (14.25) ($\alpha_2(T) = \alpha_0 \cdot (T - T_0)$), ze wzoru (14.33) znajdujemy temperaturę T_A , przy której $\alpha_4^2 = 3\alpha_2\alpha_6$

$$T_A = T_0 + \frac{\alpha_4^2}{3\alpha_6 \cdot \alpha_0}. \quad (14.34)$$

Sens fizyczny temperatury T_0 będzie jasny za chwilę.

Przy $T \equiv T_A$ mamy: $\alpha_2(T_A) = \alpha_4^2 / 3\alpha_6$ i ze wzoru (14.32b) znajdujemy

$$P_+^2 = P_-^2 = -\frac{\alpha_4}{3\alpha_6}. \quad (14.35)$$

Przy $T > T_A$ mamy

$$\alpha_2 > \frac{\alpha_4^2}{3\alpha_6},$$

a więc nie istnieje rzeczywistych niezerowych rozwiązań (14.32b) i $\vec{P} = 0$. Temperatura T_A nosi nazwę *temperatury przegranej fazy uporządkowanej*. Tej temperaturze odpowiada punkt A na rys.14.5. Temperaturze T_0 odpowiada na rys.14.5 punkt B . Ta temperatura nazywa się *temperaturą przeschłodzonej fazy nieuporządkowanej*.

Przy $T \equiv T_0$ ($\alpha_2(T_0) = 0$) ze wzoru (14.32b) znajdujemy

$$P_-^2 = -\frac{2\alpha_4}{3\alpha_6}, \quad P_+^2 = 0. \quad (14.36)$$

Przy $T < T_0$ mamy

$$\alpha_2 \leq 0. \quad (14.37)$$

A zatem ze wzoru (14.32b) znajdujemy, że przy $T < T_0$ dla P^2 istnieje tylko jeden pierwiastek rzeczywisty (rys.14.5). Między temperaturami T_0 i T_A (albo punktami B i A na rys.14.5) dla określonej temperatury mamy dwie możliwe wartości polaryzacji P^2 . Istnienie dwóch możliwych polaryzacji P^2 oznacza, że ciało znajduje się w stanie niestabilnym i przechodzi w stan stabilny tylko w temperaturze przejścia fazowego T_C , którą znajdujemy z rozwiązania równania (14.30) oraz równości energii swobodnych w fazie uporządkowanej i fazie nieuporządkowanej: $F(T_C, \vec{P}_C) = F(T_C, \vec{P} = 0)$. Biorąc pod uwagę (14.29) i (14.30) otrzymujemy

$$\alpha_2 \cdot P_C^2 + \alpha_4 \cdot P_C^4 + \alpha_6 \cdot P_C^6 = 0, \quad (14.38)$$

$$2\alpha_2 + 4\alpha_4 \cdot P_C^2 + 6\alpha_6 \cdot P_C^4 = 0. \quad (14.39)$$

Po podstawieniu wzoru (14.38) do wzoru (14.39) znajdujemy

$$P_C^2 = - \frac{\alpha_4}{2\alpha_6} . \quad (14.40)$$

Biorąc pod uwagę równanie (14.25) ($\alpha_2(T) = \alpha_0 \cdot (T - T_0)$), po podstawieniu (14.40) do wzoru (14.38) otrzymujemy

$$T_C = T_0 + \frac{\alpha_4^2}{4\alpha_0\alpha_6} . \quad (14.41)$$

Rozwiązanie (14.40) odpowiada największej, z dwóch możliwych polaryzacji, a mianowicie, zgodnie z (14.41)

$$\alpha_2(T_C) = \frac{\alpha_4^2}{4\alpha_6} , \quad (14.42)$$

a zatem

$$P_C^2 = - \frac{\alpha_4}{3\alpha_6} - \sqrt{\left(\frac{\alpha_4}{3\alpha_6}\right)^2 - \frac{\alpha_2(T_C)}{3\alpha_6}} = - \frac{\alpha_4}{2\alpha_6} . \quad (14.43)$$

Z porównania (14.41) i (14.34) wynika, że

$$T_0 < T_C < T_A \quad (14.44)$$

Zadania do Wykładu 14

14.1. Udowodnić wzór (14.3).

14.2. Udowodnić, że potencjał termodynamiczny $H(S, \vec{Y}) = G(\vec{Y}) + T \cdot S$, który nosi nazwę *entalpii*, dla przejść fazowych I rodzaju spełnia równanie

$$\Delta H = T_C \cdot \Delta S > 0 . \quad (14.45)$$

Wielkość $\Delta Q = T_C \cdot \Delta S$ nazywa się *ciepłem przemiany dla przejścia fazowego I-go rodzaju*.

14.3. Udowodnić, że dla przejść fazowych II rodzaju w punkcie przejścia fazowego ciepło przemiany fazowej wynosi zero.

14.4. Jeśli układ znajduje się w polu elektrycznym \vec{E} , to potencjał termodynamiczny Gibbsa, zgodnie z (14.14), ma postać

$$G(T, \vec{E}) = F(\vec{P}, T) - \vec{E} \cdot \vec{P} , \quad (14.46)$$

Udowodnić, że w fazie paraelektrycznej

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} , \quad (14.47)$$

gdzie χ - podatność elektryczna kryształu.

Ze wzoru (14.47) wynika, że w fazie paraelektrycznej polaryzację niezerową możemy otrzymać jedynie w polu zewnętrznym elektrycznym \vec{E} .

14.5. Udowodnić, że podatność elektryczna kryształu χ we wzorze (14.47) spełnia prawo Curie- Weissa

$$\chi \sim \frac{1}{T - T_C} . \quad (14.48)$$

Ze wzoru (14.48) wynika, że podatność staje się nieskończenie wielka, gdy $T \rightarrow T_C$.

14.6. W przypadku skalarnego parametru porządku η energia swobodna układu może być zapisana w postaci szeregu zawierającym nieparzyste potęgi η

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \alpha_2(T) \cdot \eta^2 + \alpha_3(T) \cdot \eta^3 + \alpha_4(T) \cdot \eta^4 , \quad (14.49)$$

Udowodnić, że niezerowe rozwiązanie równania stanu układu ($\partial F / \partial \eta$) ma postać

$$\eta = - \frac{3\alpha_3}{8\alpha_4} \pm \sqrt{\left(\frac{3\alpha_3}{8\alpha_4}\right)^2 - \frac{\alpha_2}{2\alpha_4}} . \quad (14.50)$$

Narysować wykres zależności $\eta(\alpha_2)$. Jak będzie wyglądał ten wykres gdy $\alpha_3 = 0$?

14.7. Zakładając, że $\alpha_2(T) = \alpha_0 \cdot (T - T_0)$, udowodnić że maksymalnie możliwej wartości parametru α_2 wynikającej z rozwiązania (14.50), odpowiada temperatura

$$T_A = T_0 + \frac{9\alpha_3^2}{32\alpha_4\alpha_0} . \quad (14.51)$$

14.8. Na podstawie rozwinięcia (14.49) oraz zakładając, że w temperaturze przejścia fazowego T_C energii swobodne dwóch faz są równe, oraz swobodna energia osiąga minimum wykazać, że temperaturę T_C oraz skok parametru porządku określają wzory

$$T_C = T_0 - \frac{\alpha_3^2}{4\alpha_4\alpha_0} < T_A , \quad \eta(T_C) = - \frac{\alpha_3}{2\alpha_4} . \quad (14.52)$$

14.9. Udowodnić, że jeżeli w rozwinięciu (14.49) współczynnik $\alpha_3 = 0$, to w układzie możliwe jest tylko przejście fazowe drugiego rodzaju i temperatura przejścia fazowego pokrywa się z T_0 oraz w temperaturze T_C nie powstaje skok parametru porządku η .