Письма в ЖЭТФ, том 27, вып. 11, стр. 649 – 652 *5 июня 1978 г.*

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВБЛИЗИ ТРИКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Г.Б. Тейтельбаум

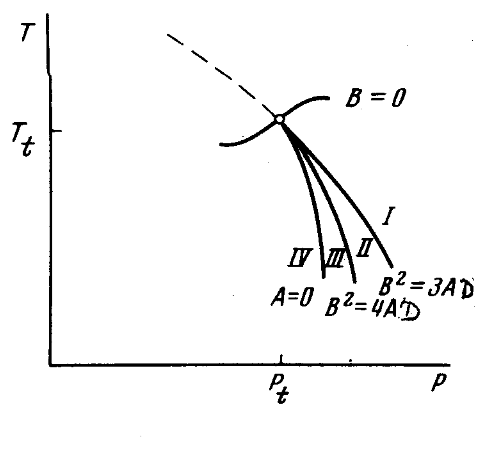
Установлено, что в окрестности трикритической точки имеются неравновесные состояния, время жизни которых значительно превышает равновесное время релаксации.

Если внезапно изменить термодинамические параметры системы, находящейся в равновесии, то она покидает состояние и переходит в новое, характеризуемое измененными параметрами. При фазовых переходах первого рода возможны ситуации, когда вместо перехода в равновесное состояние система "застревает" в метастабильном состоянии, которое не отвечает абсолютному минимуму энергии (см., например, [1]). В настоящем сообщении мы рассмотрим однородные метастабильные состояния, возникающие вблизи трикритической точки, вследствие неравновесной релаксации системы. Интересно, что для их возникновения не обязательно наличие энергетического барьера, отделяющего их от равновесного положения.

Плотность свободной энергии изучаемой системы (сжимаемый магнетик, метамагнетик и т. д.) дается разложением Ландау (T – температура, P – давление, ψ – однокомпонентный параметр порядка)

$$\Phi = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\Psi^2 + B(P,T)\Psi^4 + D(P, T)\Psi^6. \qquad (1)$$

В трикритической точке $T = T_t$, $P = P_t$, соответствующей пересечению с линией $B(P,T) = 0$, линия переходов второго рода $A(P,T) = 0$ (пунктир на рисунке) переходит в кривую сосуществования фаз $B^2 = 4AD$.



Термодинамическая устойчивость при этом обеспечивается коэффициентом $D > 0$.

Пусть равновесная система с однородным параметром порядка Ψ_0 в момент времени $t = 0$ мгновенно выводится из равновесия и переводится в область соответствующую отрицательным значениям B. Установление нового равновесия в системе описывается уравнением

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{1}{t_s} \frac{\delta}{\delta \Psi} \left(\int \Phi \, dv \right). \qquad (2)$$

Здесь t_s — затравочное время релаксации, задающее временной масштаб. Перейдем в этом уравнении к пространственным фурье-компонентам и будем считать, что флуктуации с волновым вектором $k \neq 0$ малы по сравнению с однородной ($k = 0$) фурье-компонентой m, для которой уравнение (2) запишется как

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = Am + 2Bm^3 + 3Dm^5. \qquad (3)$$

Здесь время измеряется в единицах $t_s/2$. Легко установить, что термодинамическая сила $\delta\Phi/\delta\Psi$ равна нулю при следующих значениях m:

$$m_1 = 0; \quad m_{2,3} = \pm \left(\frac{-B + \sqrt{B^2 - 3AD}}{D}\right)^{1/2}; \quad m_{4,5} = \pm \left(\frac{-B - \sqrt{B^2 - 3AD}}{D}\right)^{1/2}.$$

При этом величины m_1, m_2, m_3 дают возможные положения равновесия. Если начальное значение $m_0 < m_5$, то система релаксирует в состояние m_3, при $m_0 > m_4$ — в состояние m_2, при $m_5 < m_0 < m_4$ в состояние m_1.

Нетрудно заметить, что между линиями $A = 0$ и $B^2 = 3AD$ существуют по два значения $|m|$, отвечающих экстремумам свободной энергии. В области II (см. рисунок) равновесной фазой будет отвечающая m_1, в области III — $m_2(m_3)$. Метастабильными же состояниями в этих областях будут соответственно $m_2(m_3)$ и m_1. Будем называть линии $A = 0$ и $B^2 = 3AD$ нижней и верхней границами метастабильности.

Релаксацию в i-е состояние характеризуют обычно [1] релаксационной функцией $\phi_i = (m - m_i)/(m_0 - m_i)$, где $i = 1, 2, 3$, а время релаксации величиной

$$\tau_R^{(i)} = \int_0^\infty \phi_i(t)\,dt.$$

Время жизни метастабильного состояния, которое соответствует пологому участку функции, определяют как

$$\tau_{ms}^{(i)} = \tau_R^{(i)}(m_0 - m_i)/(m_{ms} - m_i).$$

Решение уравнения (3) приводит к выводу, что времена жизни метастабильных состояний $m_2(m_3)$ в области II вблизи верхней границы метастабильности расходятся как $\ln(T_0 - T)$, где температура $T_0(P)$ отвечает условию $B^2 = 3AD$. Особенно интересна область III над верхней границей метастабильности, где $B^2 < 3AD$. Соответствующие значения m_2^2 приобретают мнимую часть $b\,(m_2 = y + iz)$, которая вблизи метастабильной границы мала по сравнению с действительной частью a. В этих условиях для функции релаксации имеем

$$\phi_1 = \exp[-t(a^2 + b^2) + 2\ln F], \tag{4}$$

где

$$\ln F = \frac{1}{4}\ln\left[\frac{(m^2 - a)^2 + b^2}{(m_0^2 - a)^2 + b^2}\right] + \frac{a}{4b}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{b}{m^2 - a} - \operatorname{arc\,tg}\frac{b}{m_0^2 - a}\right).$$

Нетрудно убедиться в том, что это соответствует быстрому (за время равновесной релаксации $\sim (a^2 + b^2)^{-1} \sim (B/3D)^2$) спаданию m от m_0 до $m = m_{ms} \approx y = \sqrt{-B/3D}$ и длительному пребыванию системы в этом метастабильном состоянии. Его изменение во времени пропорционально z^2 – квадрату мнимой части параметра порядка, величине второго порядка малости $\left(z \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3AD - B^2}{3|B|D}}\right)$. Время жизни этого метастабильного состояния обратно пропорционально z, а именно

$$\tau_{ms}^{(1)} \approx \frac{\pi}{4z}\, a^{-3/2} \approx \frac{\pi}{2y^2}\sqrt{\frac{3D}{a_0}}\,(T - T_0)^{-1/2}, \tag{5}$$

где $a_0 = (\partial A/\partial T)_{T = T_0}$. Интересно, что единственным требованием к m_0, достаточным для попадания в это метастабильное состояние, является выполнение неравенства $m_0 > y$. Различие в поведении времен τ_R, τ_{ms} ниже и выше верхней границы метастабильности обусловлено тем, что выше ее метастабильные состояния отделены от устойчивых барьером, а ниже ее такой барьер отсутствует. Поэтому если в первом случае вблизи m_2 имеется область, где неравновесная релаксация переходит на равновесный экспоненциальный режим, то во втором такой области нет (она лежит вблизи m_1).

Вблизи нижней границы метастабильности соответствующие времена жизни также бесконечно возрастают (с уменьшением m_4^2), но область начальных значений m_0, из которых достигаются подобные состояния $m_0^2 < m_4^2$, при этом стягивается в точку.

В заключение рассмотрим причины обусловливающие конечность времени жизни метастабильных состояний. Первая – это взаимодействие флуктуаций параметра порядка, которое не учтено нами. Однако известно [2], что вблизи трикритической точки воздействие флуктуаций параметра порядка несущественно, что делает наш результат по крайней мере качественно справедливым. Второй причиной является распад однородного метастабильного состояния за счет роста во времени неоднородных флуктуаций параметра порядка. Соответствующий анализ показал, что эта неустойчивость возникает при движении по выпуклому участку потенциального рельефа $\Phi(m)$, на который система переходит уже после выхода из метастабильного состояния.

Казанский
физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 апреля 1978 г.

Литература

[1] K. Binder. Phys. Rev., B8, 3423, 1973.

[2] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, М., изд. Наука, 1976.
