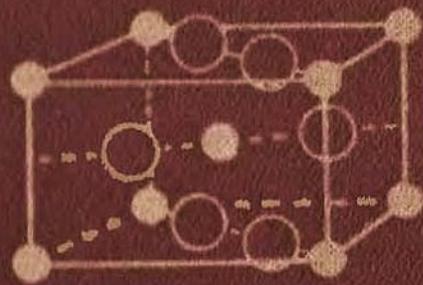


Ю. М. ГУФАН • СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Ю. М. ГУФАН

СТРУКТУРНЫЕ  
ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОТДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И АСТРОНОМИИ

Ю. М. ГУФАН

СТРУКТУРНЫЕ  
ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА 1982

Гуфайн Ю. М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.

В монографии изложена феноменологическая теория фазовых переходов в кристаллах, начиная с основ и кончая конкретными приложениями к описанию переходов в металлах и окислах. В книге выделены вопросы теории, ответы на которые не требуют знания вида термодинамического потенциала (модели) и основаны только на соображениях симметрии, а также приведено точное решение ряда вопросов, требующих рассмотрения конкретных феноменологических моделей. Применение теории в каждом разделе иллюстрируется на простых примерах, позволяющих легко освоить математический аппарат.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся вопросами физики фазовых переходов, кристаллофизики и металлофизики. Табл. 32, ил. 66, библиогр. 115 назв.

Ответственный редактор  
академик АН УССР В. Г. БАРЬЯХТАР

*Юрий Михайлович Гуфайн*

## СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Утверждено к печати Отделением общей физики и астрономии Академии наук СССР

Редактор И. Д. Пономарев. Редактор издательства Э. С. Павлинова.

Художник А. Г. Кобрин. Художественный редактор Т. А. Поленова.

Технические редакторы О. Г. Ульянова, О. М. Гуськова.

Корректор Р. З. Землинская

ИВ № 24197

Сдано в набор 31.05.82. Подписано к печати 30.09.82. Т-12587. Формат 60×90 1/16.  
Бумага типографская № 1. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ.  
л. 19. Усл. кр. отт. 19. Уч.-изд. л. 20.6. Тираж 3000 экз. Тип. зак. 1492.  
Цена 2 р. 40 к

Издательство «Наука», 117864 ГСП-7 Москва, В-485, Грофсоюзная ул., 90  
Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства «Наука»  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

1704060000 468  
055(02) 82 36 89, кн. 2.

© Издательство «Наука», 1982 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

То, что одно и то же вещество может находиться в разных агрегатных состояниях (фазах) при разных внешних условиях, — широко известный и используемый в практике факт. Описывая определенную фазу, оперируют с тем термодинамическим потенциалом, который характеризует вещество, при заданных условиях на термостате. Термодинамический потенциал при заданных внешних условиях — это число. Однако если допустить, что возможны флуктуации «обобщенных координат», характеризующих состояние вещества (например, изменение направлений магнитных моментов ионов, смещение координат центров атомов и т. д.), то можно рассматривать термодинамический потенциал как функционал этих отклонений. Такой функционал называется неравновесным термодинамическим потенциалом или потенциалом Ландау. Для того чтобы некоторая фаза существовала при заданных условиях, неравновесный термодинамический потенциал должен достигать минимума при равновесных значениях обобщенных координат, соответствующих этой фазе. Для того чтобы потенциал Ландау как функционал выбранных обобщенных координат имел несколько минимумов, соответствующих разным фазам, он должен быть нелинейным функционалом этих координат. Следовательно, и «уравнения состояния», определяющие значения обобщенных координат в той или иной фазе, — это тоже нелинейные уравнения. Решение систем нелинейных уравнений состояния — сложная и не всегда разрешимая задача. Поэтому до недавнего времени метод неравновесного потенциала применялся только для описания фазовых переходов второго рода или (в редких случаях) для описания фазовых переходов первого рода, «близких» к переходам второго рода.

В последние годы положение в этой области теоретической физики резко изменилось. В серии работ разных авторов (в том числе и автора монографии) были предложены методы, позволившие так переформулировать и последовательно расположить разные по сути вопросы теории фазовых переходов, что геометрически точные ответы на них можно получить, не зная явного вида решений уравнений состояния. Это позволило существенно продвинуться в решении ряда задач методами феноменологической теории, основанной на рассмотрении неравновесного термодинамического потенциала Ландау. Некоторые широко приложимые результаты, полученные в работах автора с сотрудниками на этом пути, и составляют основное содержание монографии.

Несколько обособлена по содержанию первая глава. Ее основная цель — проиллюстрировать па примерах, как, выделяя и объединяя общие свойства конкретных моделей, теория приходит к построению моделей феноменологических. Рассмотрение большого числа разнообразных моделей, приведенное в этой главе, позволит читателю интуитивно подойти к основным понятиям феноменологической теории. Кроме того, в главе 1 при рассмотрении модельных теорий широко применяются методы, разработанные для решения задач феноменологической теории и в общем виде описанные в основной части монографии. Конкретность и наглядность моделей позволит понять суть методов и тому, кто не будет заниматься их непосредственным применением. Для понимания основного содержания монографии чтение этой главы необязательно, так как в ней разбираются в основном широко обсуждаемые модели. Исключение составляют модель упорядочения трехкомпонентного раствора и модель изоструктурного перехода. Однако начинающему физику, на наш взгляд, имеет смысл подробно ознакомиться с этой главой, так как в ней обсуждаются соотношения между моделями макроскопическими и микроскопическими и дан критический обзор некоторых широко используемых модельных представлений.

Все главы начинаются аннотацией и завершаются краткими выводами, в которых подчеркиваются наиболее интересные с точки зрения автора результаты. Представление о приложениях теории читатель получит по заглавиям разделов и пунктов. Аннотации и выводы начинают и заканчивают некоторые из разделов, выделенных достаточно произвольно. На специально подобранном и подробно описанном примере легированной двуокиси ванадия читатель может проследить все основные идеи теории без подробного изучения глав 2—4.

Для более ясного понимания постановки задачи имеет смысл обсудить историю развития идей в феноменологической теории.

Общепризнанным является факт, что до середины 60-х годов приоритет в развитии феноменологической теории принадлежал почти исключительно советской школе физиков. Начиная с середины 60-х годов феноменологическая теория привлекла широкий круг последователей в других странах, в которых начали развиваться направления и целые школы (в Чехословакии: Дворжак, Петцельт, Яновец, Смутный; в Японии: Кабаяши, Аизу, Токинага; в Америке: Бирман, Грифитс; во Франции: Толедано, Марсье и др.). Теория стала развиваться быстрее, многие идеи, сформулированные в разных терминах разными авторами, возникали независимо и почти одновременно. Поэтому ограничимся обзором основных, по мнению автора, этапов теории вплоть до годов ее бурного развития. Дальнейшее заинтересованный читатель может восстановить сам, пользуясь оригинальными работами.

Хотя еще в работах Вейса и Ван-дер-Ваальса фактически обсуждались уравнения состояния, которые можно считать результатом минимизации неравновесного потенциала, историю фено-

мопологической теории, видимо, следует начинать с известной серии работ Л. Д. Ландау. В первой из них [1] Ландау показал, что теория с неравновесным потенциалом позволяет описать переходы, при которых граница между фазами проходит по линии устойчивости фаз относительно флуктуаций некоторой обобщенной координаты кристалла. Этот результат сразу перечеркнул возражения Юсти и Лауз против возможности существования переходов второго рода по классификации Эренфеста. В той же работе Ландау продемонстрировал преимущества записи неравновесного потенциала в симметрических координатах. В работах [1, 2] им было показано, что теория, основанная на рассмотрении неравновесного потенциала, позволяет описать аномалии обобщенных восприимчивостей при переходе, причем эти аномалии носят достаточно общий характер и нет необходимости прибегать к конкретным модельным представлениям. Уже в работе [2] впервые неравновесный потенциал применяется для описания переходов первого рода, близких к переходам второго рода. Там же впервые прослежена связь неравновесного потенциала, взятого в виде разложения по величине параметра порядка, с неравновесным потенциалом модельных теорий, в частности теории Горского—Брэгга—Вильямса. В этот же период Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц [3] распространяли феноменологическую теорию на описание динамики упорядоченной системы. Роль симметрии в определении параметра порядка и вида неравновесного потенциала, а также теория критической точки переходов первого рода, особенности фазовых диаграмм вблизи точек перехода второго рода между несколькими фазами были изложены Л. Д. Ландау в работе [4]. Там же были впервые сформулированы два необходимых условия существования линии переходов второго рода. Первое условие заключается в том, что параметр порядка должен преобразовываться по неприводимому представлению группы симметрии высокосимметричной фазы, второе условие указывает, что неравновесный потенциал не должен содержать кубических членов разложения по компонентам параметра порядка. Второе условие, которое известно в литературе как условие Ландау, позволило окончательно показать [4], что переход жидкость—твердое тело может протекать как переход второго рода только в изолированной точке на  $p-T$ -диаграмме. Кроме того, в [4] впервые обсуждается расположение антиизоструктурных фаз на фазовой диаграмме.

Следующий успех феноменологической теории связан с работами Е. М. Лифшица по теории упорядочивающихся сплавов [5, 6] и теории фазовых переходов в пленках [7]. В первой из них Е. М. Лифшиц указывает на своеобразную неустойчивость кристалла по отношению к длинноволновым флуктуациям в самой точке перехода второго рода, если трансформационные свойства параметра порядка не отвечают некоторым жестким условиям (теперь это условие называется условием Лифшица). На основании полученных из условия Лифшица ограничений в работе [5] сформулирована и решена следующая кристаллографическая задача:

между какими решетками Браве возможны переходы второго рода?<sup>1</sup> В работе [6] впервые продемонстрированы преимущества теории, основанной на рассмотрении неравновесного потенциала, по сравнению с модельными теориями. В частности, Е. М. Лифшиц, основываясь на условии Ландау, которое является следствием учета гетерофазных флуктуаций в феноменологической теории, показал, что упорядочение в структуре  $A1$  по типу  $CuAu$  может происходить переходом второго рода только в изолированной точке на  $p-T$ -диаграмме. Это вполне согласовывалось с экспериментом и противоречило результатам модельной теории Горского—Брэгга—Вильямса, в которой принципиально не учитывались гетерофазные флуктуации<sup>1</sup>. В работе [7] впервые изучаются переходы с двумя параметрами порядка (одно- и многокомпонентными). Рассматриваются особенности фазовых диаграмм в этом случае, ставятся вопросы об изоструктурных переходах внутри фаз, и впервые описывается особая точка переходов первого рода на пересечении двух линий перехода второго рода, которая, как следует из приближенных теорий, должна существовать на фазовой диаграмме при двух параметрах порядка. В дальнейшем большое внимание изучению этой точки было уделено в работах Имри и Грифитса.

Большой успех феноменологической теории связан с объяснением фазовых переходов в титанате бария и созданием феноменологической теории сегнетоэлектриков. Первыми работами в этом направлении были работы Девопшира [8] и Гинзбурга [9, 10]. С точки зрения теории основным в этих работах было доказательство того, что учет более высоких степеней разложения неравновесного потенциала по компонентам параметра порядка позволяет описать фазы, которые в теории, основанной на потенциале более низкой степени, неустойчивы (ср. [8] и [10]). Фактически именно в этих работах ставится вопрос о том, сколько и каких фаз различной симметрии может быть описано некоторым определенным параметром порядка. Одни из путей решения этого вопроса предложили Желудев и Щувалов [11]. Однако авторы [11], геометрически решив конкретный вопрос о числе и симметрии сегнетоэлектрических фаз, никак не связали свой ответ со свойствами решений уравнений состояния, полученных из неравновесного потенциала, и тем затруднили обобщение. В рамках феноменологической теории вопрос о числе фаз, которые можно описать заданным параметром порядка, впервые был решен аналитически в работе Бирмана [12].

Значительные успехи феноменологической теории связаны с серией работ И. Е. Дзялошинского [13—15], в которых была по-

<sup>1</sup> Заметим, что теория Горского—Брэгга—Вильямса может быть модифицирована учетом гомофазных флуктуаций, т. е. флуктуаций величины параметра порядка, и тогда модельная теория тоже приведет к необходимости перехода первого рода. Однако природа механизмов, приводящих к переходу первого рода, в этих двух теориях абсолютно разная, и возможно их экспериментальное разделение.

Строена теория слабого ферромагнетизма, пьезомагнетизма и дана теория магнитоэлектрического эффекта. В дальнейшем вещества, аналогичные слабым ферромагнетикам, стали называть квазисобственными ферроиками. В работах [13, 15] Дзялошинским фактически была построена теория аномалий свойств, возникающих за счет вынужденного (не описываемого параметром порядка) искажения структуры кристалла при переходе. Кроме того, Дзялошинский подробно обсудил влияние трансформационных свойств параметра порядка относительно инверсии времени на свойства упорядоченных фаз (см. также [16]).

Существенное развитие теории связано с работами В. Л. Инденбома [17, 18], в которых нашла полное решение кристаллографическая задача перечисления всех фаз, между которыми возможны переходы второго рода без понижения трансляционной симметрии. В первой из этих работ Инденбом указал на то, что взаимодействие Лифшица, которое приводит к неустойчивости структуры фаз в точке перехода второго рода относительно длинноволновых флуктуаций, может служить причиной образования длинно-периодических структур. Кроме того, Инденбом обратил внимание на возможность возникновения спонтанной поляризации, обусловленной другим параметром порядка. Оказалось, что эта возможность реализуется в очень большой и широко изучаемой сейчас группе кристаллов, объединенных позаписем несобственные сегнетоэлектрики.

Заканчивая этот краткий обзор, считаю своим долгом подчеркнуть, что исторический обзор всегда субъективен. Поэтому, возможно, в приведенном списке не хватает некоторых важных работ, по той или иной причине выпавших из поля зрения автора. Так, безусловно, большой вклад в общетеоретические представления внесли те, кто изучал магнитострикцию ферритов, однако эта область теории магнетизма автору почти не знакома.

Материал распределен по главам в соответствии с логикой решения общих задач теории, а не с логикой изучения конкретных фазовых переходов. Поэтому для читателя, интересующегося конкретными результатами, приведем перечень основных работ, которые нашли отражение в монографии.

Общее решение задачи классификации решений уравнений состояния по симметрии, описанное в главах 2 и 3, предложено в [19]. Приложение методов [19] к теории переходов, близких ко второму роду, в сплавах и твердых растворах изложено в [20—24]. Идеи метода решения некоторых задач теории фазовых переходов существенно первого рода, изложенные в главах 4 и 5, были предложены в [25]. Там же разобран вопрос о феноменологическом описании изоструктурных переходов в церии. Остальное содержание глав 4 и 5 основывается на работах [26—28]. В монографии опущено приложение методов [19] к теории несобственных (или вынужденных [29]) сегнетоэлектриков. Ссылки на эти работы можно найти в [30, 31]. Кроме того, в монографии полностью опущено интересное приложение теории к описанию

динамики магнетиков (см. библиогр. в [32, 33]), сегнето- и анти-сегнетоэлектриков [34, 35].

Пользуюсь случаем, чтобы выразить глубокую благодарность и признательность академику А. М. Прохорову за постоянный интерес к работе, внимание и поддержку, оказанную как автору, так и направлению в целом.

Считаю своим приятным долгом отметить ту важную роль, которую сыграла в становлении научных интересов автора зимняя школа-симпозиум физиков-теоретиков «Коуровка». Я искренне благодарен ее организаторам и неизменным участникам академику С. В. Вонсовскому, академику АН УССР В. Г. Барьяхтару, профессорам Ю. А. Изюмову и Е. А. Турову за внимание, интересные и плодотворные дискуссии по материалам монографии и поддержку.

Автор глубоко благодарен В. Г. Барьяхтару за ценные советы, позволившие существенно улучшить содержание монографии.

Большую роль в выборе материала для этой монографии сыграли дискуссии в школе по эффекту Яна—Теллера (Свердловск, 1976) и физике упорядочивающихся сплавов (Томск, 1977). Автор глубоко признателен профессору А. Н. Мепю, Э. В. Козлову, Д. М. Штерну, В. М. Дементьеву, В. В. Гейченко, В. Е. Найшу, В. В. Сыромятникову за интерес к работе и стимулирующие дискуссии.

Я рад предоставившейся возможности выразить благодарность за сотрудничество и плодотворные дискуссии своим коллегам: Н. П. Бурдуковой, Э. Б. Винбергу, В. П. Дмитриеву, Е. С. Ларину, В. Л. Лорману, А. Н. Садкову, В. П. Сахненко, Ю. И. Сиротину, В. И. Торгашеву, В. Б. Широкову.

Весь труд по оформлению рукописи был выполнен А. Н. Садковым, В. П. Дмитриевым, В. И. Торгашевым, В. Б. Широковым, Е. С. Ларином, И. Е. Коротковой, М. И. Зинченко, В. Л. Лорманом, Л. Л. Удовиченко, М. А. Сосюрко. Этую помощь со стороны моих коллег трудно переоценить, и я им искренне благодарен.

---

# ВВЕДЕНИЕ. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО РАССМОТРЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Привлекательно иметь такую теорию твердого тела, которая позволила бы, например, только по химическому составу вещества предсказать все его свойства. Такой теории на сегодняшний день не существует. Приближением к идеальному варианту могла бы служить теория, которая содержит малое число феноменологических параметров, характеризующих отдельные атомы или связи между ними. Определяя эти параметры из одних экспериментов, можно было бы точно предсказать результаты других. Попытка создать такую феноменологическую микроскопическую или макроскопическую теорию много, и все они основываются на очень нравдоподобных гипотезах.

В этой главе на простых примерах показано, как специфические трудности микроскопических теорий заставляют в поисках адекватного описания фазовых превращений переходить к изучению серий последовательно усложняющихся феноменологических моделей.

## 1.1. Следствия естественных предположений и эксперимент

Рассмотрим сначала только простые вещества, состоящие из одного элемента. Будем исходить из следующих фактов: во-первых, и сжатие, и растяжение твердого тела приводят к увеличению энергии взаимодействия составляющих его атомов; во-вторых, при достаточном увеличении межатомных расстояний система атомов или молекул обычно хорошо описывается уравнением состояния идеального газа, т. е. энергия взаимодействия структурных единиц вещества равна нулю. Естественно предположить, что эта энергия зависит только от расстояния  $r_{ik}$  между атомами  $i$  и  $k$ . Допустим, она имеет вид

$$u(r_{ik}) = -\frac{A}{r_{ik}^n} + \frac{B}{r_{ik}^m}, \quad (1.1)$$

где  $n > m$  (например, в потенциале Ленарда—Джонса  $n = 12$ ,  $m = 6$ ; есть модели  $n = 15$ ;  $8$ ,  $m = 1$ ;  $6$  и т. д.). Если обозначить  $\frac{A}{B} = \frac{m}{n} r_0^{n-m}$  и  $\frac{n-m}{m} A = u_0 r_0^n$ , то (1.1) принимает вид

$$u(r_{ik}) = -u_0 \left[ \frac{m}{n-m} \left( \frac{r_0}{r_{ik}} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left( \frac{r_0}{r_{ik}} \right)^m \right]. \quad (1.2)$$

Предположим, что взаимодействия в веществе только парные. Все термодинамические свойства при достаточно высоких температурах (чтобы вещество подчинялось законам классической статистики) можно получить, вычисляя статистическую сумму:

$$Z = Z_k \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i \exp \left( -\beta \sum_{ik} u(r_{ik}) \right), \quad (1.3)$$

где  $Z_k$  — статистическая сумма Максвелла,  $\beta = 1/kT$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $V$  — объем системы,  $N$  — число частиц вещества,  $h$  — постоянная Планка. Учитывая (1.2), перейдем в (1.3) к новым переменным интегрирования  $q_1 = x_i/r_0$ ,  $q_2 = y_i/r_0$ ,  $q_{3i} = z_i/r_0$ .

Пусть объем системы  $V$  имеет форму куба, тогда получим

$$Z = Z_k \frac{r_0^{3N}}{N! h^{3N}} \int_{V/r_0^3} \prod_i dq_{1i} dq_{2i} dq_{3i} \exp \left( -\beta \sum_{ik} u(|q_{ik}|) \right). \quad (1.4)$$

Поскольку в статистическую сумму обратная температура  $\beta$  и нормированная энергия парного взаимодействия  $u_0$  входят только в виде произведения  $\beta u_0$ , то и свободная энергия может зависеть только от этого произведения. Если предположить, что разные вещества описываются потенциалами вида (1.1) с разными  $A$  и  $B$ , то из (1.4) следует, что

$$Z = r_0^{3N} \psi(V/r_0^3; \beta u_0), \quad (1.5)$$

где  $\psi$  — универсальная функция для всех веществ, между атомами которых действуют только парные силы, обусловленные потенциалами вида (1.1). Уравнение состояния таких веществ (в изотропном состоянии)

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta r_0^3} [\ln \psi(V_0/r_0^3; \beta u_0)]_1, \quad (1.6)$$

здесь индексом после запятой обозначен номер аргумента, по которому берется производная. Из (1.6) следует, что если давление измерять в единицах  $1/\beta r_0^3$ , объем в  $r_0^3$ , а температуру в единицах  $T/u_0$ , то все уравнения состояния имеют универсальный вид. Ясно, что такой вывод справедлив для любых парных потенциалов взаимодействия вида  $u = u_0 f(r/r_0)$ . Если температуры низкие и вклад квантовых эффектов в термодинамику не «мал», то кинетическую статистическую сумму нельзя отделить от конфигурационной в виде множителя Максвелла. Однако легко получить, что в квантовом пределе термодинамический потенциал Гельмгольца  $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$  зависит еще только от одного аргумента (параметра Де Бура)  $r_0 (Mu_0)^{1/2} h^{-1}$ , где  $M$  — масса атомов. Это тоже очень силь-

ное общее утверждение. Из него, например, следует, что по результатам двух или трех измерений можно предсказать все свойства вещества. Конечно, если вещество состоит из дипольных молекул и энергия парных взаимодействий зависит от углов между диполями, например в виде

$$u(r_{12}) = u_0 f\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right) + \frac{\mu^2}{r^3} g(\theta_1, \theta_2, \varphi_1 - \varphi_2), \quad (1.7)$$

то термодипольный потенциал должен зависеть еще от одного аргумента  $\mu^* = (u_0 r_0)^{-1/2} \mu$ . Возможны и другие дополнительные увеличения числа аргументов, связанные со структурой и составом вещества (см., например, [36]), но во всех случаях аргументов немного, и возникает вывод: простые соображения размерности в рамках «естественнных» предположений позволяют получить некоторые термодинамически точные общие результаты, справедливые для всех веществ. К таким результатам относятся, например, известные законы Грюнайзена (см., например, [37]). Возникает предположение, что по полному набору экспериментальных данных для одного вещества и малому числу измерений можно предсказать все свойства аналогичного вещества. Какие же вещества следует считать аналогичными? Насколько можно доверять этим общим результатам?

Подвергнем более детальному анализу следствия, например, предположения о том, что можно пренебречь многочастичными взаимодействиями и считать силы взаимодействия между одинаковыми атомами, расположенными в центросимметричных позициях кристаллической решетки, центральными. Введем обозначения

$$r_{ik} = \sqrt{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)^2}, \quad r_{ni} = x_n, y_n, z_n.$$

Тогда сила  $f_i$ , действующая на атом  $i$ , равна

$$f_{ia} = \sum_k' \frac{\partial u(r_{ik})}{\partial r_{ia}} = \sum_k' \frac{r_{ika}}{r_{ik}} \frac{\partial u(r_{ik})}{\partial r_{ia}} \quad (1.8)$$

(штрих при знаке суммы означает пропуск суммирования по  $i$ ). Естественно, что в положении равновесия эта сила обращается в нуль:

$$\sum_k' \frac{r_{ika}}{r_{ik}} \frac{\partial u(r_{ik})}{\partial r_{ia}} \Big|_{r_{ia}=r_{ia}^0, r_{ik}=r_k^0} = 0. \quad (1.9)$$

Рассмотрим малые отклонения атомов из положения равновесия  $r_{ia} = r_{ia}^0 + \delta_{ia}$ . Тогда с учетом (1.9) возвращающая сила, действующая на атом  $i$ , равна

$$f_{ia} = - \sum_k' \left\{ \frac{\partial u(r_{ik})}{\partial r_{ia}} \Big|_0 \frac{\delta_{ika}}{r_{ik}^0} + \right. \\ \left. + \sum_{\beta} \frac{\partial}{\partial r_{ik}} \left[ \frac{\partial u(r_{ik})}{\partial r_{ia}} \frac{1}{r_{ik}} \right] \frac{r_{ika} r_{ik\beta}}{r_{ik}} \delta_{ik\beta} \right\}. \quad (1.10)$$

Здесь введено обозначение  $\delta_{ik} = \delta_{ia} - \delta_{ka}$ . Соответственно упругая энергия кристалла  $W$  равна

$$W = \sum_{ia} \delta_{ia} f_{ia} = - \sum_{ik} \sum_{\alpha} \frac{\partial u(r_{ik})}{\partial r_{ik}} \frac{1}{r_{ik}} \Big|_0 \delta_{ik} \delta_{ia} - \\ - \sum_{ik} \sum_{\alpha\beta} \frac{r_{ik} r'_{ik} \epsilon_{ik\beta}}{r_{ik}} \frac{\partial}{\partial r_{ik}} \left( \frac{\partial u}{\partial r_{ik}} \frac{1}{r_{ik}} \right) \delta_{ik\beta} \delta_{ia}. \quad (1.11)$$

Если рассмотреть однородное по всему кристаллу смещение атомов, то его удобно записать через тензор деформации  $\epsilon_{\alpha\beta}$ :

$$\delta_{ia} = \sum_{\beta} \delta_{a\beta} r_{i\beta}^0. \quad (1.12)$$

Однородность смещения отражена в (1.12) в том, что тензор деформации не зависит от номера атома. Как обычно,  $\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha}$ . Если воспользоваться (1.9) и тем, что  $\delta_{ik\alpha} = -\delta_{ki\alpha}$ , то с учетом (1.12) упругую энергию легко переписать в виде

$$u = - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\alpha\gamma} \epsilon_{\beta\delta} C_{\alpha\gamma\beta\delta}, \quad (1.13)$$

$$C_{\alpha\gamma\beta\delta} = \sum_{ik} \frac{r_{ik} r'_{ik} \epsilon_{ik\beta} r_{ik} r'_{ik\delta}}{r_{ik}} \frac{\partial}{\partial r_{ik}} \left[ \frac{\partial u}{\partial r_{ik}} \frac{1}{r_{ik}} \right]. \quad (1.14)$$

Из выражения для упругих модулей (1.14) следует известное соотношение Коши: модуль упругости симметричен по всем четырем индексам. Из приведенного вывода следует, что (1.14) должно быть справедливо по крайней мере в кристаллах простых веществ с атомами, расположеннымными в центросимметричных позициях. Действительно, при рассмотрении таких веществ предположение о центральных силах и парных (по крайней мере эффективно парных) взаимодействиях кажется вполне естественным. Борн показал (см., например, [38]), что результат, аналогичный (1.14), справедлив и для кристаллов, состоящих из нескольких сортов атомов, если силы взаимодействия между ними центральные и парные (подрешетки не смещаются друг относительно друга при однородной деформации). Если атомы в кристалле занимают центросимметричную позицию, например в решетках типа NaCl или CsCl, то условия Борна тоже кажутся очень естественными. Для кубических кристаллов соотношения Коши принимают вид  $C_{12} = C_{xyy} = C_{xxy} = C_{44}$ . Представление о том, насколько это следствие предположений о парных и центральных силах взаимодействия соответствует эксперименту, дает табл. 1 из работы [39]. Звездочкой обозначены данные для  $T=0$  К (модули упругости в таблице приведены в килобарах). Из таблицы видно, что ни для одного из кубических кристаллов соотношение Коши не выполняется точно. Более того, отношение модулей упругости  $C_{12}$

Таблица 1

Вещество	$C_{12}$	$C_{44}$	Вещество	$C_{12}$	$C_{44}$
Ag*	973	511	AgCl	362	63
Al*	708	306	CaF <sub>2</sub>	560	359
Au*	1697	454	CsBr*	103	100
C	1250	5758	Cu <sub>3</sub> Au	1324	745
Cu*	1249	817	NaCl*	99	133
Ge	495	684	NH <sub>4</sub> Cl	72	68
Pd*	1761	712	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1060	970
Li	125	108	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	107	84
Na	62	42	GaSb	404	433
Mo	1760	1100	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	187	121

и  $C_{44}$  зависит от температуры. В частности, для NaCl есть такая температура, при которой соотношение Коши справедливо. Для некоторых кристаллов, например CsBr и NH<sub>4</sub>Cl, соотношение Коши почти выполняется, но в большинстве случаев, видимо, «естественное» предположение о парных центральных взаимодействиях является слишком грубым приближением к действительности<sup>1</sup>. Можно ли доверять в таком случае каким-либо модельным расчетам, в которых обычно делаются еще более сильные, упрощающие предположения?

## 1.2. Постановка задачи феноменологической теории

**1.2.1.** Приведенный в предыдущем разделе пример иллюстрирует, что правдоподобные модели, основанные на «естественных» для некоторого класса веществ предположениях, могут приводить к выводам, не согласующимся с экспериментом ни по одному из этих веществ. Один из путей устранения противоречий — это подвергнуть более строгому анализу утверждение, что два вещества подобны или аналогичны по свойствам. Например, то, что два элемента находятся в одной группе и соседних периодах таблицы Менделеева, означает лишь подобие их поведения в реакциях, энергия которых порядка электронвольта. Плавление кристалла происходит обычно при температуре порядка 1000 К, т. е. соответ-

<sup>1</sup> Возможно возражение против приведенных доводов, заключающееся в том, что рассматривался идеальный кристалл, а измерения проводились на реальном монокристалле с дислокациями и другими дефектами. Однако, во-первых, неясно, к чему должны приводить дефекты, и, во-вторых, такое возражение ставит под сомнение вообще правомочность применения выводов, полученных на модели идеального кристалла.

ствует энергиям порядка десятых долей электронволта; энергия, отличающая разные структуры одного кристалла, обычно еще меньше. Поэтому не удивительно, что элементы одной подгруппы таблицы Менделеева зачастую имеют разную структуру и разные механические и физические свойства. Для конкретизации сказанного в табл. 2 приведены данные [40] о структуре элементов

Таблица 2

B	Al	Ga	In	Tl
$R\bar{3}_m$	$Fm\bar{3}m$	$Cmca$	$I\bar{4}/mm\bar{m}$	$P6_3/mmc$ $Fm\bar{3}m$ $Im\bar{3}m$
$P4_2/nnm$		$I\bar{4}/mm\bar{m}$		

группы III б. В первой строке табл. 2 указана группа симметрии структуры при нормальном давлении и комнатной температуре, во второй — фаза при высоком давлении и в третьей — фаза, стабильная при высоких температурах. Если структура не изменяется, то в таблице на соответствующем месте симметрия не указана. Данные табл. 2 ставят под сомнение правдоподобное на первый взгляд предположение, что эффективный парный потенциал взаимодействия этих элементов может иметь вид (1.1) с одинаковым  $n$  и  $m$  и разными  $A$  и  $B$  или  $u_0$  и  $r_0$ . Результаты оценочных расчетов теплоемкости и сжимаемости, по которым можно определить  $n$  и  $m$ , также приводят к большому (иногда  $\approx 100\%$ ) интервалу вариаций  $n$  и  $m$  в потенциалах для элементов одной группы [37]. Численные расчеты, конечно, малоубедительны, так как для получения формул, описывающих эксперимент, исходя из модельных потенциалов, приходится делать ряд упрощающих математических приближений, последствия которых трудно оценить. Однако экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, указывают, что в данном случае результаты численных расчетов, видимо, качественно верны. Можно, конечно, принять, что  $n$  и  $m$  тоже являются феноменологическими параметрами модели, но в связи с большим разбросом подгоночных параметров даже для элементов одной группы такой подход малопривлекателен, так как не позволяет использовать сведения, полученные на одном веществе, для предсказания свойств другого. Однако для нас важно подчеркнуть только то, что, даже принимая подход, при котором все микроскопические параметры модельной теории являются подгоночными, нельзя избавиться от противоречия между экспериментом и некоторыми точными результатами принятых приближений, например такими, как соотношение Коши, приведенное выше.

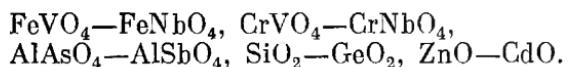
Отмеченная трудность в подборе моделей взаимодействия, общих для нескольких веществ, — это трудность теории. В природе часто разные по химическому составу вещества имеют одинако-

вую структуру и проявляют в некотором смысле схожие физические свойства. Взаимные растворы этих веществ в широких пределах изменения концентраций и внешних условий (давления, температуры и т. д.) не расслаиваются, не упорядочиваются (не образуют химических соединений), имеют одинаковую структуру, параметры которой плавно меняются с изменением концентрации компонент. Те структурные единицы (атомы, ионы или молекулярные группы), которые различают такие вещества, в некоторых пределах изменения внешних условий «почти идентичны». Так, широко известны классы химически изоморфных веществ или сплавов, которые упорядочиваются одинаковым образом при низких температурах. Упорядочение соответствует энергиям порядка  $10^{-3}$  эВ, т. е. структурный изоморфизм означает, что вид и характер взаимодействия между атомами в таких сплавах подобны с большой степенью точности. Конечно, взаимодействие в упорядочивающихся сплавах не сводится к чисто парному и имеет вид намного сложнее чем (1.2). Потенциал взаимодействия, который определяет структуру соединений, определяет и другие их свойства. Поэтому, даже если потенциал не известен, можно пытаться решить вопрос о том, какие свойства двух веществ с необходимостью подобны, если эти вещества обладают одинаковой структурой или в них происходит одинаковое изменение структуры. Некоторые ответы хорошо известны и получаются из чисто геометрических соображений. Так, если есть операция симметрии, относительно которой кристалл инвариантен (т. е. состояния кристалла до и после преобразования координат не различимы), то относительно этой операции должны быть инвариантны все свойства кристалла. Симметрия, например, определяет, какие из модулей упругости отличны от нуля и сколько независимых модулей упругости во всех кристаллах определенной симметрии. Однако должны существовать и другие соотношения между модулями упругости (например, одни модули для данной структуры всегда больше, чем другие), которые существенно определяются величинами взаимодействий в кристалле.

Путь, как искать феноменологические соотношения состав—структура—свойства, подсказывают следующие эмпирические факты. Известны примеры, когда два химически изоморфных соединения имеют разную структуру при нормальных давлениях и температурах, но при этом существует область температур и давлений, в которой одно из них приобретает структуру, подобную структуре второго при нормальных условиях. Фазовые  $p-T$ -диаграммы таких веществ как бы смешены друг относительно друга, и на фазовой диаграмме одного из них можно всегда найти термодинамический путь, на котором это вещество полностью изоструктурно другому веществу на линии  $P=1$  атм. Наиболее известно в этом отношении правило гомологии. Внутри гомологического ряда элементов или соединений у легких гомологов при высоком давлении реализуется кристаллическая структура, характерная для более тяжелых при низких давлениях. Так, в при-

веденной выше табл. 2 фаза высокого давления галлия идентична фазе низкого давления индия, фаза низкого давления алюминия идентична фазе высокого давления теллура. В гомологическом ряду углерод—кремний—германий—олово прослеживается изменение структуры графит—алмаз—белое олово—объемноцентрированная тетрагональная. Если представить себе, что удалось выбрать некоторый параметр, отличающий и, следовательно, нумерующий элементы гомологического ряда, и найден способ изменять его непрерывно, то следует ожидать, что при некотором значении этого параметра осуществляется переход от одной структуры к другой. Таким образом, этот параметр (вообще говоря, энергетический) может характеризовать устойчивость той или иной структуры и изменение свойств при переходе от одной структуры к другой. Итак, в каждом конкретном случае важно уметь определить тот параметр или параметры, которые, изменяясь, определяют переход от одной фазы (структуре) к другой. Поиск способов определения этих параметров и установление связи свойств веществ с ними составляют одну из задач феноменологической теории. Заметим, что в общем случае сами параметры являются величиной вспомогательной и отсутствуют в тех связях между измеряемыми величинами, которые устанавливаются в феноменологической теории.

Иногда можно ввести эти параметры с помощью модели. Например, правилу гомологических рядов подчиняются пары соединений



В этом случае удобной является характеристика, связанная с полуфеноменологическим параметром — ионным радиусом. Считается, что фаза для соединения с катионом меньшего радиуса, которая реализуется при высоком давлении, совпадет с фазой катиона большего радиуса при атмосферном давлении. Однако, во-первых, понятие ионного радиуса — это тоже гипотеза о взаимодействии между ионами, а именно, модель жестких сфер с сильно ангармоничным потенциалом, обусловленным чисто центральными силами. Следовательно, введение этого понятия не устраивает отмеченные трудности модельных теорий, а наоборот, привносит в теорию специфические трудности. Во-вторых, применение такого конкретного и наглядного параметра, как ионный радиус, наталкивается на логические трудности, связанные с тем, что, с одной стороны, ионные радиусы сильно зависят от степени ионности, а, с другой стороны, определить степень ионности элемента в кристалле непросто (заметим, что определенные по разным системам ионные радиусы элементов тоже значительно отличаются). В-третьих, это понятие удобно только при описании переходов между разными структурными типами кристаллов. Так, например, переход от структуры типа кальцита к структуре типа арагонита у карбонатов происходит при ионном радиусе катиона (который считается

двуихвалентным)<sup>2</sup>, равном 1,04 Å, что соответствует CaCO<sub>3</sub>. Сам карбонат кальция существует в обеих модификациях. Карбонаты металлов меньшего ионного радиуса имеют структуру кальцита, большего — арагонита. Для нитратов граница между этими структурными типами проходит при ионном радиусе катиона 1,33 Å<sup>3</sup>. Калиевая селитра, KNO<sub>3</sub>, которая попадает на эту границу, как и кальцит, имеет две полиморфные модификации. Для характеристики полиморфных модификаций внутри одного структурного типа (т. е. при меньших разностях энергий изучаемых структур) понятие ионного радиуса становится слишком грубым и недостаточным, и его приходится модернизировать, вводя понятия: напряженные длины связей, коэффициенты упругости связей и т. д. (см., например, [41]). Но самое главное то, что такие наглядные (механические) понятия, как ионный радиус, коэффициент упругости связи, степень ионности и т. д., трудно связать с физическими свойствами кристаллов и закономерностью их изменения по мере изменения параметра, определяющего структуру. Отмеченные трудности возникают всегда, когда структуру и свойства пытаются заранее предсказать, задаваясь «очевидным» механизмом. Например, даже если соединение содержит магнитный ион переходного элемента с незаполненной *d*-оболочкой, то совсем не следует ожидать, что кристалл при низких температурах обязательно будет иметь упорядоченную магнитную структуру (даже если не конкретизировать, будет ли это ферромагнетик или скомпенсированный антиферромагнетик). Возможно (при четном числе *d*-электронов), что спин-орбитальное взаимодействие совместно с кристаллическим полем так перестроит уровни энергии иона, что магнитное упорядочение вообще станет невозможным [42, 43].

Чтобы обойти отмеченные трудности, феноменологическая теория структурных фазовых переходов ставит задачу описания свойств структур и фаз несколько иначе. Пусть известно, что существуют некоторая фаза вещества данной структуры и симметрии и фаза этого же вещества другой структуры (или есть химически родственное вещество, образующее с первым непрерывные ряды твердых растворов, но имеющее другую структуру). Какие выводы о свойствах этого вещества (или твердого раствора) можно сделать и как эти свойства будут меняться по мере перехода от одной структуры к другой? В следующих разделах этой главы на простых моделях фазовых переходов будут введены основные понятия, которыми оперирует феноменологическая теория. Этот же раздел завершим кратким описанием кристаллографических понятий, которые понадобятся при обсуждении приводимых в книге результатов.

<sup>2</sup> В некотором смысле отклонение от соотношения Коши для упругих модулей характеризует степень ионности элемента. Для кальцита (симметрия  $D_{3d}^6$ ), однако,  $C_{12}/C_{44} = 482/350$ ;  $C_{13}/C_{66} = 568/445$  [39], т. е. и степень ионности на 20—25% может отличаться от двойки.

<sup>3</sup> Это эмпирический факт, предсказать его на основании представления об ионных радиусах нельзя, так как ионные радиусы С<sup>4+</sup> и N<sup>5+</sup> равны 0,15 Å.

4.2.2. Существует понятие *вырожденных и производных структур*, которое оказывается полезным и в тех случаях, когда реальные переходы между структурными типами при обычных условиях не наблюдаются. Для рассмотрения этих понятий условимся сначала, какие две структуры кристаллов будем считать одинаковыми. Будем говорить, что кристаллы изоструктурны, или, иначе, относятся к одному и тому же структурному типу, если атомы располагаются в точках одних и тех же правильных систем одной и той же пространственной группы<sup>4</sup>. Систему эквивалентных точек данной структуры можно разбить на несколько подгрупп, при этом иногда приходится примитивную ячейку новой структуры, возникающей при такой операции, выбирать в виде мультилицированной исходной ячейки. Говорят, что при этом переходят от вырожденной структуры к производной. Обратный переход можно совершить, объединяя несколько правильных систем точек одной структуры в одну и тем самым переходя к структуре более высокой симметрии (возможно, с мультиликацией числа элементов в подгруппе трансляций, т. е. с уменьшением объема примитивной ячейки).

Наиболее широко известный пример реально наблюдаемого перехода к производной структуре — это переход типа упорядочения, наблюдаемый в сплаве Cu<sub>8</sub>Au. При этом понижается трансляционная симметрия и образуется «сверхструктура». Однако в большинстве случаев эта связь между структурами и структурными типами устанавливается гипотетически и является просто удобным приемом, позволяющим, например, связать между собой спектры колебаний в этих структурах [45] или зонную картину в полупроводниках [46].

Приведем примеры. Структуру сфалерита [44, с. 67] (ципковой обманки ZnS) можно по аналогии с упорядочением в CuAu получить как производную от структуры алмаза [44, с. 47], при этом трансляционная симметрия понижается в восемь раз. В свою очередь из структуры сфалерита можно получить как производную структуру халькопирита (CuFeS<sub>2</sub> [44, с. 69]). Для этого атомы цинка нужно поочередно заменить атомами Cu и Fe, при этом из элементов симметрии структуры пирита исчезает ось симметрии

---

<sup>4</sup> В 1968 г. Международный союз кристаллографов принял решение относить приведенное выше определение к *изоточечным* кристаллам, т. е. при определении изоструктурных типов кристаллов учитывать еще и координацию окружения ионов. Так, кристаллы пирита (FeS<sub>2</sub>) [44, с. 78] и окиси углерода (CO<sub>2</sub>) [44, с. 128] характеризуются одинаковой пространственной группой симметрии ( $T_{\bar{h}}$ ), и атомы в этих соединениях занимают одни и те же правильные системы точек, однако имеют разную координацию. Такое различие возможно потому, что восьмикратная правильная система точек ( $c$ ), занимаемая анионом в этих соединениях, имеет одну структурную степень свободы, например расстояние от катиона. Во введении разделение изоточечных и изоструктурных типов не существенно, а в дальнейшем для этой цели применяются другие понятия, пришедшие из теории фазовых переходов второго рода, а не из кристаллографии.

третьего порядка, и кристалл соответственно тетрагонально искажается. Из структуры сфалерита можно в качестве производной получить и структуру  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ . Однако в этом случае производная структура возникает за счет упорядоченного расположения не только катионов, но и вакансий на местах атома металла в  $\text{ZnS}$ , т. е. химическую формулу кристалла следует писать в виде  $\text{Cd} \square \text{Al}_2\text{S}_4$ , где  $\square$  — вакансия. В качестве производной структуры можно рассматривать и структуру, возникающую при заполнении пустот вырожденной структуры. Так, кристаллы некоторых солей, содержащие анион  $\text{SO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SeO}_3$  и т. д., можно рассматривать как плотноупакованные структуры шаров, соответствующих анионам, пустоты между которыми частично заполнены ионами металла, и сами структуры слегка искажены. Ясно, что если между двумя структурами установлено соотношение «вырожденная» — «производная», то в некоторых случаях это позволяет установить определенные соотношения, например между спектрами этих структур [45, 46], или даже полностью расшифровать спектр сложной структуры (например, так был расшифрован колебательный спектр тригидроселенита натрия  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  [47, 48]). Другие соотношения между свойствами вырожденных и производных структур не так очевидны, и, для того чтобы их установить, требуется более детальный анализ взаимодействий в структуре. Выявление таких соотношений тоже является одной из задач феноменологической теории. Заметим, что определение вырожденной структуры по производной из чисто геометрических соображений зачастую оказывается неоднозначным. Так, структуру рутила можно геометрически представить как наполненную ионами титана и искаженную структуру  $A1$  или  $A2$ . Искажение в этих случаях разное и разными будут свойства возникающей структуры рутила, т. е. иногда задача определения вырожденной структуры сама должна опираться на результаты феноменологической теории.

Другое важное кристаллографическое понятие — это *антиизоструктурные* (энантиоморфные) типы кристаллов. Такие два типа кристаллов получаются как производные из одного вырожденного типа. Полное определение антиизоструктурных фаз и кристаллических типов требует более детального анализа, приводимого в феноменологической теории, но можно привести некоторые примеры, дающие качественное представление об этом понятии. Наиболее широко известны антиизоструктурные фазы, образующиеся в результате упорядочения сплавов  $AB_3$  и  $A_3B$  стехиометрического состава. Известны примеры антиизоструктурных минералов. Так, есть кристаллический тип флюорита ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ) и антифлюорита ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  [44]). По приведенным примерам может создаться впечатление, что переходы между антиизоструктурными типами кристаллов невозможны, как невозможно их близкое существование на фазовой  $p-T$ -диаграмме. Однако переходы между антиизоструктурными фазами в твердых растворах со структурой

шпинелей (например, в  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) по мере изменения состава хорошо известны, родственные явления наблюдаются в никель-марганцевых сплавах и т. д.

### 1.3. Эвристическое определение параметра порядка и неравновесного потенциала. Простые модели

Проще всего представить структурный фазовый переход на примере упорядочения в линейной цепочке неподвижных атомов, каждый из которых характеризуется одной внутренней координатой, которая может принимать два значения, например  $\pm^{1/2}$ . Можно предложить много «физических» способов реализации этой внутренней координаты, независимо характеризующей определенное место в цепочке. Например, каждый атом в цепочке характеризуется спином, причем два значения  $\pm^{1/2}$  соответствуют направлениям спина вверх и вниз. Каждый узел цепочки может занять один из двух сортов атомов  $A$  или  $B$ . Если в некотором узле находится атом  $A$  ( $B$ ), то условимся сопоставлять этому узлу значение внутренней координаты  $+\frac{1}{2}$  ( $-\frac{1}{2}$ ).

**1.3.1. Модель Кюри—Вейса.** Будем предполагать, что: 1) энергия подсистемы внутренних координат определяется только парными взаимодействиями; 2) энергия взаимодействия между двумя внутренними координатами не зависит от расстояния между ними. Последнее предположение противоречит основным принципам, на которых основана статистическая термодинамика, так как такую систему нельзя разбить на подсистемы, и энергия системы  $N$  частиц растет как  $\frac{N(N-1)}{2} \sim N^2$  при  $N \rightarrow \infty$ . Для того чтобы к такой модели можно было применить методы статистической термодинамики, предположим, что 3) энергия взаимодействия пары внутренних координат обратно пропорциональна общему числу частиц. Тогда энергия  $N$  частиц

$$E_N = -\frac{J}{N} \sum_{i < j=1}^N \mu_i \mu_j = -\frac{1}{2} \frac{J}{N} \left\{ \left( \sum_i \mu_i \right)^2 - \frac{N}{4} \right\} \quad (1.15)$$

пропорциональна числу частиц при  $N \rightarrow \infty$ . В (1.15)  $\mu_i = \pm^{1/2}$  в  $i$ -м узле решетки,  $J$  — константа взаимодействия. Описанная модель является основой многих приближенных вычислений. Она ценна тем, что допускает простое точное вычисление статистической суммы и позволяет описать фазовый переход. Статистическая сумма такой модели

$$Z = \sum_{\kappa(\mu_i)} \exp \left\{ -\beta \frac{J}{8} + \beta \frac{J}{2N} \left( \sum_i \mu_i \right)^2 \right\}, \quad (1.16)$$

где индекс  $K$  ( $\mu_i$ ) под знаком суммы означает суммирование по разным конфигурациям,  $\beta=1/kT$ ,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — константа Больцмана. Из интеграла Пуассона легко получить тождество

$$\exp \frac{\beta J}{2N} \left( \sum_i \mu_i \right)^2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{x^2}{2} + \sqrt{2} \left( \frac{\beta J}{2N} \right)^{1/2} \sum_i \mu_i x \right\} dx, \quad (1.17)$$

которое позволяет суммирование по конфигурациям системы в (1.16) свести к суммированию по конфигурациям на одном узле. Произведя такое суммирование, получим

$$Z = e^{-\beta J/8} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/2} \left[ 2 \operatorname{ch} \frac{1}{2} \left( \frac{\beta J}{N} \right)^{1/2} x \right]^N. \quad (1.18)$$

Если в (1.18) произвести замену  $y = x/\sqrt{N}$ , то становится очевидно, что статистическую сумму

$$Z = 2^N \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^{-\beta J/8} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \left\{ \exp \left[ -\frac{y^2}{2} + \ln \operatorname{ch} \frac{1}{2} (\beta J)^{1/2} y \right] \right\}^N \quad (1.19)$$

можно вычислить термодинамически точно методом перевала:

$$Z_y \approx 2^N e^{-\beta J/8} \left\{ \exp \left[ -\frac{y_0^2}{2} + \ln \operatorname{ch} \frac{1}{2} (\beta J)^{1/2} y_0 \right] \right\}^N \times \left\{ \frac{\beta J}{4 \operatorname{ch}^2 \left[ (\beta J)^{1/2} \frac{y_0}{2} \right]} + 1 \right\}^{-1/2}, \quad (1.20)$$

где  $y_0$  — точка перевала, определяемая как решение уравнения

$$y = \frac{1}{2} (\beta J)^{1/2} \operatorname{th} \left[ \frac{1}{2} (\beta J)^{1/2} y \right]. \quad (1.21)$$

Свободная энергия Гельмгольца подсистемы внутренних координат

$$F = -\frac{N}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_y = -\frac{N}{\beta} \left[ \ln 2 - \frac{y_0^2}{2} + \ln \operatorname{ch} \frac{1}{2} (\beta J)^{1/2} y_0 \right]. \quad (1.22)$$

Обсудим смысл решения уравнения (1.21), определяющего экстремум показателя экспоненты. Если  $\frac{1}{2} (\beta J)^{1/2} < 1 \left[ T > T_K \equiv \frac{J}{4k} \right]$ , то уравнение (1.21) имеет только тривиальное решение  $y_0 = 0$ , отвечающее максимуму показателя экспоненты. Если  $T < T_K$ , то решение  $y_0 = 0$  соответствует минимуму экспоненты, и появляются два других решения  $y = \pm y_0$ , отвечающие равным максимумам. В (1.22) стоит только один из них (подробнее см. [49]). Следовательно, термодинамический потенциал  $F$  имеет совершенно разную температурную зависимость при  $T > T_K$  ( $F = \text{const}$  ( $T$ )) и

при  $T < T_K$ . Таким образом, некоторая величина  $y$ , определяемая из (1.21), как-то характеризует фазовый переход в системе. Заметим, что из приведенных вычислений неясно, как она связана с возникающим при фазовом переходе изменением структуры системы. Легко заметить, что чисто формально уравнение (1.21), определяющее  $y_0$ , можно получить, если рассмотреть функцию

$$F_L = \frac{N}{2} \left[ \frac{y^2}{2} - \ln \cosh \frac{1}{2} (\beta J)^{1/2} y \right] \quad (1.23)$$

и характеризовать состояние системы значением  $y$ , минимизирующими эту функцию. Очевидно также, что при подстановке значения  $y_0$  в  $F_L$  получим аномально зависящую от температуры часть термодинамического потенциала. Функция  $F_L$  и есть *неравновесный потенциал Ландау* — одно из основных понятий, которым оперирует феноменологическая теория. Как определить эту функцию, не решая модельной задачи; что выбрать в качестве переменной  $y$ , характеризующей состояние системы; что можно сказать о свойствах  $F_L$  или о свойствах значений  $y_0$ , минимизирующих  $F_L$ , исходя только из того, что некоторый переход произошел? Все эти вопросы и составляют предмет феноменологической теории.

**1.3.2. Модель Изинга.** Для прояснения физического смысла  $y$  рассмотрим модель с более реалистическим взаимодействием между внутренними степенями свободы: взаимодействуют только ближайшие соседи

$$E_N = -J_1 \sum_{i=1}^N \mu_i \mu_{i+1}. \quad (1.24)$$

Задача вычисления термодинамического потенциала со взаимодействием (1.24) тоже решается точно. Пусть  $\xi_i = 1/4$  при  $\mu_i = \mu_{i+1}$  и  $\xi_i = -1/4$ , если  $\mu_i = -\mu_{i+1}$ . Тогда статистическую сумму, соответствующую (1.24), можно записать в виде

$$Z_N = \sum_{i=1}^N \sum_{\xi_i} \exp \left( -\beta J_1 \sum_i \xi_i \right) = \left( 2 \cosh \frac{\beta}{4} J_1 \right)^N. \quad (1.25)$$

Из (1.25) видно, что статистическая сумма модели (1.24) (а следовательно, и термодинамический потенциал) — монотонная функция температуры и в цепочке атомов, взаимодействующих по закону (1.24), фазовый переход возможен только при  $T=0$  (при  $N \rightarrow \infty$ ), при  $T \neq 0$  никаких фазовых переходов нет. Тем не менее попытаемся описать фазовый переход в модели (1.24), используя приближение самосогласованного поля. Для этого рассмотрим термодинамическое среднее внутренней координаты по цепочке

$$\eta = \frac{\sum_{\{\mu_i\}} \mu_i \exp \left( -\beta J_1 \sum_i \mu_i \mu_{i+1} \right)}{\sum_{\{\mu_i\}} \exp \left( -\beta J_1 \sum_i \mu_i \mu_{i+1} \right)}. \quad (1.26)$$

Предположим, что среднее по ансамблю поле, действующее на  $\mu_i$ , пропорционально  $\eta$ :

$$H \equiv -\partial F / \partial \mu_i = 2J\eta. \quad (1.27)$$

Если энергию одного иона записать в виде  $\mu_i H$ , то (1.26) приобретает вид

$$\eta = \frac{\frac{1}{2} (e^{\beta H/4} - e^{-\beta H/4})}{e^{\beta H/4} + e^{-\beta H/4}} = \frac{1}{2} \operatorname{th} \left( \frac{1}{2} \beta J \eta \right). \quad (1.28)$$

Исследуя ветвление решений (1.28), получаем ответ: в системе возможен переход при  $\beta J = 4$ . Ясно, что этот результат всего лишь следствие математической неточности, допущенной при вычислении статистической суммы. При фазовом переходе, который предсказывается в модели Изинга при конечной температуре в приближении самосогласованного поля, возникает отличное от нуля среднее значение  $\langle \mu_i \rangle$ , которое и есть то, что называют *параметром порядка* в феноменологической теории. Уравнение состояния (1.28), которое определяет величину параметра порядка, совпадает с уравнением (1.21), если  $\eta = 2y (\beta J)^{-1/2}$ . Чтобы прояснить связь  $y$  с  $\eta$  и подчеркнуть то приближение, которое делается при получении уравнения состояния (1.28), рассмотрим другой метод получения результата (1.28): приближение, пренебрегающее корреляцией флуктуаций. Для получения этого приближения запишем (1.24) в виде

$$\begin{aligned} E_N &\equiv -\frac{J_1}{2} \sum_{i, j=1}^N \delta_{i, j} \pm 1 \mu_i \mu_j \equiv \\ &\equiv \frac{J}{2} \left[ N\eta^2 - 2\eta \sum_i \mu_i - \sum_{i, j} (\mu_i - \eta)(\mu_j - \eta) \delta_{i, j} \pm 1 \right]. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Здесь  $\delta_{i, j}$  — символ Кронекера,  $\delta_{i, j} = +1$  ( $i=j$ ),  $0$  ( $i \neq j$ ). Если в (1.29) пренебречь последним слагаемым (считаем  $\mu_i - \eta \ll \eta$ ), что, конечно, неприменимо в данной модели [50, 51]), то получим, что статистическая сумма при заданном значении  $\eta$  равна

$$\begin{aligned} Z_\eta &= \exp \left( -\frac{\beta J}{2} N\eta^2 \right) \sum_{\{\mu_i\}} \exp \left( \beta J \eta \sum_i \mu_i \right) = \\ &= \exp \left( -\frac{\beta J}{2} N\eta^2 \right) \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{\beta J \eta}{2} \right) \right]^N. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Для (1.30) вид неравновесного потенциала Ландау

$$F_\eta = \frac{\beta J N}{2} \eta^2 - N \ln \left( \operatorname{ch} \frac{\beta J \eta}{2} \right), \quad (1.31)$$

и соответствующее уравнение состояния  $\partial F / \partial \eta = 0$  в точности переходит в (1.23) и (1.24), если  $\eta = 2y (\beta J)^{-1/2}$ . Аналогия между (1.30), (1.28) и (1.21), (1.19) тоже очевидна.

**1.3.3. Модификации модели Изинга.** В дальнейшем под моделью будем понимать тот неравновесный потенциал, исходя из которого строится термодинамика, а не наглядные физические представления, лежащие в основе модели. Обсудим более подробно тип перехода, предсказываемый моделью (1.31). Уравнение состояния, соответствующее (1.31), имеет вид (1.28) или

$$\frac{\partial F_\eta}{\partial \eta} = \beta J N \left[ \eta - \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta J \eta}{2} \right] = 0. \quad (1.32)$$

Условие устойчивости фаз относительно малых флуктуаций  $\eta$  есть условие положительной определенности

$$\frac{\partial^2 F_\eta}{\partial \eta^2} = \beta J N \left[ 1 - \beta \frac{J}{4} \operatorname{ch}^{-2} \frac{\beta J \eta}{2} \right] = \beta J N \left[ \left( 1 - \frac{\beta J}{4} \right) + 4\eta^2 \right] \geq 0. \quad (1.33)$$

Решений у нелинейного уравнения состояния (1.32) два. Одно из них  $\eta=0$  существует при всех температурах, а другое  $\eta \neq 0$  становится действительным только при  $\beta J > 4$ , при  $\beta = \beta_0 = 4J^{-1}$  оба решения совпадают. Из (1.33) следует, что решение  $\eta=0$  термодинамически устойчиво только при высоких температурах  $\beta J \leq 4$ . Перечисленные свойства говорят о том, что два решения уравнений состояния описывают фазы, между которыми при температуре  $T_0 = \beta_0^{-1} k$  происходит переход второго рода. Действительно, в точке перехода согласно (1.31) — (1.33) первая производная равновесного потенциала по температуре непрерывна, а вторая производная испытывает скачок, равный  $24NJ^{-2}$ . Известно, что ряд веществ претерпевает фазовый переход, который с первого взгляда вполне соответствует физической картине упорядочения в подсистеме с двумя возможными состояниями структурных единиц. Однако в некоторых из таких кристаллов наблюдается переход первого рода, в других установленный в низкотемпературной фазе порядок отличается от описанного выше, например,  $\mu_i$  на соседних атомах имеют противоположные знаки (антиферромагнитная структура). Возникает вопрос: какими предположениями нужно дополнить модель (1.31), чтобы описать переходы первого рода и другие магнитные структуры? Для ответа на эти вопросы обсудим две модификации модели Изинга.

**Модель Киттеля.** Пусть в модели (1.31) сила взаимодействия зависит от расстояния между атомами  $J=J_0(1+\alpha \Delta x)$ . Для того чтобы цепочка атомов с таким взаимодействием была устойчива, необходимо учесть упругие силы, мешающие атомам сблизиться или разойтись, и можно задать внешнее давление

$$F = N \left\{ \frac{\beta J_0}{2} (1 + \alpha x) \eta^2 + c \frac{x^2}{2} - px - \right. \\ \left. - \ln \operatorname{ch} \left[ \frac{\beta J_0}{2} (1 + \alpha x) \eta \right] \right\}. \quad (1.34)$$

Уравнений состояния в этой модели два:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial x} &= N \left\{ \beta \frac{J_0}{2} \alpha \eta^2 + cx - p - \frac{\beta J_0 \alpha \eta}{2} \operatorname{th} \frac{\beta J_0 (1 + \alpha x)}{2} \eta \right\} = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial \eta} &= N \left\{ \beta J_0 (1 + \alpha x) \eta - \frac{\beta J_0 (1 + \alpha x)}{2} \operatorname{th} \frac{\beta J_0}{2} (1 + \alpha x) \eta \right\} = 0.\end{aligned}\quad (1.35)$$

Эти уравнения можно сильно упростить, например привести к виду

$$x = \frac{1}{c} \left[ p + \frac{\beta J_0 \alpha \eta^2}{2} \right], \quad \eta = \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{\beta J_0}{2} \left[ \eta + \frac{\alpha p}{c} \eta + \frac{\beta J_0 \alpha^2}{2c} \eta^3 \right]. \quad (1.36)$$

К (1.36) необходимо присоединить условия устойчивости упорядоченной фазы

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \eta} \right)^2 \geq 0; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \geq 0.$$

Тогда можно показать, что при  $\alpha^2/c \geq 2/3$  модель Киттеля описывает переход первого рода. Переходы первого рода возникают и при достаточно большом давлении  $p$ . Заметим, что, для того чтобы модель Изинга описывала качественно новые эффекты, нам пришлось ввести в рассмотрение два феноменологических параметра, определяющих упругость системы и зависимость интенсивности взаимодействия от расстояния.

*Модель Мицуи.* Поставим задачу модифицировать модель Изинга так, чтобы она позволила описать антиферромагнитные упорядочения. Для этого в рамках модели Изинга необходимо разделить цепочку на нужное, заранее заданное число подрешеток. Разберем простейший вариант антиферромагнитного порядка, когда в упорядоченном состоянии  $\mu_i$  имеют противоположные знаки на соседних позициях. Этому случаю соответствуют две подрешетки. Для общности ниже подрешетки считаются находящимися в периодическом поле  $\Delta$ . Энергия цепочки принимает вид

$$\begin{aligned}E = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{i,j} (\mu_i^{(1)} \mu_j^{(1)} + \mu_i^{(2)} \mu_j^{(2)}) - \\ & - \sum_{i,j} K_{i,j} \mu_i^{(1)} \mu_j^{(2)} - \Delta \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}).\end{aligned}\quad (1.37)$$

Здесь индексы  $i$  и  $j$  у  $J$  и  $K$  подчеркивают, что интенсивность взаимодействия зависит от расстояния между ионами  $i$  и  $j$  (но ионы не смещаются). Запишем энергию в приближении самосогласованного поля подобно тому, как это сделано при переходе от (1.24) к (1.29), (1.30). Для этого рассмотрим среднее значение

$\langle \mu_i^\alpha \rangle \equiv \sum_i \mu_i^\alpha \equiv S^\alpha$  по подрешеткам ( $\alpha = 1, 2$ ). Тогда

$$\begin{aligned}E_{cc} = & N [p^2 (J_0 + K_0) + \sigma^2 (J_0 - K_0)] - \sum_i \{ p (J_0 + K_0) (\mu_i^{(1)} + \mu_i^{(2)}) + \\ & + [\sigma (J_0 - K_0) + \Delta] (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) \}.\end{aligned}\quad (1.38)$$

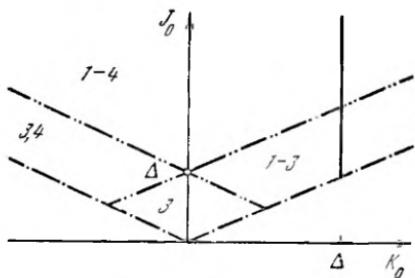


Рис. 1. Фазовая диаграмма в пространстве феноменологических параметров для модели Мицу при  $T=0$

Штрихпунктирная линия отделяет область термодинамической устойчивости решений уравнений состояния. Штрих с двумя пунктирами — устойчивость отдельных фаз. Сплошная линия — линия равенства энергий

Здесь введены обозначения  $J_0 = \sum_{i-j} J_{ij}$ ;  $K_0 = \sum_{i-j} K_{ij}$ ;  $p = \frac{1}{2} (S^{(1)} + S^{(2)})$ ;  $\sigma = \frac{1}{2} (S^{(1)} - S^{(2)})$ . Соответствующий (1.38) неравновесный потенциал можно записать в виде

$$F = N [p^2 (J_0 + K_0) + \sigma^2 (J_0 - K_0) - \frac{1}{\beta} \ln \{2 \operatorname{ch} \beta [p (J_0 + K_0) + \sigma (J_0 - K_0) + \Delta]\} - \frac{1}{\beta} \ln \{2 \operatorname{ch} \beta [p (J_0 + K_0) - \sigma (J_0 - K_0) - \Delta]\}]. \quad (1.39)$$

Уравнения состояния модели (1.39)

$$\begin{aligned} p + \sigma &= \operatorname{th} \beta [p (J_0 + K_0) + \sigma (J_0 - K_0) + \Delta], \\ p - \sigma &= \operatorname{th} \beta [p (J_0 + K_0) - \sigma (J_0 - K_0) - \Delta] \end{aligned} \quad (1.40)$$

подобны (1.28), но несколько сложнее для исследования. Однако легко получить, что среди решений (1.40) всегда есть  $p = \sigma = 0$ , устойчивое при высоких температурах. При нулевой температуре ( $\beta = \infty$ ) возможны следующие четыре действительных решения: 1)  $p = 1, \sigma = 0$ ; 2)  $p = -1, \sigma = 0$  (если  $J_0 > -K_0 - \Delta$  и  $J_0 > -K_0 + \Delta$ ); 3)  $p = 0, \sigma = 1$  ( $J_0 > K_0 - \Delta$ ); 4)  $p = 0, \sigma = -1$  ( $J_0 > K_0 + \Delta$ ). Для наглядности области действительности всех четырех решений уравнений (1.40) на рис. 1 изображены в плоскости феноменологических параметров теории ( $J_0, K_0$ ) при  $\Delta > 0$ . Последние два решения уравнений состояния модели Мицу и соответствуют интересному для нас типу антиферромагнитных фаз. Условия термодинамической устойчивости фаз 1—4 при  $T=0$  ( $J_0 > |K_0|$ ) сильно ограничивают возможные вариации феноменологических параметров, определяющих энергию взаимодействия. Феноменологические параметры модели  $K_0$  и  $J_0$  можно определить независимо (например, по температуре перехода и аномалии теплоемкости кристалла). Если для конкретного кристалла получим, что температурные аномалии приводят к значениям  $K_0 > J_0$ , то, для того чтобы описать переход, модель необходимо усложнить<sup>5</sup>. Любое усложнение,

<sup>5</sup> Если стать на формальную точку зрения, то это утверждение не выглядит обоснованным. Действительно, в любой модели, в которой изменение вариационных параметров ограничено по величине (в данном случае

например учет взаимодействий с другими подсистемами, не только увеличивает число феноменологических параметров модели, но и усложняет и увеличивает число уравнений состояния. Даже без усложнения модели трансцендентные уравнения состояния (1.36) и (1.39) не позволяют найти аналитическое решение многих важных вопросов, это существенно снижает ценность теории и затрудняет ее сравнение с экспериментом. Сложная аналитическая структура уравнений состояния непосредственно связана с неоправданной математической точностью описания модели. Такая точность логически не согласуется с тем большим количеством предположений, которые были сделаны при выборе самой модели, и вполне оправданно упростить структуру уравнений состояния, например, путем аппроксимации неравновесного потенциала полиномом, степень которого задается заранее. Такую аппроксимацию можно произвести разными способами, например можно установить связь коэффициентов аппроксимирующего полинома с феноменологическими параметрами модели методом наименьших квадратов. Конечно, при таком подходе возникают вопросы о степени полинома, точности аппроксимации, выборе интервала, в котором эту аппроксимацию следует производить. Эти вопросы частично будут еще обсуждаться в этой главе, но полное решение они получат в феноменологической теории (см. гл. 3 и 5). Здесь же обратим внимание только еще на один факт, который отражает особенности вычисления статистической суммы методом самосогласованного поля. В качестве неравновесного потенциала выше выбиралась неравновесная энергия Гельмгольца  $F(\eta_i, T, V) = E - TS$  ( $E$  — внутренняя энергия,  $S$  — энтропия системы), так как ее вычисление через статистическую сумму наиболее просто. Однако в методе вычисления статистической суммы фактически выделяется и фиксируется в качестве внешнего параметра самосогласованное поле, поэтому правильно было бы рассматривать свободную энергию Гиббса  $\Phi(H_{ee}, T, V) = F[\eta(H_{ee}), T, V] + \eta H_{ee}$ . Самосогласованное поле, по определению, пропорционально  $\eta$  (в модели Изинга  $H_{ee} = 2J\eta$ ), и поэтому уравнение состояния (1.28), полученное при минимизации  $F$ , и уравнение состояния, полученное при минимизации  $\Phi$ :

$$\beta J \eta = \ln \frac{1 + 2\eta}{1 - 2\eta}, \quad (1.41)$$

полностью эквивалентны. Если же аппроксимировать эти уравнения полиномами от  $\eta$ , например рядом Тейлора при малых  $\eta$  в (1.41) или малых  $\beta J \eta$  в (1.28), то уравнения будут иметь разный вид. В частности, коэффициенты полинома, соответствующего (1.41) при высоких степенях  $\eta$ , не будут зависеть от температуры. Конечно, обратный ряд, соответствующий (1.28), совпадает с пря-

$|p| \leq 1, |\sigma| \leq 1$ , свободная энергия всегда имеет минимум хотя бы на границе области своего определения. Определенные такими минимумами равновесные значения параметров порядка физически малоподчеркны.

мым рядом для (1.41), и наоборот, однако неоднозначность в определении аппроксимирующего полинома остается. Поэтому, имея в виду, что кроме метода самосогласованного поля есть и другие способы получения неравновесного потенциала, следует аппроксимировать полиномом уравнение состояния, а аппроксимирующий неравновесный потенциал получать интегрированием этого уравнения.

**1.3.4. Пример аппроксимации неравновесного потенциала полиномом для модели изоструктурного перехода.** В рассмотренных выше моделях энергия взаимодействия инвариантна относительно некоторого переобозначения (преобразования) координат, характеризующих модель, а упорядоченное состояние этой инвариантностью не обладает. Так, в модели Кюри—Вейса (1.15) или Изинга (1.24) возможна замена  $+\mu_i$  на  $-\mu_i$  без изменения вида энергии. Самосогласованное поле в упорядоченном состоянии выделяет один из знаков, делая его энергетически более выгодным. Говорят, что переходы, описываемые такими моделями, происходят с потерей симметрии. Вывес уже упоминалось, что в природе существуют такие переходы, при которых изменения симметрии не происходит. Простейший вариант перехода без потери симметрии — это переход первого рода в поле, имеющем симметрию параметра порядка. В этом пункте будет разобрана аналогичная модель перехода, изоструктурного по самой постановке задачи. Фактически будет описан переход в модели Изинга, упорядоченной внутренним полем. Внешнее поле направлено противоположно внутреннему полю. Модификация модели Изинга состоит в учете параметра восприимчивости, которая считается зависящей от состояния иона (модель Штресслера—Киттеля). Однако ниже дана другая физическая интерпретация модели.

*Модель изоструктурного перехода.* Рассмотрим цепочку соприкасающихся атомов с диаметром  $a_0$ , которые находятся под внешним давлением  $\sigma$ . Упругость каждого атома характеризуется при малых деформациях  $x < x_0$  константой  $k_1$ , при больших деформациях  $x > x_0$  константой  $k_2$ , причем  $k_2 < k_1$ . Физически изменение упругости можно связать, например, с перестройкой электронной оболочки атомов. Такая перестройка в ионах редкоземельных элементов происходит при вполне достижимых давлениях. Энергия цепочки  $E$  как функция деформации  $x$  имеет вид

$$\frac{E}{N} = \varepsilon = (1 - \rho) \frac{k_1 x_1^2}{2} + \rho \left( \frac{k_2 x_2^2}{2} + \frac{k_1 - k_2}{2} x_0^2 \right). \quad (1.42)$$

Здесь  $\rho = N_2/N$  — плотность сильно деформированных атомов. Полную деформацию цепочки можно записать в виде:

$$l - l_0 \equiv l - N a_0 \equiv N y = N [(1 - \rho) x_1 + \rho x_2],$$

где  $y$  — средняя по цепочке деформация атома. Очевидно, что переход между жесткой и мягкой фазой происходит без потери симметрии. Этим переход подобен переходу жидкость—пар, но

не может обладать критической точкой, так как атомы с разной упругостью — это качественно разные атомы и модель не оставляет возможности для непрерывного перехода между ними. Поэтому на  $p-T$ -диаграмме области с разной упругостью цепочки должны быть разделены. В модели (1.42) взаимодействие между атомами осуществляется благодаря заданию длины цепочки и не ослабевает с расстоянием. Если температура  $T=0$ , то уравнения состояния модели (1.42) имеют вид

$$\begin{aligned}\partial \mathcal{L} / \partial x_1 &= (1 - \rho)(k_1 x_1 - \sigma) = 0, \quad \partial \mathcal{L} / \partial x_2 = \rho(k_2 x_2 - \sigma) = 0, \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \rho} &= -\frac{k_1 x_1^2}{2} + \frac{k_2 x_2^2}{2} + \frac{k_1 - k_2}{2} x_0^2 - \sigma(x_2 - x_1) = 0, \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} &= (1 - \rho)x_1 + \rho x_2 - y = 0,\end{aligned}\tag{1.43}$$

где  $\mathcal{L} = \varepsilon - \lambda [y - (1 - \rho)x_1 + \rho x_2]$ . Система (1.43) описывает три возможных состояния:

1) жесткая цепочка

$$\rho = 0, \quad \sigma = k_1 x_1, \quad \varepsilon = \sigma^2 / 2k_1; \tag{1.44}$$

2) мягкая цепочка

$$\rho = 1, \quad \sigma = k_2 x_2, \quad \varepsilon = \frac{\sigma^2}{2k_2} + \frac{k_1 - k_2}{2} x_0^2; \tag{1.45}$$

3) промежуточное состояние

$$\begin{aligned}\sigma = \sigma_0 &= \sqrt{k_1 k_2} x_0, \quad \rho = \frac{\sqrt{\mu} (y - x_0 \sqrt{\mu})}{x_0 (1 - \mu)}, \quad \mu = \frac{k_2}{k_1} (< 1), \\ x_1 &= \frac{\sigma}{k_1}, \quad x_2 = \frac{\sigma}{k_2}.\end{aligned}\tag{1.46}$$

Условия устойчивости приводят к тому, что жесткая цепочка устойчива до тех пор, пока деформация  $y < \sqrt{\mu} x_0$  ( $\sigma < \sigma_0$ ), мягкая — устойчива при  $y \geq x_0 / \sqrt{\mu}$  ( $\sigma > \sigma_0$ ), а при  $\sqrt{\mu} x_0 \leq y \leq x_0 / \sqrt{\mu}$ ,  $\sigma = \sigma_0$  существует промежуточное состояние. Зависимость  $\sigma(y)$  при  $T=0$  изображена на рис. 2. Это типичная зависимость для перехода первого рода [52, 53]. Величина средней деформации атома в модели и служит тем неравновесным параметром, который характеризует состояние системы, и его можно рассматривать как параметр порядка. Роль неравновесного потенциала модели при нулевой температуре играет  $\varepsilon(y)$ . Аппроксимируем уравнение состояния полиномом третьей степени

$$\sigma = \alpha y + \beta y^2 + \gamma y^3, \tag{1.47}$$

тогда неравновесный потенциал

$$E_y = \frac{\alpha}{2} y^2 + \frac{\beta}{3} y^3 + \frac{\gamma}{4} y^4. \tag{1.48}$$

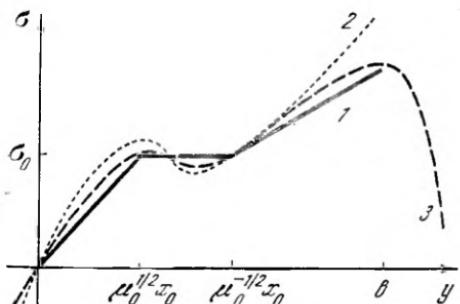


Рис. 2. Зависимость деформации атомов цепочки от давления и два варианта этой зависимости в случае теории с аппроксимирующим полиномиальным неравновесным потенциалом

1 — точное решение при  $T=0$ ,  
2 — аппроксимация потенциалом четвертой степени, 3 — пятой степени

С помощью метода наименьших квадратов получим выражение коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  полиномиального неравновесного потенциала (1.48) через феноменологические параметры модели  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $x_0$ . Для этого ограничим область изменения деформации атома размером  $x_0 \ll b \ll a_0$ . Тогда

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\sqrt{k_1 k_2}}{\mu} \left( \frac{x_0}{b} \right)^3 \left[ 2 \cdot 5^2 (1 - \mu^2) - 3 \cdot 5^2 \frac{x_0}{b} \frac{1 - \mu^3}{\sqrt{\mu}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3^2 \cdot 7}{2} \frac{x_0^2}{b^2} \frac{1 - \mu^4}{\mu} \right] + k_2, \\ \beta &= \frac{\sqrt{k_1 k_2}}{\mu} \left( \frac{x_0}{b} \right)^3 \left[ -2 \cdot 3 \cdot 5^2 (1 - \mu^2) + 2^4 \cdot 3 \cdot 5 \frac{x_0}{b} \frac{1 - \mu^3}{\sqrt{\mu}} - \right. \\ &\quad \left. - 3 \cdot 5 \cdot 7 \frac{x_0^2}{b^2} \frac{1 - \mu^4}{\mu} \right], \\ \gamma &= \frac{\sqrt{k_1 k_2}}{\mu} \left( \frac{x_0}{b} \right)^3 \left[ 3 \cdot 5 \cdot 7 (1 - \mu^2) - 5^2 \cdot 7 \frac{x_0}{b} \frac{1 - \mu^3}{\sqrt{\mu}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3^2 \cdot 5 \cdot 7}{2^2} \frac{x_0^2}{b^2} \frac{1 - \mu^4}{\mu} \right]. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Можно аналогично найти коэффициенты модели более высокой степени, чем (1.48). Например:

$$\sigma = \alpha y + \beta y^2 + \gamma y^3 + \xi y^4. \quad (1.50)$$

Считая  $b$  достаточно большим, приведем только самую низкую степень по  $b^{-1}$  в зависимости коэффициентов разложения (1.49) от феноменологических параметров модели (1.42):

$$\begin{aligned} \alpha &= k_2 + 2^3 \cdot 5^2 \sqrt{k_1 k_2} \frac{x_0^3}{b^3} \frac{1 - \mu^2}{\mu}, \quad \beta = -2 \cdot 3 \cdot 5^2 \cdot 7 \sqrt{k_1 k_2} \frac{x_0^3}{b^4} \frac{1 - \mu^3}{\mu}, \\ \gamma &= 2^4 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \sqrt{k_1 k_2} \frac{x_0^3}{b^5} \frac{1 - \mu^2}{\mu}, \quad \xi = -2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \sqrt{k_1 k_2} \frac{x_0^3}{b^6} \frac{1 - \mu^3}{\mu}. \end{aligned} \quad (1.51)$$

Из (1.51) следует, что модель (1.42) нельзя аппроксимировать неравновесным потенциалом четвертой степени, так как полиномиальная модель (1.50) неустойчива относительно достаточно

больших значений  $y$ . Это показывает, что модель, которую аппроксимируют полиномиальным неравновесным потенциалом, накладывает определенные ограничения на возможную степень полинома.

**1.3.5. Особые точки на фазовой диаграмме.** Рассмотрим описанную в предыдущем пункте цепочку атомов при конечных температурах как  $T-\sigma-\xi$ -систему. Это означает, что на термостате заданы температура  $T$ , давление  $\sigma$  и химический потенциал  $\xi$ . В таком состоянии могут флюктуировать энергия, объем и полное число частиц системы. Рассмотрим ансамбль, состоящий из экземпляров макроскопически одной и той же системы. Наиболее вероятное состояние реальной системы, в котором она проводит подавляющую часть времени, следует отождествлять с чаще всего встречающимся экземпляром в ансамбле. Таким образом, необходимо исследовать на максимум выражение для вероятности распределения экземпляров ансамбля

$$W(E, N, y) = \frac{\exp \{-\beta (E - \sigma Ny - \xi N)\}}{Y}. \quad (1.52)$$

Нормирующий множитель

$$Y = \int \sum_i \exp \beta (\xi N + \sigma Ny - E_i) g(E, N, y) dy$$

равен единице (асимптотически при  $N \rightarrow \infty$ ), и наиболее вероятное состояние системы определяется минимумом выражения  $\mathcal{L} = E - \sigma Ny - \xi N \equiv -\partial \ln Y / \partial \beta$ . Предположим, что в цепочке есть только два сорта частиц с деформацией  $x_1 = \bar{x}_1$  и  $x_2 = \bar{x}_2$ , которые реализуются, если минимума достигает некоторый неравновесный потенциал:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_y &= E(\bar{x}_1, \bar{x}_2) - \sigma \bar{y} N - \xi N \equiv \\ &\equiv \frac{\int_0^{\bar{x}_1} (\omega_1 - \xi_1) e^{-\beta(\omega_1 - \xi_1)} dx_1 + \int_{\bar{x}_1}^{\infty} (\omega_2 - \xi_2) e^{-\beta(\omega_2 - \xi_2)} dx_2}{\int_0^{\bar{x}_1} e^{-\beta(\omega_1 - \xi_1)} dx_1 + \int_{\bar{x}_1}^{\infty} e^{-\beta(\omega_2 - \xi_2)} dx_2}. \end{aligned} \quad (1.53)$$

В (1.53)  $\omega_1 = \varepsilon_1 - \sigma \bar{x}_1$ ,  $\omega_2 = \varepsilon_2 - \sigma \bar{x}_2$  — средние энталпии твердого и мягкого атомов. Предположим, что все входящие в (1.53) интегралы имеют одинаково острый максимум, и приближенно заменим их средним значением подынтегральной функции, умноженной на интервал интегрирования, в котором функция распределения существенно отлична от нуля. Величину интервала возьмем одинаковой. Это приближение вполне эквивалентно первому порядку в методе Кирквуда. Тогда

$$\mathcal{L}_y \approx (1 - R)(\bar{\omega}_1 - \xi_1) + R(\bar{\omega}_2 - \xi_2), \quad (1.54)$$

где

$$R^{-1} = 1 + \exp \{-\beta [(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2) - (\xi_1 - \xi_2)]\}. \quad (1.55)$$

Плотность мягких атомов в цепочке  $\rho = -\partial \mathcal{L}_y / d\xi_2$ . Уравнения состояния, соответствующие (1.54), с учетом того, что в состоянии термодинамического равновесия  $\xi_1 = \xi_2$ , принимают вид

$$\begin{aligned} (1-R)(k_1 x_1 - \sigma)[1 + \beta(\omega_2 - \omega_1)R] &= 0, \\ R(k_2 x_2 - \sigma)[1 - \beta(\omega_2 - \omega_1)(1-R)] &= 0. \end{aligned} \quad (1.56)$$

Решая (1.56), получаем, что модель (1.54), как и модель (1.42), при нулевой температуре допускает три состояния системы. Для первого состояния (цепочка жестких атомов)

$$\sigma = k_1 x_1; \quad \omega_1 = -\sigma^2/2k_1; \quad \omega_2 - \omega_1 \equiv \alpha/\beta. \quad (1.57)$$

Уравнение самосогласования  $e^{-z} + 1 = z$  имеет одно решение  $z_0 = \alpha \approx 1,278 \dots$ , которое определяет  $R = (\alpha - 1)/\alpha$ . Состояние (1.57) устойчиво относительно образования мягких атомов только при достаточно малых давлениях

$$\sigma^2 < k_1 k_2 x_0^2 - \frac{2\alpha k_2}{\beta(1-\mu)}, \quad (1.58)$$

при которых становится действительным формально определенное по (1.56) и (1.57)  $x_2$ . При достаточно больших давлениях

$$\sigma^2 > k_1 k_2 x_0^2 + \frac{2\alpha k_2}{\beta(1-\mu)} \quad (1.59)$$

становится устойчивым состояние цепочки, в которой все атомы мягкие:

$$\sigma = k_2 x_2, \quad \omega_2 = -\frac{\sigma}{2k_2} + \frac{k_1 - k_2}{2} x_0^2, \quad \omega_2 - \omega_1 = \alpha/\beta, \quad (1.60)$$

причем  $R = 1/\alpha$ . Промежуточное состояние в модели (1.54) выглядит как отдельная фаза, в которой

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{\sigma}{k_1}; \quad x_2 = \frac{\sigma}{k_2}; \quad \omega_1 = \frac{-\sigma^2}{2k_1}; \\ \omega_2 &= -\frac{\sigma^2}{2k_2} + \frac{k_1 - k_2}{2} x_0^2; \\ R^{-1} &= 1 + \exp\left\{-\beta \frac{k_1 - k_2}{2} \left(\frac{\sigma^2}{k_1 k_2} - x_0^2\right)\right\} \equiv (1 + f)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Условия устойчивости этой фазы

$$\begin{aligned} 1 + (1 + f)^{-1} \ln f &> 0, \quad 1 - (1 + f)^{-1} f^{-1} \ln f > 0, \\ k_2 x_0 &< \sigma < k_1 x_0. \end{aligned} \quad (1.62)$$

Система неравенств (1.62) с учетом (1.61) приводит к следующим выводам. При низких температурах  $\beta > \beta_1 \equiv \frac{2}{k_1 x_0^2} \frac{\alpha}{1 - \mu^2}$  промежуточное состояние осуществляется, если

$$k_1 k_2 x_0^2 - \frac{2\alpha k_2}{\beta(1-\mu)} < \sigma^2 < k_1 k_2 x_0^2 + \frac{2\alpha k_2}{\beta(1-\mu)}.$$

В области температур  $\beta_2 = \mu \beta_1 < \beta < \beta_1$  жесткие и мягкие атомы сосуществуют, если

$$k_2^2 x_0^2 < \sigma^2 < k_1 k_2 x_0^2 + \frac{2\alpha k_2}{\beta(1-\mu)}.$$

При высоких температурах  $\beta < \beta_2$  область сосуществования промежуточной фазы ограничена полосой давления  $k_2^2 x_0^2 < \sigma^2 < k_1^2 x_0^2$ . Для наглядности на рис. 3 приведена фазовая  $\sigma-T$ -диаграмма, соответствующая модели (1.54). Очевидно, что наличие на фазовой диаграмме областей изменения внешних параметров, для которых нет устойчивых решений системы уравнений состояния модели (1.54), есть следствие неполноты модели. Многие модели оказываются в этом смысле неполны (см., например, рис. 1). Как дополнить модели в случае, если условия на термостате выходят за пределы, внутри которых есть устойчивые решения уравнений состояния, — это отдельный вопрос. Однако важно отметить, что и в той области изменения внешних условий, где модель, казалось бы, вполне работоспособна, возникает ряд вопросов к полученным в рамках модели результатам. Так, при низких температурах ( $\beta > \beta_1$ ) модель (1.54), судя по фазовой диаграмме, предсказывает наличие двух линий переходов второго рода.

Действительно, скачок сжимаемости, теплового расширения и теплоемкости при переходе из фазы I в фазу II

$$\Delta \frac{\partial y}{\partial \sigma} \Big|_{I-II} = \frac{\alpha-1}{\alpha} \beta \frac{(k_1 - k_2)^2}{k_1 k_2} \left[ x_0^2 - \frac{2\alpha}{\beta(k_1 - k_2)} \right],$$

$$\Delta \frac{\partial y}{\partial T} \Big|_{I-II} = (k_1 - k_2) \beta (\alpha - 1) \left[ x_0^2 - \frac{2\alpha}{\beta(k_1 - k_2)} \right],$$

$$\Delta \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_{I-II} = \beta \alpha (\alpha - 1)$$

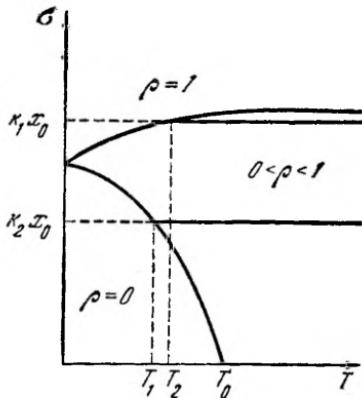


Рис. 3. Фазовая  $\sigma-T$ -диаграмма для модели (1.54) изоструктурных переходов в цепочке атомов

(1.54), есть следствие неполноты модели. Многие модели оказываются в этом смысле неполны (см., например, рис. 1). Как дополнить модели в случае, если условия на термостате выходят за пределы, внутри которых есть устойчивые решения уравнений состояния, — это отдельный вопрос. Однако важно отметить, что и в той области изменения внешних условий, где модель, казалось бы, вполне работоспособна, возникает ряд вопросов к полученным в рамках модели результатам. Так, при низких температурах ( $\beta > \beta_1$ ) модель (1.54), судя по фазовой диаграмме, предсказывает наличие двух линий переходов второго рода.

Действительно, скачок сжимаемости, теплового расширения и теплоемкости при переходе из фазы I в фазу II

$$\Delta \frac{\partial y}{\partial \sigma} \Big|_{I-II} = \frac{\alpha-1}{\alpha} \beta \frac{(k_1 - k_2)^2}{k_1 k_2} \left[ x_0^2 - \frac{2\alpha}{\beta(k_1 - k_2)} \right],$$

$$\Delta \frac{\partial y}{\partial T} \Big|_{I-II} = (k_1 - k_2) \beta (\alpha - 1) \left[ x_0^2 - \frac{2\alpha}{\beta(k_1 - k_2)} \right],$$

$$\Delta \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_{I-II} = \beta \alpha (\alpha - 1)$$

вдоль линии границы удовлетворяет соотношениям Эренфеста. Аналогично можно показать, что линия границы фаз II и III тоже линия переходов второго рода. При  $T=0$  обе эти линии сходятся в особой точке перехода первого рода. Конечно, вывод о двух переходах второго рода в рассматриваемой цепочке основан на приближенном вычислении статистической суммы. Однако остается общий вопрос: могут ли быть в природе особые точки перехода первого рода на пересечении двух линий переходов второго рода? С первого взгляда запретов на такие особые точки нет. Однако, как будет показано в гл. 5, этот результат тоже связан с неполнотой модели (1.54).

**1.3.6. Общие замечания.** Рассмотренные в этом разделе модели нельзя назвать микроскопическими в полном смысле этого слова. Молекулярная структура моделей была задана: фиксированы расположения структурных единиц, выделена обобщенная критическая координата, задана константа взаимодействия и число состояний. Предметом теории было построение статистической термодинамики моделей. На этом этапе и возникают основные для дальнейшего изложения понятия: неравновесный термодинамический потенциал и параметр порядка.

Нереалистичная из-за бесконечного радиуса взаимодействия модель Кюри—Вейса позволила показать, что есть физические модели, которые приводят к фазовому переходу. Одномерная модель Изинга с ограниченным радиусом взаимодействия (выше рассмотрен самый простой случай взаимодействия только ближайших соседей) не описывает фазовый переход [52, 53]. Однако, если пренебречь корреляцией флуктуаций, как это сделано при переходе от (1.29) к (1.30), то неравновесный потенциал модели Изинга (1.31) совпадает с неравновесным потенциалом модели Кюри—Вейса (1.23). Сам по себе этот математический прием — введение самосогласованного поля для подсчета статистической суммы — нагляден и является хорошим приближением в случае трехмерных моделей и большого радиуса взаимодействия. Он широко применяется и будет использован в дальнейшем в этой главе. Тем не менее для описания одномерной системы это хорошее в других случаях математическое приближение приводит к неверному ответу. Этот факт показывает, что в перечень предположений, которые приняты при построении модели конкретного перехода, необходимо включить и те математические упрощения, которые приняты при расчетах. Поскольку наша цель построение феноменологической теории, то этим и объясняется принятное в 1.3.3 определение модели: модель — это неравновесный потенциал, с помощью которого вычисляются термодинамические свойства, а не физическая картина, положенная в основу модели.

Логика построения моделей привела к необходимости аппроксимировать вычисленные уравнения состояния конечными полиномами. Выше все расчеты неравновесных потенциалов проведены в приближении самосогласованного поля. Учет корреляционных поправок в свободную энергию усложняет вид неравновесного потенциала и, следовательно, приводит к изменению зависимости коэффициентов аппроксимирующего полинома от феноменологических параметров, описывающих микроскопические взаимодействия. Кроме того, в одни и те же коэффициенты аппроксимирующего потенциала аддитивный вклад вносят разные по физической сути взаимодействия. Поэтому вполне уместна следующая постановка задачи.

Пусть задан неравновесный потенциал в виде полинома от компонент параметра порядка. Коэффициенты этого полинома определим исходя из эксперимента так, чтобы известные термодинамические характеристики вещества (его обобщенные восприим-

чивости) описывались наилучшим образом. Требуется установить, какой вклад в каждый коэффициент потенциала вносят разные механизмы: нелинейные взаимодействия внутри подсистемы, взаимодействия с другими степенями свободы, корреляция флуктуаций и т. д. При этом, конечно, предполагается, что есть метод выбора вида полиномов, исключающий противоречие теории и эксперимента, и метод независимого определения микроскопических характеристик взаимодействия. Метод определения вида аппроксимирующего потенциала без решения модельной задачи дают соображения симметрии. Строгое рассмотрение будет проведено в гл. 3, но некоторые иллюстрации этого метода даны в следующих двух разделах.

Подчеркнем два существенных факта. Во-первых, чтобы описать некоторый тип порядка, необходимо заложить его возможность при формулировке задачи, как это было сделано в модели Мицуи. Из дальнейшего будет видно, что это общее свойство всех феноменологических теорий, как микро-, так и макроскопических: в последних параметр порядка задается именно этим — своей симметрией. Во-вторых, при обсуждении модели Киттеля был продемонстрирован другой общий факт — для получения качественно новых выводов из модели необходимо введение дополнительных феноменологических параметров. Причем разные механизмы могут привести к качественно одинаковым эффектам.

Ниже часто будет употребляться термин *домен*, поясним его на примере. В модели (1.39) два типа упорядоченных состояний с  $P=+1$  и  $P=-1$  оказались эквивалентными. Они с равной вероятностью существуют в области  $k_0 > \Delta$ ,  $J_0 > K_0$  на рис. 1, где порядок, соответствующий  $\sigma = \pm 1$  ( $\Delta > 0$ ), термодинамически неустойчив (метастабилен). На рис. 1 состояние с  $\sigma = -1$  из-за поля  $\Delta$  не имеет области устойчивости относительно малых флуктуаций. Говорят, что состояния с  $P=+1$  и  $P=-1$  — это домены одной фазы, а домены, соответствующие  $\sigma = +1$  и  $\sigma = -1$ , в поле, описываемом  $\Delta$ , стали разными фазами. Попутно заметим, что периодическое поле  $\Delta$  можно реально осуществить только внутренними структурами, составляющими кристалл, которые в модели (1.39) предполагаются жестко фиксированными и не зависящими от состояния рассматриваемой подсистемы.

#### 1.4. Соображения симметрии при описании модельных систем

Даже в рамках предположения об изолированности подсистемы, испытывающей переход, обычно при расчетах свойств пренебрегают тем, что кинетическая энергия, амплитуда колебания атомов и т. д. зависят от состояния подсистемы. К чему может привести учет зависимости, например, амплитуды колебаний от состояния системы, проще всего проиллюстрировать на модели Зиннера.

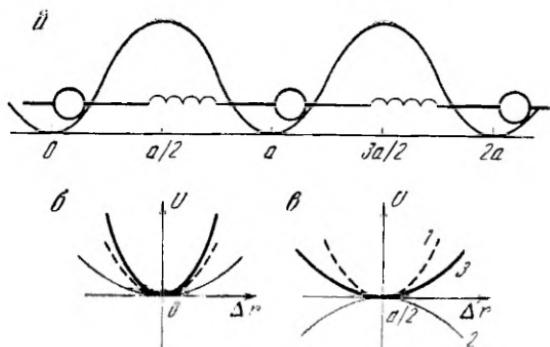


Рис. 4. Иллюстрация возможной устойчивости фаз, соответствующих максимуму потенциальной энергии, но минимуму свободной энергии  
 1 — потенциал сил, создаваемых пружинами, 2 — периодический потенциал, 3 — суммарный потенциал

Рассмотрим цепочку атомов, связанных упругими пружинами и находящихся в поле синусоидального потенциала. Предположим, что равновесное расстояние между атомами в цепочке, обусловленное действием пружин, будет совпадать с периодом внешнего поля (рис. 4, a). Сравним свободную энергию двух состояний системы: 1) атомы расположены на вершинах потенциала и 2) во впадинах. Внутренняя энергия системы, конечно, будет ниже во втором случае. Однако если атомы находятся на вершинах потенциала, то амплитуда тепловых колебаний возрастает: суммарный потенциал менее крут (ср. рис. 4, б и в), и, следовательно, меньше эффективная масса в зонной картине или больше статистический вес в приближении двух состояний (узких зон). Это означает, что средний объем, занимаемый системой, и как следствие этого энтропия в первом случае будут больше. Следовательно, в цепочке одинаковых атомов, взаимодействующих с относительно большой интенсивностью  $J$  и находящихся в слабом поле внешней подсистемы, можно представить два последовательных упорядочения. При более высоких температурах атомы упорядочиваются на вершинах потенциала в состоянии с большей энтропией (возникает период), а при более низких температурах скатываются изосимметрично в минимумы внешнего потенциала. Из приведенного примера видно, что учет даже гладкого взаимодействия с внешней подсистемой может существенно менять характер упорядочения в системе.

Этот же пример показывает, что если выделить подсистему, в которой изучается упорядочение, то зависимость свободной энергии от состояния, а следовательно, и неравновесного потенциала от параметра порядка может оказаться довольно сложной, даже если учесть только определяющие факторы самой подсистемы.

В моделях в зависимости от постановки задачи пренебрегают некоторыми взаимодействиями внутри выделенной подсистемы и делают ряд допущений при вычислении статистической суммы. Поэтому одна из центральных задач феноменологической теории состоит в том, чтобы дать общий метод, позволяющий указать, какие из полученных в результате модельного расчета выводов верны всегда, а какие являются следствием модельных упроще-

ний и приближений. Такие методы существуют. Некоторые из них хорошо известны и применяются давно, например метод построения симметрических координат из координат выделенной подсистемы. Другие (например, метод выделения целого рационального базиса инвариантов, построенных из координат подсистемы) вошли в арсенал физики сравнительно недавно. Такие методы иногда называют методами качественного анализа, и они основаны на так называемых соображениях симметрии, которые полностью аналогичны методам и соображениям теории размерности. По теории симметрии имеется ряд прекрасных монографий [53—56]. Предполагается, что читатель хотя бы поверхностно знаком с содержанием соответствующих глав в курсе Ландау и Лифшица. В этом разделе, для того чтобы результаты феноменологической теории можно было легче сопоставлять с модельными представлениями, приведем несколько простых иллюстраций того, как соображения симметрии применяются к модельным расчетам.

#### 1.4.1. Упорядочение бинарного сплава в цепочке атомов.

Пусть бинарная смесь химического состава  $AB$  упорядочивается в линейной цепочке так, что при полном порядке соседние узлы заняты разными атомами. Если внутренняя координата при  $\mu = +\frac{1}{2}$  будет характеризовать то, что узел занят атомом  $A$ , при  $\mu = -\frac{1}{2}$  атомом  $B$ , то рассматриваемый порядок в цепочке называется «антиферро» с удвоением периода (см. модель Мицуи). Естественными координатами, характеризующими состояние порядка в модели, является среднее отклонение вероятности того, что атом  $A$  (или  $B$ ) занимает тот или иной узел, от значения, определяемого концентрацией. Сформулированная выше задача феноменологической теории в данном примере сводится к решению вопроса: как неравновесный термодинамический потенциал может зависеть от вероятностей нахождения атомов  $A$  и  $B$  в разных узлах?

Пронумеруем узлы цепочки цифрами 1 и 2 и обозначим вероятность того, что атом  $A$  занимает узел 1,  $\alpha_1$ , узел 2 —  $\alpha_2$ . Аналогично введем вероятности  $\beta_1$  и  $\beta_2$  для атома  $B$ . Запишем зависимость неравновесного потенциала от четырех вероятностей в виде матрицы (можно и в виде строки, в которой строго зафиксировано расположение аргументов). Обозначим эту функцию  $\Psi$ , сохранив обозначение  $F_L$  для зависимости неравновесного потенциала от параметра порядка:

$$\Psi(\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2) = \Psi \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 \end{pmatrix}. \quad (1.63)$$

Заметим, что номера узлов выбирались произвольно, поэтому неравновесный потенциал не должен измениться, если атомы  $B$  займут при полном порядке позиции, которые были произвольно пронумерованы 1, а узлы, пронумерованные 2, при этом будут заняты атомами  $A$ . Этот факт легко усмотреть на рис. 5, и связан он с тем, что два вида распределения атомов в упорядоченной

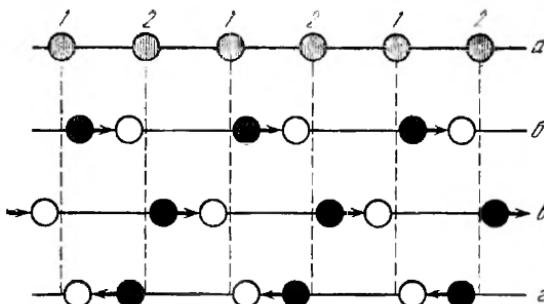


Рис. 5. Изменение структуры линейной цепочки при упорядочении бинарного состава

цепочке могут быть получены друг из друга простым сдвигом в пространстве на период цепочки, от чего энергия бесконечной цепочки никак не должна измениться. Следовательно,

$$\Psi \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 \end{pmatrix} \equiv \Psi \begin{pmatrix} \beta_2 & \alpha_2 \\ \beta_1 & \alpha_1 \end{pmatrix}. \quad (1.64)$$

Равенство (1.64) верно при любых потенциалах взаимодействия, а вид зависимости от аргументов определяется потенциалом межатомных взаимодействий. Следовательно, из (1.64) можно заключить, что  $\alpha_1 = \beta_2$ ,  $\beta_1 = \alpha_2$ .

Если, кроме того, учесть, что любая позиция всегда занята каким-либо атомом, т. е.  $\alpha_1 + \beta_1 = \lambda = 1$ , и рассмотреть  $\eta = \beta_1 - \alpha_1$ , то зависимость (1.63) можно записать в более простом виде

$$\Psi \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \\ \beta_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} = \Psi \begin{pmatrix} \alpha_1 & 1 - \alpha_1 \\ 1 - \alpha_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} = \Psi \begin{pmatrix} \frac{\lambda - \eta}{2} & \frac{\lambda + \eta}{2} \\ \frac{\lambda + \eta}{2} & \frac{\lambda - \eta}{2} \end{pmatrix} = F_L(\eta). \quad (1.65)$$

На рис. 5, чтобы подчеркнуть, что период упорядоченной фазы удваивается, узлы нарисованы смещенными. Таким образом, если неупорядоченная цепочка была инвариантной относительно всех смещений на  $na$ , где  $n$  — целое число, а  $a$  — период решетки, то в результате упорядочения цепочки половина элементов группы трансляций исчезает. Однако среди элементов симметрии, оставляющих цепочку инвариантной, были еще и операции отражения пространства в каждом узле цепочки и посредине между узлами. В упорядоченном состоянии, как видно из рисунка, эти операции отражения отсутствуют. Чтобы отметить этот факт, на рис. 5 приведены стрелки, направленные от  $A$  к  $B$ . Полученный в (1.64) результат — это на данном этапе максимальная информация о системе, которую можно получить из соображений симметрии. В этом примере, как в моделях Кюри—Вейса и Изинга, неравновесный потенциал зависит от одного параметра порядка  $\eta$ , и соображения симметрии позволили установить, что из четырех первоначально введенных в рассмотрение величин только одна

независима. Чтобы выявить связь с изученными моделями, предположим, что существует только парное взаимодействие между атомами  $A$  и  $B$ . Тогда энергия узла 1 состоит из двух частей: из энергии атома  $A$  в поле соседних узлов, умноженной на  $\alpha_1$ , и энергии атома  $B$  в поле соседних узлов, умноженной на вероятность заполнения первого узла атомами  $B$ . Сами поля, действующие на узел, тоже зависят от вероятности заполнения узлов. Аналогично определяется энергия узла 2. Таким образом:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 = & \alpha_1 [V_{12}(AA)\alpha_2 + V_{12}(AB)\beta_2 + V_{21}(AA)\alpha_2 + V_{21}(BA)\beta_2] + \\ & + \beta_1 [V_{12}(BA)\alpha_2 + V_{12}(BB)\beta_2 + V_{21}(AB)\alpha_2 + V_{21}(BB)\beta_2],\end{aligned}\quad (1.66)$$

$$\begin{aligned}\epsilon_2 = & \alpha_2 [V_{21}(AA)\alpha_1 + V_{21}(AB)\beta_1 + V_{12}(AA)\alpha_1 + V_{12}(BA)\beta_1] + \\ & + \beta_2 [V_{21}(BA)\alpha_1 + V_{21}(BB)\beta_1 + V_{12}(AB)\alpha_1 + V_{12}(BB)\beta_1].\end{aligned}$$

Здесь  $V_{\alpha\beta}(AB)$  — энергия атома  $\alpha$  на узле  $A$  в поле атома  $\beta$  на узле  $B$  и т. д. В записи учтено, что эффективная парная энергия взаимодействия узлов изменяется в упорядоченном состоянии за счет смещения атомов из положения равновесия и, вообще говоря, зависит от направления. Энергия цепочки с учетом полученных результатов и введенных обозначений принимает вид

$$\begin{aligned}E = & \frac{N}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) = N \{ \alpha_1^2 [V_{12}(AB) + V_{21}(BA)] + \\ & + \beta_1^2 [V_{12}(BA) + V_{21}(AB)] + \alpha_1\beta_1 [V_{12}(AA) + \\ & + V_{21}(AA) + V_{12}(BB) + V_{21}(BB)] \} = \\ = & \frac{N}{4} \left\{ \lambda^2 \left[ \sum_{i, k=1}^2 \sum_{\mu, \nu} V_{ik}(\mu\nu) \right] + \eta^2 J \right\},\end{aligned}\quad (1.67)$$

где

$J = V_{12}(AB) + V_{21}(AB) + V_{12}(BA) + V_{21}(BA) = V_{12}(AA) =$   
 $= V_{21}(AA) = V_{12}(BB) = V_{21}(BB)$ . Аналогия приближенной энергии разбираемой модели (1.67) с энергией в модели Изинга в приближении самосогласованного поля очевидна.

**1.4.2. Упорядочение тройного сплава в цепочке.** Разобранный выше пример упорядочения самый простой, описываемый одним параметром порядка. Это самый неблагодарный объект для применения соображений симметрии, так как те же самые результаты легко получить, если просто учесть, что в узле 1 всегда есть атом  $A$  или  $B$ , т. е.  $\alpha_1 + \beta_1 = 1$ , и сумма вероятностей для атома  $A$  ( $B$ ) окажется в узлах 1 и 2 тоже всегда равна единице:  $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ ,  $\beta_1 + \beta_2 = 1$  [57]. Поэтому рассмотрим несколько более сложную, но вполне наглядную задачу. Пусть атомы сплава химического состава  $ABC$  упорядочиваются на узлах линейной цепочки так, что в полностью упорядоченном состоянии атомы распределены по закону  $ABC\ ABC\ ABC\ \dots$  Аналогично предыдущему, пронумеруем узлы решетки цифрами 1, 2, 3, 1, 2, 3, 1, 2, 3  $\dots$  и обо-

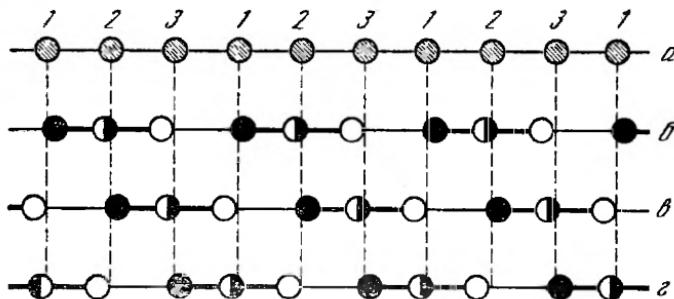


Рис. 6. Изменение структуры линейной цепочки при упорядочении тройного состава

значим вероятности того, что атом  $A$  займет позицию 1, 2, 3,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ , аналогично для  $B$   $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  и для  $C$   $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ . Очевидно, что неравновесный потенциал системы должен быть одним и тем же для трех вариантов упорядочения: 1. Атомы  $A$  занимают узлы 1,  $B$ —2,  $C$ —3; 2. Атомы  $A$  занимают узлы 2,  $B$ —3,  $C$ —1; 3. Атомы  $A$  занимают узлы 3,  $B$ —1,  $C$ —2 (см. рис. 6). Аналитически это записывается в виде равенства

$$\Psi \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix} = \Psi \begin{pmatrix} \beta_2 & \gamma_2 & \alpha_2 \\ \beta_3 & \gamma_3 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} = \Psi \begin{pmatrix} \gamma_3 & \alpha_3 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \alpha_1 & \beta_1 \\ \gamma_2 & \alpha_2 & \beta_2 \end{pmatrix}. \quad (1.68)$$

При иллюстрации этого равенства на рис. 6 подчеркнуто, что заполненные позиции в упорядоченной фазе, вообще говоря, смешиваются, их положения перестают быть эквивалентными. Это приводит к тому, что неравновесный потенциал системы, упорядоченной по закону  $ACB$   $ACB$  (т. е. по закону  $ABC$ , но справа налево), по крайней мере во внешнем поле других подсистем не будет совпадать с неравновесным потенциалом цепочки, упорядоченной по закону  $ABC$   $ABC$   $ABC$ . . .<sup>6</sup> Из (1.68), поскольку это равенство справедливо для любого потенциала межатомного взаимодействия, следует

$$\alpha_1 = \beta_2 = \gamma_3, \quad \beta_1 = \gamma_2 = \alpha_3, \quad \gamma_1 = \alpha_2 = \beta_3. \quad (1.69)$$

Введем обозначения

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1) \equiv \lambda; \quad \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha_1 - \beta_1 - \gamma_1) \equiv \eta_1; \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_1 - \gamma_1) \equiv \eta_2,$$

<sup>6</sup> Для получения необходимого результата, как будет показано в гл. 2, более последовательно рассмотреть не внешнее поле, а упорядочение шести атомов по закону  $ABCDEF$  и учесть все допускаемые симметрией перестановки номеров атомов, в том числе и полученные отражением пространства. Однако в этом примере строгостью рассуждений пожертвовано ради наглядности. Строгие рассуждения после прочтения гл. 2 читатель легко проведет сам.

тогда

$$\alpha_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} \eta_1, \quad \beta_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{3}} - \frac{\eta_1}{\sqrt{6}} + \frac{\eta_2}{\sqrt{2}}, \quad \gamma_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{3}} - \frac{\eta_1}{\sqrt{6}} - \frac{\eta_2}{\sqrt{2}},$$

$$\Psi \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \eta_1 & \alpha_1 & \beta_1 \\ \beta_1 & \eta_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} = F_L(\lambda, \eta_1, \eta_2). \quad (1.70)$$

В этом примере из девяти введенных в рассмотрение вероятностей только две оказались независимыми; их линейные симметрические комбинации, т. е. компоненты параметра порядка, обозначены  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Для рассмотренных переходов упорядочения по типу замещения  $\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1 = \lambda = 1$  и зависимость от  $\lambda$  в (1.70) оставлена только для пояснения некоторых дальнейших рассуждений. Если, как это иногда делается в статистической теории сплавов, не учитывать соображений симметрии и для выделения независимых вероятностей  $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$  пользоваться только соотношениями типа  $\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1 = 1, \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_2 = 1, \alpha_3 + \beta_3 + \gamma_3 = 1, \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1, \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 1, \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = 1$ , то результат оказывается слабее, чем (1.70). Действительно, из шести приведенных равенств одно зависимое, так как сумма первых трех равна сумме трех последних, и создается впечатление, что четыре вероятности независимы. Сделаем еще одно замечание относительно зависимости неравновесного потенциала Ландау от  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Переход от упорядочения типа 1 к упорядочению типа 2 можно рассматривать как простую перенумерацию узлов и все рассуждения начинать, предполагая, что первая нумерация узлов соответствует второму типу упорядочения. Тогда введенные симметрические координаты (1.70) изменятся; это изменение можно получить формально изменением номеров позиций в определении  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , и, таким образом, получить новые симметрические координаты  $\eta'_1$  и  $\eta'_2$ :

$$\eta'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_2 - \gamma_2) = -\frac{1}{2} \eta_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_2, \quad (1.71)$$

$$\eta'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_2 - \beta_2 - \gamma_2) = \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_1 - \frac{1}{2} \eta_2.$$

Аналогичные рассуждения можно провести, выбирая в качестве первого типа упорядочения типа 3 (рис. 6). В этом случае получаем

$$\eta''_1 = -\frac{1}{2} \eta_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_2, \quad \eta''_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \eta_1 - \frac{1}{2} \eta_2. \quad (1.72)$$

Следовательно, неравновесный потенциал можно записать в виде

$$F_L \equiv \frac{1}{3} \left[ F_L(\eta_1, \eta_2) + F_L \left( -\frac{1}{2} \eta_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_2, \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_1 - \frac{1}{2} \eta_2 \right) + \right. \\ \left. + F_L \left( -\frac{1}{2} \eta_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_2, -\frac{\sqrt{3}}{2} \eta_1 - \frac{1}{2} \eta_2 \right) \right]. \quad (1.73)$$

Преобразованиям (1.71) и (1.72) можно дать интересную интерпретацию. Рассмотрим плоскость  $\epsilon_2$  и введем на ней декартову систему координат, на осях которой будем откладывать значения  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Тогда преобразования (1.71) и (1.72) можно рассматривать как преобразования координат точки на плоскости при повороте системы координат на  $2\pi/3$  и  $4\pi/3$  соответственно. Такие вращения образуют группу  $C_3$  [56]. Следовательно, запись (1.73) — это усреднение функции  $F_L$ , определенной на плоскости  $\epsilon_2$  по группе вращений  $C_3$  [58]. Усредненная по группе  $C_3$  функция может зависеть только от комбинаций  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , которые инвариантны относительно этой группы. Это и есть та дополнительная информация о виде зависимости  $F_L(\eta_1, \eta_2)$ , которую позволяют получить соображения симметрии. В общем случае это значительная информация. Способы ее конкретизации в феноменологической теории изложены в соответствующих главах, в этой же главе ниже будет проиллюстрировано только то, как такая зависимость от инвариантов возникает при вычислении статистической суммы простых моделей.

## 1.5. Простейшие трехмерные модели, илюстрация применения некоторых методов феноменологической теории к расчетам моделей

В предыдущих разделах рассмотрены одномерные модели. Они цепны не только наглядностью, но и тем, что допускают точное аналитическое решение некоторых задач. При обсуждении одномерных моделей применение метода самосогласованного поля (или эквивалентных ему в первом приближении методов квазихимического [57], ограниченного следа, неопределенных множителей Лагранжа, Горского—Брэгга—Вильямса и т. д. [51]) нужно только для иллюстрации одного из простейших методов вычисления неравновесного потенциала из модельных соображений. Во всех трехмерных моделях применение метода самосогласованного поля (по крайней мере, в качестве первого приближения) — это вынужденный шаг [50, 59]. Поэтому в этом разделе будем вычислять статистическую сумму в приближении самосогласованного поля без оговорок. Мы не будем обсуждать никаких уточнений этого метода расчета, так как наша основная задача — наглядное выделение тех понятий, которые применяются в следующих главах, и лишь во вторую очередь нас интересует иллюстрация и сравнение некоторых результатов.

**1.5.1. Модель Мезона—Маттиса.** Пусть в кубическом кристалле, имеющем примитивную решетку, один из атомов находится в центре примитивного кубика, на которые можно мысленно разделить кристалл. Пусть для центрального атома при отсутствии взаимодействия между примитивными кубиками существует шесть эквивалентных положений: два при отклонении атома на одинаковые расстояния вправо и влево от центра вдоль оси  $X$ , два —

вдоль оси  $Y$ , два — вдоль оси  $Z$  (рис. 7). Будем считать, что эти шесть положений центрального атома и есть внутренняя координата, характеризующая состояние примитивного кубика. Выделим среди всех взаимодействий только взаимодействия между центральными атомами, считая все остальные неподвижными и не играющими никакой роли. Предположим, что смещающийся атом заряжен. Тогда его смещение из центра создает дипольный момент. До тех пор пока температура настолько высока, что, несмотря на взаимодействие с соседями, центральный ион в среднем по времени равновероятно находится в каждом из шести возможных равновесных положений, кубик в среднем по времени не обладает дипольным моментом. Тем не менее в каждый фиксированный момент времени кубик обладает дипольным моментом  $\mu$ . Будем предполагать, что именно дипольные взаимодействия между центральными ионами ответственны за фазовый переход. То, что симметрия взаимодействий дипольная, позволяет сказать, что два смещенных во взаимно перпендикулярных направлениях центральных иона не взаимодействуют. Такая модель впервые была предложена Мезоном и Маттисом [60, 61]. В ней энергию взаимодействия можно записать в следующем виде:

$$E = - \sum_{i,k}^3 \sum_{\alpha=1}^3 u_{ik} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k. \quad (1.74)$$

Здесь  $i, k$  — номера ячеек или центральных ионов (штрих при знаке суммы означает, что  $i \neq k$ ),  $\alpha = 1(x)$ ,  $2(y)$  или  $3(z)$  (пусть  $|\mu| = 1$ ),  $u_{ik}$  — энергия взаимодействия, зависящая только от расстояния между ионами. Таким образом,  $\sum_{ik} u_{ik} = Nu_0$ , где  $N$  — число частиц, а  $u_0$  — фурье-компонента  $u_{ik}$ , характеризуемая волновым числом  $k=0$ . Как и при обсуждении модели Изинга, рассмотрим  $\eta_{\alpha} = \langle \mu_{\alpha}^i \rangle$ . Отличие от модели Изинга в том, что параметр порядка в данном случае имеет три компоненты:  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ . В приближении самосогласованного поля

$$Z_N = \sum_{\{\mu_{\alpha}\}} \exp(-\beta) \left[ Nu_0 \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}^2 - 2u_0 \sum_{i\alpha} \mu_{\alpha}^i \eta_{\alpha} \right]. \quad (1.75)$$

Ясно, что в (1.75) можно последовательно выделить вклад каждой ячейки и получить  $Z_N = (Z_1)^N$ , где

$$Z_1 = \exp \left( -\beta u_0 \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}^2 \right) (\cosh 2\beta u_0 \eta_1 + \cosh 2\beta u_0 \eta_2 + \cosh 2\beta u_0 \eta_3). \quad (1.76)$$

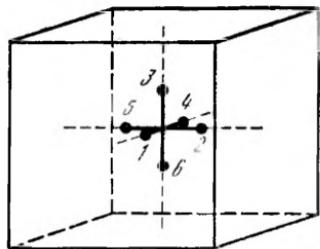


Рис. 7. Модель Мезона—Маттиса

Из (1.76) следует, что усреднение по эквивалентным положениям внутренней координаты в статистической сумме одного примитивного кубика и есть усреднение по кубической группе преобразований функции  $\exp(-\beta u_0 \eta_i)$ , где  $\eta_i$  пропорциональна средней проекции вектора  $\mu$  на ось  $x$ . Именно это усреднение приводит к тому, что потенциал Ландау зависит только от инвариантов группы симметрии кристалла. Потенциал Ландау в принятом приближении для данной модели имеет вид

$$F_L = \frac{N}{\beta} \left\{ \beta u_0 \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}^2 - \ln [2(\operatorname{ch} 2\beta u_0 \eta_1 + \operatorname{ch} 2\beta u_0 \eta_2 + \operatorname{ch} 2\beta u_0 \eta_3)] \right\}. \quad (1.77)$$

Из (1.77) получаем, что систему уравнений состояния можно записать в виде

$$\eta_{\alpha} = \frac{\operatorname{sh}(2\beta u_0 \eta_{\alpha})}{\sum_{\gamma=1}^3 \operatorname{ch}(2\beta u_0 \eta_{\gamma})}. \quad (1.78)$$

Среди решений (1.78) есть, конечно, и тривиальное, описывающее высокосимметричную фазу  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$ . Однако это состояние устойчиво относительно малых флуктуаций  $\eta_{\alpha}$  только при высоких температурах  $2\beta u_0 \leq 3$ . Действительно, рассмотрим малое отклонение  $\eta$  от  $\eta_0 = 0$ . Тогда приращение неравновесного потенциала в первом приближении квадратично по  $\Delta \eta = \eta - \eta_0$ :

$$\Delta F = F(\eta) - F(\eta_0) = \sum_{\alpha} F_{,\eta_{\alpha} \eta_{\alpha}} (\Delta \eta_{\alpha})^2, \quad (1.79)$$

где дифференцирование по некоторому аргументу обозначено индексом после запятой. Это приращение положительно при любых  $\Delta \eta_{\alpha}$  до тех пор, пока

$$F_{,\eta_{\alpha} \eta_{\alpha}} \equiv 2u_0 N \left( 1 - \frac{2}{3} \beta u_0 \right) \geq 0. \quad (1.80)$$

Поиск нетривиальных решений нелинейных (а в данном случае трансцендентных) уравнений состояния — задача довольно сложная и не всегда разрешимая. Однако в данном случае, хотя уравнения не решаются аналитически, решения можно по крайней мере классифицировать по симметрии с помощью соображений, основанных на следующей очевидной аналогии. Решения уравнений состояния  $\eta_0$  можно рассматривать как векторы, определенным образом направленные относительно элементов симметрии мысленно выделенного кубика. Ясно, что расположение вектора в кубике можно осуществить шестью различными по симметрии способами. Три положения соответствуют тому, что вектор направлен вдоль осей четвертого, третьего и второго порядка. В этих случаях вектор остается инвариантным относительно вращений вокруг этих осей и отражений в плоскостях, проходящих через эти оси. Два положения вектора с отличной от предыдущих случаев симметрией соответствуют тому, что вектор либо произвольно направлен

в любой из плоскостей, проходящих через оси четвертого и третьего порядка, либо лежит в одной из плоскостей, проходящих через оси второго и четвертого порядка. В этих последних случаях вектор инвариантен только относительно отражений в соответствующей плоскости. Еще одно положение в кубике, отличное от перечисленных пяти по симметрии, занимает вектор произвольного направления, не обладающий никакой симметрией. Запись статистической суммы в виде (1.76) можно интерпретировать так: имеется вектор  $\eta$ , а в скобках записано усреднение функции  $\exp(-\beta u_0 \eta_i)$  по всем операциям симметрии, входящим в полную группу симметрии куба  $O_h$ . Следовательно, можно попытаться решения системы (1.78) классифицировать по симметрии в соответствии с разными положениями вектора в кубике. Действительно, уравнения (1.78) допускают решения трех типов симметрии из шести перечисленных выше:

$$\eta_2 = \eta_3 = 0, \quad \eta_1 \equiv \eta = \operatorname{sh}(2\beta u_0 \eta) [2 + \operatorname{ch}(2\beta u_0 \eta)]^{-1}, \quad (1.81)$$

$$\eta_3 = 0, \quad \eta_2 \equiv \eta_1 \equiv \eta = \operatorname{sh}(2\beta u_0 \eta) [1 + 2 \operatorname{ch}(2\beta u_0 \eta)]^{-1}, \quad (1.82)$$

$$\eta_3 \equiv \eta_2 \equiv \eta_1 \equiv \eta = \frac{1}{3} \operatorname{th}(2\beta u_0 \eta). \quad (1.83)$$

Решения других типов симметрии не удовлетворяют системе (1.78). Легко показать, что каждое из трех уравнений (1.81)–(1.83) допускает только два (нетривиальных) решения, причем оба решения имеют разные знаки, но равны по величине. Других решений нет, поскольку правые части (1.81)–(1.83) представляют собой функции  $\eta$  без перегибов. Рассмотрим устойчивость двух решений симметрии  $(\eta_1 0 0)$ :  $F_{\eta_i \eta_k} \equiv 0$  при  $i \neq k$ :

$$\begin{aligned} F_{\eta_2 \eta_2} &= F_{\eta_3 \eta_3} = 2u_0 [1 - 2\beta u_0 (2 + \operatorname{ch}(2\beta u_0 \eta_1))^{-1}], \\ F_{\eta_1 \eta_1} &= 2u_0 [1 - 2\beta u_0 (1 + 2 \operatorname{ch}(2\beta u_0 \eta_1)) (2 + \operatorname{ch}(2\beta u_0 \eta_1))^{-2}]. \end{aligned} \quad (1.84)$$

Поскольку из (1.84) следует, что  $F_{\eta_2 \eta_2} \geq F_{\eta_1 \eta_1}$ , то область устойчивости фазы, соответствующей этим решениям, задается положительной определенностью  $F_{\eta_i \eta_k}$ , и, следовательно, если

$$\operatorname{ch}(2\beta u_0 \eta_1) \geq 2(\beta u_0 - 1) + \sqrt{2\beta u_0 (2\beta u_0 - 3)}, \quad (1.85)$$

то фаза устойчива. Это условие, как легко можно видеть, выполняется при низких температурах  $2\beta u_0 > 3$ , при которых фаза (1.81) устойчива относительно малых однородных флуктуаций параметра порядка. Решение (1.81) при низких температурах ( $2\beta u_0 \geq 3$ ) монотонно растет начиная с  $\eta_1 = 0$ .

Для решения  $(\eta_1 \eta_1 0)$  условия устойчивости имеют более сложный вид, так как группа симметрии, относительно которой решение инвариантно, имеет низкий порядок (см. гл. 3). Однако простой анализ показывает, что и в этом случае условие, определяющее устойчивость фазы, только одно, так как  $F_{\eta_2 \eta_3} \geq F_{\eta_1 \eta_3} = F_{\eta_2 \eta_1}$ . Поэтому область, в которой фаза  $(\eta_1 \eta_1 0)$  устойчива относительно

малых однородных флуктуаций  $\eta$ , определяется условием  $F_{,\eta_1\eta_1}F_{,\eta_2\eta_2} - F_{,\eta_1\eta_2}^2 \geq 0$ , сводящимся к неравенству

$$[2(\beta u_0 - 1)]^{-1} \geq \text{ch}(2\beta u_0 \eta). \quad (1.86)$$

Так как  $\text{ch} \alpha \geq 1$ , неравенство (1.86) может выполняться только в той области температур, где стабильна и существует лишь фаза, описываемая тривиальным решением ( $2\beta u_0 \leq 3$ ).

Фаза, которая по симметрии соответствует решению (1.83), тоже в принципе могла бы быть устойчива только в области, где уравнение состояния (1.83) не имеет действительных решений. Отсутствие такой фазы в модели обусловлено наличием гетерофазных флуктуаций, устойчивость относительно которых в данном случае ( $F_{,\eta_1\eta_1} = F_{,\eta_2\eta_2} = F_{,\eta_3\eta_3} \geq 0$ ) определяется соотношением

$$F_{,\eta_1\eta_1} - F_{,\eta_2\eta_2} \equiv 2u_0 \left(1 - \frac{2}{3} \beta u_0\right) \geq 0. \quad (1.87)$$

Заметим, что если рассматривать только те однородные флуктуации  $\eta$ , которые сохраняют симметрию фазы, т. е. гомофазные, то относительно этих флуктуаций фаза (1.83) устойчива при малых  $\eta_1^2$  (меньших  $1/9$ ).

Приведенное описание модели на первом этапе интересно для нас только тем, что оно показывает, как симметрия помогает классифицировать решения нелинейных уравнений состояния, и позволяет проследить, за счет каких флуктуаций нарушается устойчивость фазы. Для иллюстрации той дополнительной информации, которую, как отмечено в разд. 1.4, дают соображения симметрии, приведем несколько первых членов бесконечного ряда разложения неравновесного потенциала по компонентам параметра порядка:

$$F_L = \frac{N}{\beta} \left\{ -\ln 6 + \left[ \beta u_0 - \frac{2}{3} (\beta u_0)^2 \right] J_1 - \frac{(2\beta u_0)^4}{3 \cdot 4!} J_2 + \frac{(2\beta u_0)^4}{72} J_1^2 - \right. \\ \left. - \frac{(2\beta u_0)^6}{3 \cdot 6!} J_3 - \frac{(2\beta u_0)^6}{3 \cdot 6^3} J_1^3 + \frac{(2\beta u_0)^6}{18 \cdot 4!} J_1 J_2 + \dots \right\}, \quad (1.88)$$

где

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad J_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4, \quad J_3 = \eta_1^6 + \eta_2^6 + \eta_3^6.$$

Из этого разложения видно, что  $F_L$  действительно представляется целой функцией инвариантных относительно кубической группы комбинаций компонент вектора  $\eta$ . Если ограничиться конечным числом членов ряда (1.88), то  $F_L$  — целая рациональная функция некоторого малого числа (в данном случае трех) базисных инвариантов (более подробно см. гл. 3). Вид записи  $F_L [J_i, (\eta_\beta)]$  (1.88) делает совершенно очевидным, что никакие другие нетривиальные решения уравнений состояния, кроме  $(\eta_0 0)$ , не отвечают минимуму  $F_L$ . Этот результат, конечно, связан с приближением, принятым при вычислении  $F_L$ , но он допускает интересную ин-

терпретацию. При нулевой температуре энтропия системы должна обратиться в нуль. Для достижения этого выделенная подсистема должна перейти в состояние, в котором занят только один из разных минимумов. Это состояние и соответствует устойчивому относительно флуктуаций решению системы уравнений состояния (1.81). Другие решения реализуются при равновероятном занятии двух или трех минимумов. Заметим, что, какие из минимумов следует считать разными, определяется только видом взаимодействия между элементами подсистемы. В частности, в следующем разделе будет в этой же модели рассмотрен случай квадрупольного взаимодействия, при котором минимумы в направлении  $\pm x$  соответствуют одному состоянию, т. е. всегда заполняются с одинаковой вероятностью.

**1.5.2. Модель Мезона—Маттиса с квадрупольным взаимодействием.** Чтобы оценить роль разных факторов в формировании вида неравновесного потенциала, обсудим менее тривиальный пример, в котором симметрические координаты представляют собой более сложные линейные функции компонент среднего значения внутренней координаты. Чтобы оставаться в рамках простых моделей, лишь слегка модернизируем модель Мезона—Маттиса, предположив, что смещенные из центра атомы не заряжены и внутренние координаты взаимодействуют как квадруполи. В этом случае два примитивных кубика с центральными атомами, смещеными во взаимно перпендикулярных направлениях, тоже взаимодействуют между собой, однако взаимодействие не зависит от направления смещения:

$$E = - \sum_{i,k} \sum_{a=1}^3 \left[ u(i-k) \mu_a^i \mu_a^k + \sum_{\gamma=1}^3 v(i-k) \mu_a^i \mu_{\gamma}^k \right]. \quad (1.89)$$

В приближении самосогласованного поля статистическая сумма для  $N$  частиц, как и в предыдущих примерах, может быть представлена в виде

$$Z_N = Z_1 Z_{N-1} = \exp \left[ -\beta \left( u_0 \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}^2 + v_0 \sum_{\alpha \gamma} \eta_{\alpha} \eta_{\gamma} \right) \right] \times \\ \times \{ \exp [2\beta [u_0 \eta_1 + v_0 (\eta_2 + \eta_3)]] + \exp [2\beta [u_0 \eta_2 + v_0 (\eta_1 + \eta_3)]] + \\ + \exp [2\beta [u_0 \eta_3 + v_0 (\eta_1 + \eta_2)]] \} Z_{N-1}, \quad (1.90)$$

и, следовательно, неравновесный потенциал в этом приближении

$$F = \frac{N}{\beta} \left\{ \beta \left[ u_0 \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}^2 + v_0 \sum_{\alpha \gamma} \eta_{\alpha} \eta_{\gamma} \right] - \ln Z_1 \right\}. \quad (1.91)$$

В дальнейшем индекс 0 у феноменологических параметров, характеризующих микроскопические взаимодействия, опускаем. Если воспользоваться приведенным видом неравновесного потенциала и записать уравнения состояния для  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$ , то применить соображения симметрии будет трудно. Например, попытка по аналогии с предыдущей задачей найти решения вида  $(\eta_1 0 0)$

приводит к неудаче, потому что для определения одной величины  $\eta_1$  возникают два несовместных уравнения. Если рассмотреть разложение неравновесного потенциала (1.91) по компонентам  $\eta_\alpha$ , считая температуру достаточной высокой, то создается впечатление, что между коэффициентами ряда существует довольно сложная зависимость и можно выбрать два параметра  $u$  и  $v$  так, чтобы заранее заданные несколько коэффициентов имели любые относительные величины. Действительно, приведем несколько первых членов разложения:

$$\begin{aligned}
 -\ln Z_1 \approx & -\frac{1}{3}(u+2v) \sum_\alpha \eta_\alpha + \frac{1}{6} \left\{ \left[ u^2 + 2v^2 - \frac{1}{3}(u+2v)^2 \right] \sum_\alpha \eta_\alpha^2 + \right. \\
 & + \left[ 2v(v+2u) - \frac{2}{3}(u+2v)^2 \right] \sum'_{\alpha\gamma} \eta_\alpha \eta_\gamma - \\
 & - \frac{\beta^2}{18} \left\{ \left[ (u^3 + 2v^3) + \frac{2}{9}(u+2v)^3 - (u+2v)(u^2 - 2v^2) \right] \times \right. \\
 & \times \sum_\alpha \eta_\alpha^3 + \left[ 3v(u^2 + uv + v^2) + \frac{2}{3}(u+2v)^3 - \right. \\
 & - (u+2v)(u^2 + 2v^2) \left. \sum'_{\alpha\gamma} \eta_\alpha^2 \eta_\gamma + [18uv^2 + 6(u+2v)^3 - \right. \\
 & \left. - 6v(u+2v)(v+2u)] \eta_1 \eta_2 \eta_3 \right\} + \dots \quad (1.92)
 \end{aligned}$$

Однако из (1.90) и (1.91) видно, что неравновесный потенциал есть функция  $\eta_\alpha$ , усредненная по группе перестановок индексов  $\alpha=1\div 3$ . Эта группа изоморфна точечной группе  $C_{3v}$ , описание которой приведено ниже, и по аналогии с п. 1.4.2 можно утверждать, что и задача определения симметрии решений, и задача определения зависимости параметра порядка от внешних условий (температуры) должны стать более простыми, если перейти к новым переменным

$$\begin{aligned}
 \lambda &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3); \quad x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 - \eta_2); \\
 y &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\eta_3 - \eta_1 - \eta_2). \quad (1.93)
 \end{aligned}$$

Действительно, в переменных (1.93) разложение логарифма одночастичной статистической суммы (1.92) принимает вид

$$\begin{aligned}
 -\ln Z_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(u+2v)\lambda - \frac{1}{6}\beta(u+v)^2 J_1 - \\
 &- \frac{\beta^2}{8\sqrt{6}}(u-v)^3 J_2 - \frac{\beta^3}{144}(u-v)^4 J_1^2 + \dots, \quad (1.94)
 \end{aligned}$$

где  $J_1 = x^2 + y^2$ ,  $J_2 = y^3 - 3x^2y$ . Если переписать полный модельный неравновесный потенциал (1.91), то он также принимает простой вид

$$\begin{aligned}
F_L = & \frac{N}{\beta} \left\{ \frac{\sqrt{3} a \beta}{2 \sqrt{2}} (x^2 + y^2) + (u + 2v) \lambda^2 - \frac{1}{\sqrt{3}} (u + 2v) \lambda \right\} - \\
& - \frac{N}{\beta} \ln \left\{ \exp(\beta a y) + \exp \left[ \beta a \left( -\frac{1}{2} y + \frac{\sqrt{3}}{2} x \right) \right] + \right. \\
& \left. + \exp \left[ \beta a \left( -\frac{1}{2} y - \frac{\sqrt{3}}{2} x \right) \right] \right\}. \tag{1.95}
\end{aligned}$$

В (1.95) введено обозначение  $a = 2\sqrt{2/3} (u - v)$ . Представим себе на плоскости  $\varepsilon_2$  декартову систему координат, на осях которой отложены  $x$  и  $y$ . Рассмотрим группу  $C_{3v}$ , состоящую из шести элементов. Одного тождественного, двух поворотов относительно начала координат:  $C_3$  на  $2\pi/3$  и  $C_3^2$  на  $4\pi/3$ , и трех отражений в эквивалентных (благодаря поворотам) плоскостях: одной, проходящей через ось  $y$  ( $\sigma_v$ ) и двух других, полученных из первой поворотом на  $\pm 120^\circ$  ( $\sigma_v$  и  $\sigma_v''$ ). Из записи неравновесного потенциала в форме (1.95) видно, что под знаком логарифма стоит усредненная по группе  $C_{3v}$  функция  $\exp(\beta a y)$ , определенная на плоскости  $\varepsilon_2$ . Система уравнений состояния в координатах (1.93) приобретает более простой вид, чем в  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ :

$$\begin{aligned}
F_{,x} = & N \frac{a \sqrt{3}}{2} \left[ \sqrt{2} x \frac{2 \exp \left( -\frac{3}{2} a y \right) \operatorname{sh} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a \beta x \right)}{2 \exp \left( -\frac{\beta a y}{2} \right) \operatorname{ch} \left( \frac{a \beta \sqrt{3}}{2} x \right) + \exp(\beta a y)} \right] = 0, \\
F_{,y} = & N a \sqrt{\frac{3}{2}} \times \\
& \times \left[ y - \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\exp(\beta a y) - \exp \left( -\frac{\beta a y}{2} \right) \operatorname{ch} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a \beta x \right)}{2 \exp \left( -\frac{\beta a y}{2} \right) \operatorname{ch} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a \beta x \right) + \exp(\beta a y)} \right] = 0, \tag{1.96} \\
F_{,\lambda} = & N (u + 2v) \left( 2\lambda - \frac{2}{\sqrt{3}} \right) = 0.
\end{aligned}$$

По аналогии с предыдущим можно теперь классифицировать решения системы (1.96) по симметрии положений вектора в плоскости  $\varepsilon_2$ , на которой выделены элементы описанной выше группы преобразований  $C_{3v}$ . Существуют всего два разных положения вектора: вектор, инвариантный относительно отражений в плоскости  $\sigma_v$ , и произвольно направленный вектор. Из этого следует, что решения системы уравнений состояния вида  $x=0, y=0$  и  $x=y/\sqrt{3} \neq 0$  эквивалентны (описывают разные домены одной фазы). Действительно, в обоих случаях возникает одно и то же уравнение состояния для определения величины  $y$ :

$$y = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\exp(\beta a y) - \exp \left( -\frac{1}{2} \beta a y \right)}{2 \exp \left( -\frac{1}{2} \beta a y \right) + \exp(\beta a y)} \equiv \psi(\beta a y). \tag{1.97}$$

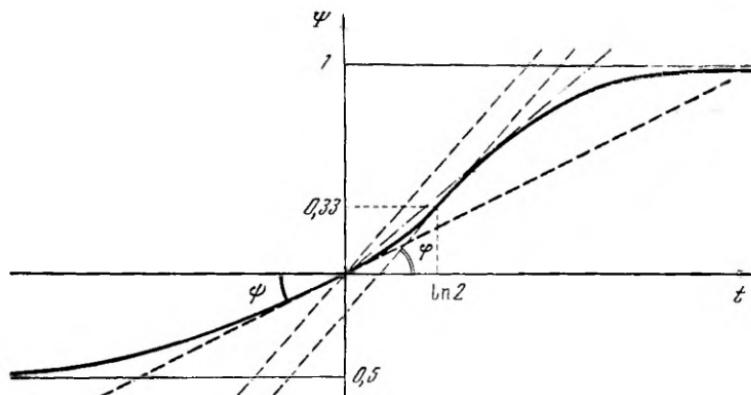


Рис. 8. Геометрическое исследование уравнения состояния (1. 97)

Условия устойчивости для этих решений имеют одинаковый вид, и равны потенциалы (1.85). Однако два противоположных направления вектора на  $\varepsilon_2$  не эквивалентны. Это означает, что уравнение (1.97) должно иметь два разных по величине неэквивалентных решения, соответствующих положительным и отрицательным  $y$ . Действительно, если в трансцендентном уравнении (1.97) перейти к новой переменной  $t = \beta a y$ , то левая часть этого уравнения описывает семейство прямых, наклон которых к оси  $t$  уменьшается с ростом  $\beta$ . Правая часть не зависит от  $\beta$  и является сложной функцией  $\psi(t)$ , которая проходит через ноль при  $t=0$ , стремится асимптотически к  $+\sqrt{2/3}$  при  $t \rightarrow +\infty$  и к  $-1/2\sqrt{2/3}$  при  $t \rightarrow -\infty$ . При  $t=2/3 \ln 2$  эта кривая имеет точку перегиба  $\psi(2/3 \ln 2) = 1/4\sqrt{2/3}$ . Тангенс угла наклона касательной к функции  $\psi(t)$  в нуле равен  $(6)^{-1/2}$ . Касательная в точке перегиба параллельна прямой из семейства  $t/\beta a$  при  $\beta a = 4(2/3)^{1/2}$ . При больших значениях  $\beta$  всегда есть прямая семейства, которая параллельна двум касательным к  $\psi(t)$ , причем начиная с  $\beta a \geq 3(2/3)^{1/2}$  одна из выделенных таким образом точек касания соответствует отрицательным  $t$  (и, следовательно,  $y$ ) (рис. 8). Решение (1.97)  $y(\beta a) \neq 0$ , которое возникает первым при понижении температуры, появляется в интервале температур  $8/3 < \sqrt{2/3} \beta a < 3$ , причем  $y > 0$ .

Исследуем устойчивость решений уравнения (1.97). Действуя последовательно, необходимо было бы получить решение (1.97) в аналитическом виде и подставить во вторые производные неравновесного потенциала. Однако поскольку аналитическое решение (1.97) неизвестно, то в этом примере, как и в предыдущем, укажем лишь, когда в принципе возможно, чтобы матрица вторых производных была положительно определенной. В фазе, соответствующей (1.97), это условие распадается на два:  $F_{yy} > 0$  и  $F_{xx} > 0$ . Первое условие выполняется для любых решений, если  $\sqrt{3/2} \beta a \leq \leq 8/3$ , но в этом случае, как говорилось выше, уравнение состояния не имеет нетривиальных решений. Если же температура более низ-

кая, то можно показать, что малые решения уравнения состояния устойчивы быть не могут. Действительно, легко получить зависимость  $y(\beta a)$  на линии  $F_{,yy}=0$  (на границе фазы):

$$y = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1 \pm \sqrt{9 - 8\sqrt{6}/\beta a}}{4}. \quad (1.98)$$

Само же условие устойчивости  $F_{,yy} \geq 0$  при низких температурах ( $\sqrt{3}/2\beta a \geq 8/3$ ) выполняется только, если

$$e^t \geq e^{t_0} = \frac{-4 + 3\sqrt{\frac{3}{2}\beta a} + \sqrt{3\sqrt{\frac{3}{2}\beta a}(3\sqrt{\frac{3}{2}\beta a} - 8)}}{2} \quad (1.99)$$

и, следовательно,  $y > y_{\min} = (2\sqrt{6})^{-1}$ . Как видно из уравнения состояния,  $y_{\min}$  — это значение  $y$  в точке перегиба. Таким образом, анализ уравнения состояния дал фактически те же результаты, что и анализ условия устойчивости относительно гомофазных флуктуаций. Это связано с тем, что  $F_{,yy}=0$  — дискриминантная кривая уравнения состояния (1.97) при данной симметрии решения. Условие устойчивости относительно гетерофазных флуктуаций  $F_{,xx} \geq 0$  сводится к неравенству

$$e^t + 2 \geq \sqrt{\frac{3}{2}\beta a}, \quad (1.100)$$

и, следовательно, для положительных  $y$  эти условия выполняются всегда при  $\sqrt{3}/2\beta a \leq 3$  или при более низких температурах, если

$$y \geq \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\sqrt{\frac{3}{2}\beta a + 1}}{\sqrt{\frac{3}{2}\beta a + 4}}. \quad (1.101)$$

Анализ условий устойчивости низкосимметричной фазы, соответствующей решению  $x \neq 0, y \neq 0$  ( $x \neq \pm \sqrt{3}y$ ), несколько более громоздок и выходит за рамки тех целей, которые поставлены в этой главе.

**1.5.3. Модель взаимодействующих диполей и квадруполей.** Пусть в модели Мезона—Маттиса внутренние координаты взаимодействуют и как диполи, и как квадруполи одновременно. Энергия такого взаимодействия содержит три параметра (как и выше, будем считать, что взаимодействие парное и учитываются только ближайшие соседи):

$$\begin{aligned} E = & - \sum_{ik}^6 \sum_{\alpha=1}^6 u_{ik} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k - \sum_{ik} v_{ik} (\mu_1^i \mu_4^k + \mu_2^i \mu_5^k + \mu_3^i \mu_6^k) - \\ & - \sum_{ik} S_{ik} (\mu_1^i \mu_2^k + \mu_1^i \mu_5^k + \mu_1^i \mu_3^k + \mu_1^i \mu_6^k + \mu_2^i \mu_3^k + \mu_2^i \mu_6^k + \\ & + \mu_4^i \mu_2^k + \mu_4^i \mu_5^k + \mu_4^i \mu_6^k + \mu_5^i \mu_3^k + \mu_5^i \mu_6^k). \end{aligned} \quad (1.102)$$

Легко видеть, что, если вместо  $\mu_a^i$  рассмотреть  $x_1 = \mu_1 - \mu_4$ ,  $x_2 = \mu_2 - \mu_5$ ,  $x_3 = \mu_3 - \mu_6$ ,  $\sigma_1 = \mu_1 + \mu_4$ ,  $\sigma_2 = \mu_2 + \mu_5$ ,  $\sigma_3 = \mu_3 + \mu_6$ , то энергия примет вид, аналогичный сумме энергий модели с дипольным взаимодействием и модели с квадрупольным взаимодействием:

$$E = - \sum_{ik} (u_{ik} + v_{ik}) \sum_{a=1}^3 x_a^i x_a^k - \sum_{ik} (u_{ik} - v_{ik}) \sum_{a=1}^3 \sigma_a^i \sigma_a^k - \sum_k' S_{ik} \sigma_a^i \sigma_b^k. \quad (1.103)$$

Из (1.103) видно, что как бы возникли две подсистемы: векторная и псевдовекторная (описываемая симметричным тензором второго ранга). Иначе говоря, рассматриваемая модель описывает упорядочение с двумя параметрами порядка. Если  $\langle x_a^i \rangle = \xi_a$ ,  $\langle 2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 \rangle = \eta_1$ ,  $1/\sqrt{2} \langle \sigma_2 - \sigma_3 \rangle = \eta_2$ , то неравновесный потенциал в приближении самосогласованного поля приобретает вид

$$F = - \frac{N}{3} \left\{ (u_0 - v_0 - S_0) (\eta_1^2 + \eta_2^2) + (u_0 + v_0) (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) - \frac{1}{\beta} \ln [\operatorname{ch} \beta (u_0 + v_0) \xi_1 e^{-\beta (u_0 - v_0 - \frac{1}{2} S_0) \eta_2} + \right. \\ \left. + \operatorname{ch} \beta (u_0 + v_0) \xi_2 e^{-\beta (u_0 - v_0 - \frac{1}{2} S_0) \left( -\frac{1}{2} \eta_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_1 \right)} + \right. \\ \left. + \operatorname{ch} \beta (u_0 + v_0) \xi_3 e^{-\beta (u_0 - v_0 - \frac{1}{2} S_0) \left( -\frac{1}{2} \eta_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \eta_1 \right)}] \right\}. \quad (1.104)$$

Из (1.104) следует, что уравнения состояния, допустим для определения  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , существенно зависят от состояния векторной подсистемы.

**1.5.4. Общие замечания.** 1. Из приведенного рассмотрения модели Мезона—Маттиса ясно, что вид симметрических координат существенно определяется не только геометрической картиной, но и симметрией взаимодействий.

2. В первых двух разобранных вариантах модели Мезона—Маттиса возникшая при понижении температуры низкосимметрическая фаза оставалась термодинамически стабильной вплоть до  $T=0$ . Существует общее доказательство того, что в приближении молекулярного поля в теории с одним энергетическим параметром может быть устойчива только одна низкосимметрическая фаза [59]. В то же время в природе переходы со сменой низкосимметрических фаз весьма частое явление. Для описания смены фаз либо нужно ввести в теорию дополнительные феноменологические параметры, либо отказаться от приближения самосогласованного поля. Поставим вопрос, к каким изменениям в неравновесном потенциале модели должны приводить модификации модели, чтобы неравновесный потенциал описывал смену низкосимметрических фаз? Разберем этот вопрос в рамках какой-либо аппроксимации потенциала (1.94) полиномом.

3. Рассмотрим высокотемпературное разложение потенциала (1.94)

$$F_L = N(u-v) \left\{ \left[ 1 - \frac{\sqrt{2}}{3}b \right] J_1 - \frac{b^3}{9\sqrt{3}\beta} J_2 + \frac{b^4}{36\beta} J_1^2 + \right. \\ \left. + \frac{b^5}{36\sqrt{3}\beta} J_1 J_2 + \frac{b^6}{2^6 \cdot 3^3 \cdot 5\beta} J_2^2 - \frac{13b^6}{2^3 \cdot 3^4 \cdot 5\beta} J_1^3 + \dots \right\}, \quad (1.105)$$

где  $b = \sqrt{2}\beta(u-v)$  — единственный энергетический параметр теории.

Из вида (1.102) ясно, что самая характерная черта теории с одним энергетическим параметром — это то, что знак коэффициентов аппроксимирующего полинома (кроме первого) не изменяется при изменении внешних условий. Этот факт и приводит к сохранению термодинамической стабильности той низкосимметричной фазы, которая возникла первой при понижении температуры. Очевидно, что аналогичная (1.105) аппроксимация потенциала (1.104) приводит к возможности изменения знака, например, при  $J_2$  в зависимости от величины  $\xi_a$ , и, следовательно, к смеше низкосимметричных фаз.

Заметим, что второй энергетический параметр может быть введен за счет взаимодействия с другой подсистемой, как в модели Киттеля, или за счет взаимодействия с неближайшими соседями [62].

4. Пример модели (1.104) интересен тем, что на нем легко проиллюстрировать некоторые трудности, типичные для теории переходов, описываемых многокомпонентным параметром порядка (в данном случае пятикомпонентным). Для того чтобы классифицировать решения взаимосвязанной системы трансцендентных уравнений состояния, соответствующих (1.104), так, как это было сделано для моделей (1.77) и (1.91), нужно рассматривать пятимерное пространство  $\varepsilon_5$  и в нем группу преобразований, по которой проведено усреднение в (1.105). Конечно, зная явный вид (1.105), можно надеяться, что достаточно перебрать все те варианты для  $\xi_a$  и  $\eta_k$ , которые были получены при классификации решений предыдущих задач. Однако возникает ряд вопросов: не существует ли нового варианта симметрии, который нельзя получить путем комбинации рассмотренных выше? Не окажется ли, что некоторые решения, которые для одного из параметров порядка были разной симметрии, после включения второго параметра приобретут одинаковую симметрию? Останутся ли эквивалентные при одном параметре порядка решения эквивалентными при включении второго параметра порядка? Конечно, в данном конкретном случае ясно, что перечисление разных по симметрии решений уравнений состояния эквивалентно перебору разных по симметрии расположений вектора и симметричного тензора в кубике. Однако в общем случае, особенно при переходах с мультиплексацией ячейки, такого спасительного наглядного способа нет, и даже классификация решений по симметрии при большом количестве варьируемых

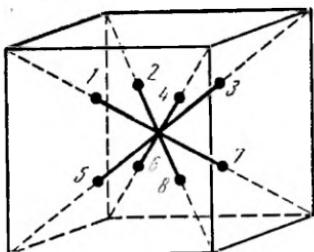


Рис. 9. Модель квадрупольей, расположенных вдоль пространственных диагоналей кубика

таты анализа потенциалов более низких степеней. Чтобы обойти отмеченную трудность теории, можно попытаться при формулировке модели учесть те реальные взаимодействия, которые ограничивают величину параметра порядка. В такой более реалистичной модели все коэффициенты начиная с некоторой степени будут положительно определенными функциями внешних условий. Хорошо известно, что величину смещений атомов лимитируют нелинейные взаимодействия. Поэтому, несмотря на то что теория модельных систем с нелинейным взаимодействием далека от завершения, ниже разобран пример модели с учетом нелинейных взаимодействий.

**1.5.5. Модель с нелинейным взаимодействием.** Чтобы не выходить за рамки простых моделей, для которых классификацию решений уравнений состояния можно проводить в трехмерном пространстве, рассмотрим модель того же кубического кристалла, что и в начале раздела, но предположим, что центральный ион смещается вдоль пространственных диагоналей кубика (рис. 9). Будем считать взаимодействие между внутренними координатами, характеризующими состояние кубика, квадрупольным. В отличие от предыдущих моделей предположим, что нелинейными взаимодействиями между внутренними координатами пренебречь нельзя. Это означает, что в естественных переменных энергия взаимодействия с учетом первых нелинейных членов (кубических и четвертой степени по  $\mu_i$ ) есть функция десяти параметров, определяющих величину микроскопических взаимодействий в приближении ближайших соседей:

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_i' \sum_k' \left\{ \sum_{\alpha=1}^4 u_{ik}^{(0)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k + \sum_{\beta=1}^4 \sum_{\alpha=1}^4 v_{ik}^{(0)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\beta}^k \right\} + \\
 & + \sum_i'' \sum_k' \sum_l' \left\{ \sum_{\alpha=1}^4 u_{ikl}^{(1)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\alpha}^l + \sum_{\beta=1}^4 \sum_{\alpha=1}^4 v_{ikl}^{(1)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\alpha}^l + \right. \\
 & \left. + \sum_{\gamma=1}^4 \sum_{\beta=1}^4 \sum_{\alpha=1}^4 W_{ikl}^{(1)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\beta}^k \mu_{\gamma}^l \right\} +
 \end{aligned}$$

параметров представляет определенные трудности.

5. Выше приведен один из способов аппроксимации, при котором в качестве неравновесного потенциала берется ограниченный ряд высокотемпературного разложения. На этом примере проявилась общая трудность аппроксимации модельного потенциала, заданного в виде целой функции: некоторые коэффициенты аппроксимирующего потенциала при высоких степенях параметра порядка отрицательны. Поэтому требуется специальный анализ того, что более высокие степени разложения не изменят результаты анализа потенциалов более низких степеней.

Чтобы обойти отмеченную трудность теории, можно попытаться при формулировке модели учесть те реальные взаимодействия, которые ограничивают величину параметра порядка. В такой более реалистичной модели все коэффициенты начиная с некоторой степени будут положительно определенными функциями внешних условий.

Хорошо известно, что величину смещений атомов лимитируют нелинейные взаимодействия. Поэтому, несмотря на то что теория

модельных систем с нелинейным взаимодействием далека от завершения, ниже разобран пример модели с учетом нелинейных взаимодействий.

**1.5.5. Модель с нелинейным взаимодействием.** Чтобы не выходить за рамки простых моделей, для которых классификацию решений уравнений состояния можно проводить в трехмерном пространстве, рассмотрим модель того же кубического кристалла, что и в начале раздела, но предположим, что центральный ион смещается вдоль пространственных диагоналей кубика (рис. 9). Будем считать взаимодействие между внутренними координатами, характеризующими состояние кубика, квадрупольным. В отличие от предыдущих моделей предположим, что нелинейными взаимодействиями между внутренними координатами пренебречь нельзя. Это означает, что в естественных переменных энергия взаимодействия с учетом первых нелинейных членов (кубических и четвертой степени по  $\mu_i$ ) есть функция десяти параметров, определяющих величину микроскопических взаимодействий в приближении ближайших соседей:

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_i' \sum_k' \left\{ \sum_{\alpha=1}^4 u_{ik}^{(0)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k + \sum_{\beta=1}^4 \sum_{\alpha=1}^4 v_{ik}^{(0)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\beta}^k \right\} + \\
 & + \sum_i'' \sum_k' \sum_l' \left\{ \sum_{\alpha=1}^4 u_{ikl}^{(1)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\alpha}^l + \sum_{\beta=1}^4 \sum_{\alpha=1}^4 v_{ikl}^{(1)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\alpha}^l + \right. \\
 & \left. + \sum_{\gamma=1}^4 \sum_{\beta=1}^4 \sum_{\alpha=1}^4 W_{ikl}^{(1)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\beta}^k \mu_{\gamma}^l \right\} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\alpha}''' \sum_{\beta}'' \sum_{\gamma}' \sum_{\delta} \left\{ \sum_{\alpha=1}^4 u_{iklj}^{(2)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\alpha}^l \mu_{\alpha}^j + \right. \\
& + \sum_{\beta=1}^4' \sum_{\alpha=1}^4 v_{iklj}^{(2)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\alpha}^l \mu_{\beta}^j + \sum_{\beta=1}^4' \sum_{\alpha=1}^4 W_{iklj}^{(1)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\beta}^l \mu_{\beta}^j + \\
& + \sum_{\gamma=1}^4'' \sum_{\beta=1}^4' \sum_{\alpha=1}^4 S_{iklj}^{(2)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\beta}^j \mu_{\gamma}^l + \\
& \left. + \sum_{\alpha=1}^4''' \sum_{\gamma=1}^4'' \sum_{\beta=1}^4' \sum_{\alpha=1}^4 P_{iklj}^{(2)} \mu_{\alpha}^i \mu_{\alpha}^k \mu_{\beta}^l \mu_{\gamma}^j \right\}. \tag{1.106}
\end{aligned}$$

В этой записи число штрихов при знаке суммы определяет число индексов суммирования, которым не равен индекс суммирования в данной сумме; каким именно индексам он не равен, определяется порядком записи сумм. Заметим, что в принятой модели в каждом кубике занято только одно положение, и взаимодействиями, пропорциональными  $(\mu_{\alpha}^i)^2$ , в (1.106) пренебрегается. Интересно, что если в (1.106) перейти к симметрическим координатам, то число микроскопических параметров, определяющих величину энергии, сократится до четырех, если еще учесть, что  $\sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^i = 1$ .

Действительно, симметрические координаты этой модели следующим образом выражаются через естественные:

$$\begin{aligned}
\lambda^i &= \frac{1}{2} (\mu_1^i + \mu_2^i + \mu_3^i + \mu_4^i), \quad x_2^i = \frac{1}{2} (-\mu_1^i + \mu_2^i + \mu_3^i - \mu_4^i), \\
x_1^i &= \frac{1}{2} (\mu_1^i + \mu_2^i - \mu_3^i - \mu_4^i), \quad x_3^i = \frac{1}{2} (\mu_1^i - \mu_2^i + \mu_3^i - \mu_4^i). \tag{1.107}
\end{aligned}$$

Перейдем к записи неравновесного потенциала в приближении самосогласованного поля. Разложим энергию (1.106) по  $\mu_{\alpha}^i - \sigma_{\alpha}$ , где  $\sigma_{\alpha} = \langle \mu_{\alpha}^i \rangle$ , и ограничимся первым приближением по  $\mu_{\alpha}^i - \sigma_{\alpha}$ . Тогда статистическую сумму в приближении самосогласованного поля можно записать в виде

$$Z = \exp(-\beta N \varphi) \left[ \sum_{g \in L} \hat{g} \exp \left( \beta \frac{\partial}{\partial x_1} \varphi_1 \right) \right]^N. \tag{1.108}$$

В (1.108) введено следующее обозначение:  $L$  — это группа, по которой идет усреднение в статистической сумме одного элементарного кубика. Если пользоваться естественными координатами  $(x_1 \equiv \sigma_1)$  и рассматривать  $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$  как вектор  $\sigma$  с четырьмя компонентами, тогда  $\exp \left( \beta \frac{\partial}{\partial \sigma_1} \varphi_1 \right)$  — это некоторая определенная ниже функция компонент вектора, и группу  $L$  можно представить как набор матриц, действующих на этот вектор  $\sigma$ . Всего элементов группы  $L$  (разных матриц) двадцать четыре, и все их можно полу-

чить, перебирая произведения и различные степени следующих четырех матриц (генераторов):

$$\left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 1 & & & 1 & & 1 \\ 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 1 & & & 1 & & 1 \\ 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 1 & & & 1 & & 1 \\ 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 1 & & & 1 & & 1 \\ 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} \right|. \quad (1.109)$$

В записи (1.109) пустые места соответствуют нулевому элементу матрицы. Если перейти к симметрическим координатам ( $X_1 \equiv \eta_1$ ), обозначив  $\eta_a \equiv \langle X_a^i \rangle$ , учесть, что  $\langle \lambda_i \rangle \equiv \lambda$  не изменяется под действием матриц (1.109), и рассмотреть трехмерный вектор с компонентами ( $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ ), то можно записать группу  $L$  трехмерных матриц, действующих на вектор  $\eta$ . Генераторы этой группы имеют вид

$$\left| \begin{array}{c|c} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{c|c} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{c|c} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{c|c} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{array} \right|. \quad (1.110)$$

Если запись статистической суммы в форме (1.108) предполагает, что энергия записана в естественных координатах  $\mu_i$ , то

$$\varphi = u^{(0)} \tilde{J}_1 + v^{(0)} \tilde{J}_2 + 2u^{(1)} \tilde{J}_3 + 2v^{(1)} \tilde{J}_4 + 2W^{(1)} \tilde{J}_5 + 3u^{(2)} \tilde{J}_6 + 3v^{(2)} \tilde{J}_7 + 3W^{(2)} \tilde{J}_8 + 3S^{(2)} \tilde{J}_9 + 3P^{(2)} \tilde{J}_{10}, \quad (1.111)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \tilde{J}_1 &= \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2; \quad \tilde{J}_2 \equiv \sum'_{\beta} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta}; \quad \tilde{J}_3 \equiv \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^3; \quad \tilde{J}_4 = \sum'_{\alpha} \sum_{\beta} \sigma_{\alpha}^2 \sigma_{\beta}; \\ \tilde{J}_5 &= \sum''_{\alpha} \sum'_{\beta} \sum_{\gamma} \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} \sigma_{\gamma}; \quad \tilde{J}_6 = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^4; \quad \tilde{J}_7 = \sum'_{\beta} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^3 \sigma_{\beta}; \\ \tilde{J}_8 &= \sum'_{\beta} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2 \sigma_{\beta}^2; \quad \tilde{J}_9 = \sum''_{\gamma} \sum'_{\beta} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2 \sigma_{\beta} \sigma_{\gamma}; \quad \tilde{J}_{10} = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4. \end{aligned} \quad (1.112)$$

Для краткости фурье-компоненты коэффициентов потенциала взаимодействия обозначены так же, как и сами коэффициенты. В соответствии с (1.111) можно записать и

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_1} &= 2u^{(0)} \sigma_1 + v^{(0)} (\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) + 3u^{(1)} \sigma_1^2 + \\ &+ v^{(1)} [2(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_3 + \sigma_1 \sigma_4) + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2] + \\ &+ W^{(1)} (\sigma_2 \sigma_3 + \sigma_2 \sigma_4 + \sigma_3 \sigma_4) + 4u^{(2)} \sigma_1^3 + \\ &+ v^{(2)} [3(\sigma_1^2 \sigma_2 + \sigma_1^2 \sigma_3 + \sigma_1^2 \sigma_4) + \sigma_2^3 + \sigma_3^3 + \sigma_4^3] + \\ &+ W^{(2)} (\sigma_1 \sigma_2^2 + \sigma_1 \sigma_3^2 + \sigma_1 \sigma_4^2) + \\ &+ S^{(2)} (\sigma_2 \sigma_3^2 + \sigma_2 \sigma_4^2 + \sigma_3 \sigma_2^2 + \sigma_4 \sigma_2^2 + \sigma_3^2 \sigma_4 + \sigma_4^2 \sigma_3) + \\ &+ 2S^{(2)} (\sigma_1 \sigma_3 \sigma_4 + \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_1 \sigma_2 \sigma_4) + P^{(2)} \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4. \end{aligned} \quad (1.113)$$

Если же перейти к симметрическим координатам, то

$$\begin{aligned}
 \varphi = & \left( u^{(0)} + \frac{3}{2} v^{(0)} - \frac{3}{4} u^{(1)} - \frac{9}{4} v^{(1)} - \frac{3}{4} W^{(1)} \right) \lambda^2 + \\
 & + \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} - \frac{3}{4} u^{(1)} - \frac{1}{4} v^{(1)} + \frac{1}{4} W^{(1)} \right) J_1 + \\
 & + \left( u^{(0)} + \frac{3}{4} v^{(0)} \right) \lambda + \left( u^{(1)} + 3v^{(1)} + W^{(1)} - \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} u^{(2)} - \frac{3}{2} v^{(2)} - \frac{3}{8} W^{(2)} - \frac{3}{2} S^{(2)} - \frac{1}{8} P^{(2)} \right) \lambda^3 + \\
 & + \left( 3u^{(1)} + v^{(1)} - W^{(1)} - \frac{3}{2} u^{(2)} - \frac{3}{2} v^{(2)} - \frac{1}{4} W^{(2)} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} S^{(2)} + \frac{1}{8} P^{(2)} \right) \lambda J_1 + \left( -6u^{(1)} + 6v^{(1)} - 2W^{(1)} + \right. \\
 & \left. + 3u^{(2)} - 3W^{(2)} + \frac{1}{4} P^{(2)} \right) J_2 + \frac{3}{4} \left( u^{(2)} + \frac{9}{4} v^{(2)} + \frac{9}{8} W^{(2)} + \right. \\
 & \left. + \frac{9}{4} S^{(2)} + \frac{3}{16} P^{(2)} \right) \lambda^4 + \left( \frac{9}{2} u^{(2)} + \frac{9}{2} v^{(2)} + \frac{3}{4} W^{(2)} + \right. \\
 & \left. + \frac{3}{2} S^{(2)} - \frac{3}{8} P^{(2)} \right) \lambda^2 J_1 + \left( -18u^{(2)} + 9W^{(2)} - \frac{3}{2} P^{(2)} \right) \lambda J_2 + \\
 & + \left( \frac{3}{4} u^{(2)} - \frac{3}{4} v^{(2)} + \frac{9}{8} W^{(2)} - \frac{3}{4} S^{(2)} + \frac{3}{16} P^{(2)} \right) J_3 + \\
 & + \left( \frac{9}{2} u^{(2)} - \frac{9}{2} v^{(2)} + \frac{3}{2} W^{(2)} + \frac{3}{2} S^{(2)} - \frac{3}{8} P^{(2)} \right) J_4, \quad (1.114)
 \end{aligned}$$

где  $J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2$ ;  $J_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3$ ;  $J_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4$ ;  $J_4 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_3^2 \eta_1^2$  соответственно

$$\begin{aligned}
 \eta_1 \frac{\partial \varphi}{\partial \eta_1} \equiv & \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (\eta_1 - \eta_2 + \eta_3) + \left( \frac{3}{2} u^{(1)} + \frac{1}{2} v^{(1)} - \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} W^{(1)} \right) \lambda (\eta_1 - \eta_2 + \eta_3) + \left( -\frac{3}{2} u^{(1)} + \frac{3}{2} v^{(1)} - \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} W^{(1)} \right) (\eta_1 \eta_2 - \eta_1 \eta_3 + \eta_2 \eta_3) + \left( \frac{3}{2} u^{(2)} + \frac{3}{2} v^{(2)} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} W^{(2)} - \frac{1}{2} S^{(2)} - \frac{1}{8} P^{(2)} \right) \lambda^2 (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3) + \\
 & + \left( \frac{1}{2} u^{(2)} - \frac{1}{2} v^{(2)} + \frac{3}{4} W^{(2)} - \frac{1}{2} S^{(2)} + \frac{1}{8} P^{(2)} \right) \times \\
 & \times (\eta_1^3 - \eta_2^3 + \eta_3^3) + \left( -3u^{(2)} + \frac{3}{2} W^{(2)} - \frac{1}{4} P^{(2)} \right) \times \\
 & \times \lambda (\eta_1 \eta_2 - \eta_1 \eta_3 + \eta_2 \eta_3) + \left( \frac{3}{2} u^{(2)} - \frac{3}{2} v^{(2)} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{4} W^{(2)} + \frac{1}{2} S^{(2)} - \frac{1}{8} P^{(2)} \right) \times \\
 & \times [\eta_1 (\eta_2^2 + \eta_3^2) - \eta_2 (\eta_1^2 + \eta_3^2) + \eta_3 (\eta_1^2 + \eta_2^2)]. \quad (1.115)
 \end{aligned}$$

Из (1.114) видно, что если сразу положить  $\lambda = 1/2$ , то независимыми останутся коэффициенты при  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$ , т. е. энергия взаимодействия фактически зависит от четырех микроскопических параметров.

Если для классификации решений уравнений состояния, следующих из (1.108), (1.111) и (1.112), рассмотреть трехмерное пространство  $\varepsilon_3$ , в котором  $(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$  — компоненты вектора, то очевидно, что соответствующая (1.110) точечная группа — это  $T_d$  [55]. Группа  $T_d$  допускает четыре разных по симметрии расположения вектора относительно элементов группы. Во-первых, вектор, направленный вдоль пространственной диагонали кубика, можно записать в проекциях на оси декартовой системы координат в виде  $(\eta_1, \eta_1, \eta_1)$ . Заметим сразу, что в этом случае векторы  $\eta$  и  $-\eta$  не эквивалентны, хотя и одинаковы по симметрии. Другой симметрией обладает вектор  $(\eta_1, 0, 0)$ , направленный вдоль зеркально-поворотной оси четвертого порядка. Третья симметрия соответствует вектору, расположенному в плоскости, проходящей через две названные оси. Четвертое, самое низкосимметричное положение занимает вектор, произвольно направленный в кубике. В двух последних случаях два противоположно направленных вектора также не эквивалентны. Тривиальное решение системы уравнений состояния  $\eta=0$ , соответствующих (1.115), устойчиво только до  $\beta(u^{(0)} - 1/2)v^{(0)} \leq 2$ .

Рассмотрим сначала, какие переходы можно описать в выбранной модели без учета нелинейных взаимодействий. В этом случае, как следует из (1.108), (1.114) и (1.115):

$$F_L = N \left\{ \left( u^{(0)} + \frac{3}{2} v^{(0)} \right) \lambda^2 + \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) - \right. \\ - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\beta \left( u^{(0)} + \frac{3}{2} v^{(0)} \right) \lambda} \left[ e^{\beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (\eta_1 - \eta_2 + \eta_3)} + \right. \right. \\ \left. \left. + e^{\beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (\eta_1 + \eta_2 - \eta_3)} + e^{\beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (-\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)} + \right. \right. \\ \left. \left. + e^{-\beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)} \right] \right\}. \quad (1.116)$$

Решение

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 \equiv \eta = \frac{1}{2} \frac{\sinh 2\beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) \eta}{e^{2\beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) \eta} + \cosh 2\beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) \eta} \quad (1.117)$$

устойчиво относительно гомофазных флуктуаций везде, где существует решение уравнения состояния ( $F_{\eta_1 \eta_1} + 2F_{\eta_1 \eta_2} = 0$  — дискриминантная кривая уравнения состояния). Исследование уравнения (1.117), подобное проведенному выше для более простой модели взаимодействующих квадрупольей, показывает, что его решение тоже возрастает не от нуля, а начиная с некоторого  $\eta_0 > 0$ . Более того, при низких температурах это решение устойчиво и относительно гетерофазных флуктуаций. Другое низкосимметричное решение, соответствующее (1.116):

$$\eta_2 = \eta_3 = 0, \quad \eta_1 \equiv \eta = \frac{1}{2} \tanh \beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) \eta \quad (1.118)$$

всегда неустойчиво относительно гетерофазных флуктуаций при низких температурах. Действительно, область устойчивости этого решения определяется неравенством

$$\left[ 1 - \frac{1}{2} \beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (1 + 2\eta) \right] \left[ 1 - \frac{1}{2} \beta \left( u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)} \right) (1 - 2\eta) \right] \geq 0. \quad (1.119)$$

Все эти свойства можно увидеть и из высокотемпературного разложения неравновесного потенциала рассматриваемой модели с парным взаимодействием

$$F_L = NA \left\{ \left( 1 - \frac{1}{2} \beta A \right) J_1 + \frac{1}{4} \beta^2 A^2 J_2 + \frac{1}{2^2 \cdot 3} \beta^3 A^3 J_3 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2^3 \cdot 3} \beta^4 A^4 J_1 J_2 + \frac{1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5} \beta^5 A^5 J_1^3 - \right. \\ \left. - \frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5} \beta^5 A^5 J_1 J_3 + \frac{17}{2^6 \cdot 3 \cdot 5} \beta^6 A^6 J_2^2 + \dots \right\}, \quad (1.120)$$

где  $A = u^{(0)} - \frac{1}{2} v^{(0)}$ . Тождественное равенство нулю коэффициента при  $J_1^2$  определяет неустойчивость фазы, описываемой решением (1.118). Положительная определенность коэффициента при  $J_2$  определяет то, что при низких температурах устойчиво только положительное решение (1.117) и т. д.

Если же учесть нелинейные взаимодействия, то коэффициент при  $J_1^2$  в разложении неравновесного потенциала (1.120) будет

$$a_2 \equiv \frac{3}{4} \left[ 3u^{(2)} - 3v^{(2)} + \frac{1}{2} W^{(2)} + S^{(2)} - \frac{1}{4} P^{(2)} \right]. \quad (1.121)$$

Следовательно, знак этого коэффициента зависит от величины микроскопических взаимодействий и может быть разным в разных кристаллах и даже в одном и том же кристалле при разных условиях. Аналогичное замечание можно сделать и о других коэффициентах разложения неравновесного потенциала.

Заметим, что в нелинейной модели уравнение состояния для определения величины  $\lambda$  уже не имеет в качестве решения  $\lambda = \text{const}$ . Поэтому обсуждение нелинейной модели требует дополнительных оговорок и математических приближений. Таким образом, нелинейная модель оказывается значительно богаче по своим возможностям для описания свойств конкретных соединений, но вместе с тем уменьшается определенность предсказаний свойств на основании модели и неизмеримо возрастают математические трудности. Можно даже сказать, что теряется смысл в подборе модели для описания конкретных свойств; ясно, что к одному и тому же эффекту могут привести абсолютно разные предположения о микроскопических параметрах взаимодействия.

Так, если при изучении конкретного фазового перехода желательно описать свойства фазы с симметрией  $(\eta_1, 0, 0)$ , то не обязательно предполагать, что в кристалле сильны нелинейные взаимо-

действия или при описании свойств неприменимо приближение самосогласованного поля: эту фазу можно описать в рамках рассмотренной модели, учитывая нелинейное взаимодействие с другими степенями свободы кристалла [63].

Подчеркнем то общее, что проявлялось на всех моделях с многокомпонентным параметром порядка. Во всех примерах неравновесный потенциал удавалось записать так, что он имел вид функции некоторого вектора в  $n$ -мерном пространстве, усредненной по группе преобразований этого вектора. Размерность вектора и группа, по которой усреднялся потенциал, зависели от симметрии параметра порядка и симметрии взаимодействия критической координаты. Это оказывается общий результат. Его доказательству и описанию следствий из него посвящены следующие главы.

## 1.6. Общее определение неравновесного потенциала

Во всех рассмотренных моделях подсистема, к которой применялись методы статистической термодинамики, считалась изолированной от бесконечного числа остальных степеней свободы кристалла. Влияние неучтенных степеней свободы может скаться, например, на том, что микроскопические законы взаимодействия между выделенными обобщенными координатами кристалла могут изменить свой вид. Так, заряженные частицы могут в твердом теле оказаться экранированными за счет поляризации других структурных единиц. С другой стороны, при экранировании возникают спонтанные деформации кристаллической решетки, и частицы эффективно взаимодействуют только за счет деформаций. Поэтому приведем более строгое определение неравновесного потенциала Ландау.

Фазовый переход предполагает возможность изменения плотности частиц в единице объема. Поэтому рассмотрим термодинамический потенциал, определяемый большой статистической суммой:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\mu N \beta) \int \exp[-\beta E_N(p_i, q_i)] \prod_i dp_i dq_i. \quad (1.122)$$

В (1.122) интегрирование ведется по всему объему фазового пространства, в котором может находиться система;  $p_i, q_i$  — импульсы и координаты частиц системы. Поскольку это несущественно для наших целей, то в (1.122) принято предположение о классической статистике.

Составим некоторые линейные комбинации координат системы  $\eta_a(q_i)$ , которые определяют параметр порядка, и соответствующие  $\eta_a(q_i)$  комбинации импульсов  $p_{\eta_a}(p_i)$ . Перейдем в интегrale (1.122) к новым переменным, часть из которых совпадает с полным

набором  $\eta_\alpha (q_i)$  и  $p_{\eta_\alpha} (p_i)$ . Неравновесный потенциал Ландау соответствует тому, что в (1.122) интегрирование будет выполнено не по всему пространству, а только по той его части, которую система может достичь при заданном наборе  $\eta_\alpha (q_i)$  и  $p_{\eta_\alpha} (p_i)$ :

$$\Omega_\eta = -\frac{1}{\beta} \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\mu N \beta) \int \exp \{ \beta E_N (\eta_\alpha, p_{\eta_\alpha}, \xi_\gamma, p_{\xi_\delta}) \} \times \\ \times J \left( \frac{\eta_\alpha, p_{\eta_\alpha}, \xi_\gamma, p_{\xi_\delta}}{q_i p_i} \right) \prod_\gamma d\xi_\gamma d p_{\xi_\gamma}, \quad (1.123)$$

где  $J$  — якобиан преобразования к новым переменным,  $\xi_\gamma$  — линейные комбинации координат частиц системы, не вошедшие в выбранный параметр порядка;  $p_{\xi_\gamma}$  — импульсы, соответствующие  $\xi_\gamma$ .

Фазовые переходы (особенно между кристаллическими модификациями) характеризуются существенно меньшими значениями энергии, чем те, которые ответственны за устойчивость конденсированного состояния. Учитывая это, предположим, что полную энергию твердого тела можно разделить на две части:

$$E_N = E_N^0 (\xi_\gamma, p_{\xi_\delta}) + \Delta E (\eta_\alpha, p_{\eta_\alpha}, \xi_\gamma, p_{\xi_\delta}), \quad (1.124)$$

причем  $\Delta E \ll E_N^0$  и  $\Delta E$  обращается в нуль при равных нулю средних значениях  $\eta_\alpha$  и  $p_{\eta_\alpha}$ . В этом наиболее интересном для дальнейшего случая можно воспользоваться теорией возмущений (см. [53]) и получить неравновесный потенциал в виде ряда функционалов первого, второго и т. д. порядка от  $\Delta E (\eta_\alpha, p_{\eta_\alpha}, \xi_\gamma, p_{\xi_\delta})$ . Интегрирование, проводимое в этих функционалах, и описывает перенормировки микроскопических взаимодействий за счет других степеней свободы.

Обычно считается, что в классических системах импульсы не зависят от состояния, и в неравновесном потенциале проводят дополнительное интегрирование по импульсам  $p_{\eta_\alpha}$ . В общем случае энергия вещества является функционалом плотности вероятности распределения заряда  $\rho (\eta_\alpha, \xi_\beta, p_{\eta_\alpha}, p_{\xi_\delta})$ , поэтому будем считать  $\Omega_\eta$  функционалом  $\rho (\eta_\alpha, \xi_\beta, p_{\eta_\alpha}, p_{\xi_\delta})$ .

В случае низких температур при вычислении статистической суммы необходимо учитывать квантовые эффекты, однако это лишь несущественно дополнит приведенное рассмотрение. Кроме того, известно, что даже реконструктивные переходы между различными плотноупакованными структурами, кроме специальных случаев некоторых молекулярных кристаллов, сопровождаются относительно малым изменением энергии на одну структурную единицу. Поэтому гипотеза о возможности построения неравновесного потенциала для описания фазовых переходов представляется достаточно обоснованной, и логически правильно выбрать неравновесный потенциал в виде ряда (ограниченного или бесконечного)

по степеням компонент параметра порядка. Конечно, вычислить в общем случае интегралы, определяющие зависимость коэффициентов выбранного потенциала от микроскопических параметров взаимодействия, невозможно. Поэтому наиболее последовательно считать эти коэффициенты феноменологическими параметрами теории и определить их из сравнения с экспериментом. Из сказанного следует, что нужны регулярные методы, которые позволили бы строить неравновесные потенциалы без статистических вычислений. Эта задача подробно обсуждается в следующих главах книги.

## Выводы

Основная цель феноменологической теории установить связь между структурой вещества и его свойствами, или связь между изменением структуры и изменением свойств. Ниже перечислены задачи, вытекающие из обычного метода достижения этой цели.

1. Установить параметр или параметры, изменение которых приводит к перестройке структуры вещества, т. е. определяет различие между фазами.
2. Установить условие фазового перехода.
3. Связать изменение полученного параметра с изменением свойств.
4. Установить области стабильности и термодинамической устойчивости разных фаз при изменении внешних условий и внутренних взаимодействий.
5. Указать связи между свойствами вырожденных и производных структур.
6. Получить оценки на феноменологические параметры модельных теорий и указать критерий, отделяющий специфические свойства моделей от физических результатов.

Расшифруем последний пункт и опишем более подробно связь между феноменологическими макроскопическими и микроскопическими модельными теориями. Термодинамическое описание свойств веществ и в микроскопических модельных и в макроскопических феноменологических теориях обычно проводят, основываясь на неравновесном потенциале. В микроскопических теориях зависимость неравновесного потенциала от феноменологических параметров модели получают в результате расчета статистической суммы, обычно приближенного. Зависимость коэффициентов неравновесного потенциала от параметров, определяющих взаимодействия в модели, может оказаться существенно различной при разных приближениях, принятых при расчете статистической суммы. Поэтому в число предположений, принятых при выборе модели, необходимо включать и приближения, принятые при вычислениях. Вид зависимости неравновесного потенциала от параметров модели оказывается обычно настолько сложным, что не позволяет получить аналитическое решение даже основных задач. Сложность аналитической записи неравновесного по-

тенциала модельных теорий связана с точностью расчета, обычно намного превышающей точность при выборе самой модели. Поэтому полученный при расчете модели неравновесный потенциал имеет смысл аппроксимировать конечным полиномом. В таком виде модельные потенциалы по структуре близки к потенциалам феноменологической теории. Это позволяет установить значения феноменологических параметров макротеории по заданной модели или указать величины феноменологических параметров модели, если определены из эксперимента коэффициенты неравновесного полиномиального потенциала. Последнее особенно важно в связи с тем, что неучтенные в модели степени свободы или нелинейные взаимодействия существенно изменяют величину и вид взаимодействий, которые определяют модель.

Как видно из дальнейшего, при построении макроскопической феноменологической теории не делается предварительных предположений о величине коэффициентов потенциала, а сам вид зависимости аппроксимирующего полинома от компонент параметра порядка определяется только симметрией [53, 54]. Поэтому, если выводы модельной теории нельзя подтвердить без жестких ограничений на параметры феноменологической теории, то такое расхождение в результатах следует трактовать как слабость модельной теории. Конечно, этот вывод справедлив только, если удается строго доказать полноту феноменологической модели, в противном случае, как это видно из следующего раздела, феноменологическая модель может обладать теми же слабостями, что и модель микроскопическая.

---

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ  
ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ  
И ТОЧНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ  
РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ  
СОСТОЯНИЯ ПО СИММЕТРИИ

В этой главе принимается одна из правдоподобных гипотез: все фазы кристалла описываются единым неравновесным потенциалом и различаются между собой значением компонент некоторого числа параметров порядка. Подробно обсуждаются некоторые кристаллофизические следствия этой гипотезы и то, как выводы макроскопической теории соотносятся с представлениями о микроскопических механизмах переходов.

## 2.1. Феноменологическая теория Ландау

Рассмотрим в общем случае и проиллюстрируем на примере основные идеи и постулаты феноменологической теории и сформулируем вопросы, которые необходимо решить, чтобы выводы из феноменологических моделей приобрели достоверность.

**2.1.1. Общее рассмотрение.** Будем характеризовать кристалл средней по времени плотностью вероятности распределения заряда  $\rho(x, y, z)$ . Важной характеристикой функции  $\rho$  является ее симметрия, т. е. та группа преобразований координат  $G$ , по отношению к которым  $\rho$  инвариантно (т. е. преобразования, при которых вид функциональной зависимости  $\rho$  от  $x, y, z$  не изменяется). Группа  $G$  и определяет симметрию кристалла. Как известно, возможно всего 230 различных групп  $G$ , т. е. типов симметрии кристаллического твердого тела. Введем в рассмотрение неравновесный термодинамический потенциал — некоторый нелинейный функционал плотности вероятности распределения заряда:

$$F[\rho(x, y, z)] = F_0[\rho_0(x, y, z)] + F[\Delta\rho(x, y, z), \rho_0(x, y, z)]. \quad (2.1)$$

Здесь  $F_0(\rho_0)$  — равновесное значение термодинамического потенциала,  $\Delta\rho(x, y, z) = \rho(x, y, z) - \rho_0(x, y, z)$  — всевозможные отклонения плотности вероятности распределения заряда от ее равновесного значения  $\rho_0(x, y, z)$ . Можно сказать, что  $F$  — это значение, которое принял бы потенциал фазы с симметрией  $G_0$ ,

если создать  $\Delta\rho(x, y, z)$ , не изменяя условий на термостате. Естественно, что  $F_0[\rho_0]$  обладает симметрией  $G_0$ , так как под действием  $g \in G_0$  не меняется вид зависимости  $\rho_0$  от  $x, y, z$ . Поскольку  $F$  — число, то неравновесная часть потенциала  $F[\Delta\rho, \rho_0]$  тоже инвариантна относительно всех  $g \in G_0$ . Зависимость  $F[\Delta\rho]$ , естественно, изменяется при изменении условий на термостате, например, за счет изменения  $\rho_0$ . Предположим, что при некоторых внешних условиях у функционала  $F[\Delta\rho]$  имеется минимум при  $\Delta\rho_a = \rho_a - \rho_0 \neq 0$ . Если при некоторых условиях на термостате еще и  $F[\Delta\rho_a] < 0$ , то  $\rho_a(x, y, z)$  становится равновесной плотностью вероятности распределения заряда, соответствующей новой фазе вещества. В дальнейшем везде будем предполагать, что термодинамические потенциалы всех фаз вещества можно получать как минимумы единого неравновесного потенциала  $F[\Delta\rho]$ . В общем случае обоснования для такого предположения нет. Однако, как показывает сравнение результатов теории с экспериментом, для большинства переходов между разными кристаллическими модификациями веществ это предположение выполняется. Ниже первоначально предполагается, что  $G_a \subset G_0$ , однако затем показано, что теория позволяет описать и переходы без изменения симметрии, и переходы с изменением (не только с понижением) симметрии.

Для упрощения математического аппарата теории, следуя Ландау, разложим  $\Delta\rho(x, y, z)$  по ортонормированным функциям  $\varphi_{kn\alpha}(x, y, z) = u_{kn\alpha}(x, y, z)e^{ikr}$ , которые образуют базисы для физически неприводимых представлений группы  $G_0$ :

$$\Delta\rho(x, y, z) = \sum_{n\alpha} c_{kn\alpha} \varphi_{kn\alpha}(x, y, z) dk, \quad (2.2)$$

где  $c_{kn\alpha}$  — коэффициенты разложения, не зависящие от  $x, y, z$ . Векторы  $k$ , характеризующие изменение  $\varphi_{kn\alpha}$  при трансляциях под действием  $g \in G_0$ , разбиваются на неприводимые звезды. Индекс  $n$  нумерует представления  $\tau_{kn}$  данной звезды,  $\alpha$  — номер строки в неприводимом представлении звезды вектора  $k$ . Функции  $u_{kn\alpha}(x, y, z)$  определены в пределах одной примитивной ячейки, а векторы  $k$  внутри зоны Бриллюэна. Неприводимая звезда вектора получается, если на  $k$  действовать всеми элементами кристаллического класса  $G_0/T$ , дополненного операцией инверсии ( $T$  — подгруппа трансляций кристалла, определяемая решеткой Браве).

Различные  $\Delta\rho$  полностью характеризуются различными наборами  $c_{kn\alpha}$ , и наоборот, набор  $c_{kn\alpha}$  однозначно определяет  $\Delta\rho(x, y, z)$ . Неравновесный потенциал  $F$ , являясь функционалом относительно  $\Delta\rho(x, y, z)$ , представляет собой функцию  $\{c_{kn\alpha}\}$ , так как  $c_{kn\alpha}$  не зависит от  $x, y, z$ . Набор  $\varphi_{kn\alpha}(x, y, z)$  предполагается полным, следовательно, можно считать, что при преобразованиях координат изменяются не  $\varphi_{kn\alpha}(x, y, z)$ , а коэффициенты перед ними, т. е.  $c_{kn\alpha}$  образуют базис для  $\tau_{kn}$ . Из инвариантности функционала  $F[\Delta\rho, \rho_0]$  относительно преобразований из  $G_0$  следует,

что  $F$  как функция  $c_{kna}$  тоже обладает симметрией  $G_0$ . Естественно считать, что при всех конечных значениях  $c_{kna}$  эта функция не обращается в бесконечность, т. е.  $F(c_{kna})$  — целая функция. Так же естественно, что  $F$  — достаточно гладкая функция  $c_{kna}$ . Для дальнейшего существенно, чтобы необходимые для анализа производные  $\partial F / \partial c_{kna}$  были целыми функциями. Однако для упрощения рассуждений будем считать  $F$  целой рациональной функцией  $c_{kna}$ . Если в рассмотренных во введении моделях в высокотемпературном разложении неравновесного потенциала учесть хотя бы в первом приближении корреляционные эффекты, то неравновесный потенциал перестает быть рациональной функцией  $c_{kna}$ . Однако для целей данной главы эти особенности  $F(c_{kna})$  совершенно несущественны, и, как будет видно из приводимых вычислений, они не скажутся и на основных результатах других глав.

Пусть при фазовом переходе симметрия понизилась от  $G_0$  до  $G_\alpha$ . Чтобы обойти трудности, связанные с учетом теплового расширения кристалла, введем в рассмотрение группу  $G$ , совпадающую с  $G_0$  по симметрии, для которой условие  $G_\alpha \subset G$  выполняется буквально. Это означает, что элементарные трансляции, характеризующие  $G$ , содержат целое число элементарных трансляций  $G_\alpha$ , в то время как элементарные трансляции  $G_0$  зависят от внешних условий (например, температуры) и поэтому не кратны трансляциям  $G_\alpha$ . Действуя на плотность вероятности распределения заряда низкосимметричной фазы последовательно всеми преобразованиями  $g \in G$ , образуем набор функций  $\Delta \rho_\alpha$ . На этих функциях как на базисе можно построить представление  $\tau$  группы  $G$  конечной размерности  $s$ . Индекс  $kna$  для упрощения записи обозначим одной латинской буквой. Будем считать, что для описания всех свойств обеих фаз в разложении (2.2) необходимо учесть только конечное число  $c_i$  тех  $s$ , на которых построено представление  $\tau$ , и еще  $m$  тех, которые приходится включить в рассмотрение, исходя из дополнительных соображений<sup>1</sup>.

Тогда (2.2) принимает вид

$$\Delta \rho = \sum_{i=1}^{s+m} c_i \varphi_i(x, y, z). \quad (2.3)$$

Минимумы  $F(c_i)$  определяются системой «уравнений состояния»

$$\frac{\partial F}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, \dots, s+m, \quad (2.4)$$

и условием положительной определенности матрицы, составленной из вторых производных

<sup>1</sup> Например, требуется описать восприимчивость по отношению к внешнему полю, сопряженному координате  $c_{s+1}$ ; желательно описать переход между фазой симметрии  $G_\alpha \subset G$ , которая наблюдается, и фазой симметрии  $G_\beta \subset G$ , причем в  $\Delta \rho_\beta$  входит  $c_{s+2}$  и т. д.

$$\left\| \frac{\partial^2 F}{\partial c_i \partial c_k} \right\| \geq 0, \quad i, k = 1, \dots, s+m. \quad (2.5)$$

Система уравнений состояния (2.4) и условий устойчивости (2.5) и есть полная система, из которой получают следствия основной предпосылки теории: свойства низкосимметричной фазы (или низкосимметричных фаз) полностью определяются неравновесным потенциалом.

Однако в форме (2.4) и (2.5) теория трудна для приложений, так как в ней не разделены существенные и несущественные для описываемого конкретного перехода свойства функции  $F(c_i)$ . Поэтому для приложений важно разделить набор  $\{c_i\}$  из разложения (2.3) на две совокупности. Первая совокупность (обозначим ее  $\{\eta_1, \dots, \eta_l\} \equiv \{\eta_i\} \equiv \eta$ ) характеризуется тем, что описываемый переход определяется сложной нелинейной зависимостью  $F(\eta_l)$ . Зависимость  $F$  от остальных  $c_i$  можно приближенно предполагать не выше чем квадратичной. Если окажется, что  $c_i$ , входящие в  $\{\eta_l\}$ , образуют базис для одного неприводимого представления  $\tau_\eta$  группы  $G$ , то будем говорить, что низкосимметричная фаза описывается одним параметром порядка (ПП), одно- или многомерным в зависимости от размерности  $\tau_\eta$ . Если же представление, построенное на  $\{\eta_l\}$ , приводимо, то будем говорить, что фаза  $\alpha$  описывается несколькими ПП. При фазовом переходе возникновение отличных от нуля значений  $\{\eta_l^\alpha\}$  задает изменение симметрии. Остальные  $c_i$  возникают за счет нелинейных взаимодействий с ПП и не определяют изменение симметрии кристалла при переходе. Это свойство положено в основу выделения минимального числа компонент ПП. Рассмотрим всю совокупность компонент  $\{c_i^\alpha\}$ , входящих в разложение  $\Delta_{\rho_\alpha}$  низкосимметричной фазы, затем положим последовательно равными нулю те компоненты  $c_i^\alpha$ , которые входят в базис какого-либо одного неприводимого представления группы  $G$ , и определим, повысилась ли при этом симметрия  $\Delta_{\rho_\alpha}$ . Минимальный набор  $\{c_i^\alpha\}$ , который задает симметрию  $\Delta_{\rho_\alpha}$ , определяет и  $\{\eta_l\}$ : в  $\{\eta_l\}$  входят все те  $c_m^\alpha$ , которые нельзя положить равными нулю, не изменив симметрию  $\Delta_{\rho_\alpha}$ , и все те  $c_n$ , которые получаются из них под действием преобразований группы симметрии высокосимметричной фазы. Точнее, минимальный набор  $\{c_i^\alpha\}$ , определяющий симметрию  $\Delta_{\rho_\alpha}$  низкосимметричной фазы, определяет и минимальный набор неприводимых представлений группы  $G$ , которые входят в разложение (2.3), и, следовательно, все те  $\{c_i\}$ , которые обязательно присутствуют в системе уравнений (2.4) и неравенств (2.5). Утверждение, что данная совокупность  $\{c_i\}$  из (2.3) образует ПП, разбивает задачу исследования (2.4) и (2.5) на две части. В первой изучаются основные особенности  $F(\{\eta_l\})$ , определяются симметрийные геометрические свойства этой функции, особенности описываемой ею фазовой диаграммы и т. д. Затем во второй части задача расширяется учетом остальных  $c_i$ . В заключение сделаем несколько общих замечаний.

Рассмотрим однокомпонентный ПП, т. е. тот случай, когда представление  $\tau_\eta$ , определяющее понижение симметрий при переходе, одномерное. Переход с таким ПП может приводить к единственному варианту понижения симметрии<sup>2</sup>:  $G_\alpha$  определяется тем, что  $\tau_\eta \neq 0$ . Однако уравнение (2.4) и для однокомпонентного ПП может иметь несколько решений, удовлетворяющих условию термодинамической устойчивости (2.5). Следовательно, в рамках теории, основанной на предположении, что свойства низкосимметрических фаз определяются значениями ПП, соответствующими минимуму неравновесного потенциала, можно описывать и переходы без изменения симметрии между двумя низкосимметрическими фазами, которые характеризуются разными значениями величины ПП. Естественно, такие переходы могут быть только переходами первого рода, и на фазовой диаграмме линии этих переходов могут заканчиваться в критической точке, в которой исчезает различие между двумя разными фазами одной симметрии.

Если  $\tau_\eta$  — многомерное представление, то при определенных, следующих из (2.4) соотношениях между  $\{\eta_i\}$  можно описать несколько вариантов понижения симметрии с заданным ПП. Ни один из этих вариантов не приведет к понижению группы симметрии вдвое. Среди возможных низкосимметрических фаз будут и те, симметрия которых описывается  $\{\eta_i\}$ . Следовательно, для многокомпонентного ПП задачи теории переходов могут быть разбиты на две группы: в первую группу задач входит определение симметрии низкосимметрических фаз, которые могут возникнуть, если ПП задан, и получение всех свойств низкосимметрических фаз, которые следуют только из соображений симметрии. Это угловая задача теории. Вторая группа задач ставит целью описание переходов между разными фазами одинаковой или разной симметрии (это радиальная задача теории, которая включает в себя и описание аномалий обобщенных восприимчивостей).

Условимся, что в дальнейшем представление, по которому преобразуется ПП, будет постулироваться, так как никакие модельные предположения о соотношении между величинами разных взаимодействий, которые необходимы для выделения  $\tau_\eta$ , при переходах первого рода не являются строгими. Везде в дальнейшем будем предполагать, что все изучаемые фазы вещества обладают кристаллической структурой, т. е. векторы  $k$ , характеризующие представления  $\tau_\eta$  группы  $G$ , имеют рациональные координаты в ортах обратной решетки. Как следствие этого представление  $\tau_\eta$  бесконечной группы  $G$  состоит из конечного числа разных элементов.

<sup>2</sup> Симметрия при таких переходах понижается вдвое. Действительно,  $\tau_\eta$  ортогонально полносимметричному представлению группы  $G$  и, следовательно, содержит равное число элементов, равных  $+1$  и  $-1$ . Симметрия низкосимметрической фазы  $G_1$  определяется теми элементами  $G$ , которые отображаются в представлении  $\tau_\eta$  в  $+1$ , т. е. оставляют инвариантными  $\Delta_F$ .

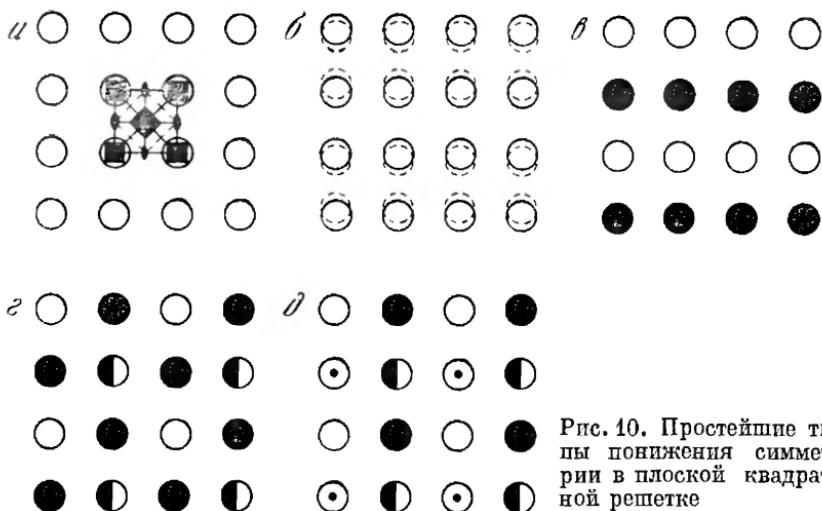


Рис. 10. Простейшие типы понижения симметрии в плоской квадратной решетке

**2.1.2. Иллюстрирующий пример.** Рассмотрим фазовый переход в гипотетическом кристалле, который состоит из одинаковых атомов, образующих в высокосимметричной фазе плоскую квадратную решетку. Перечислим элементы симметрии, оставляющие инвариантной плотность вероятности распределения заряда в таком кристалле (т. е. определим  $G$  или  $G_0$ ). Во-первых, это трансляции на векторы  $R_{nm} = na_1 + ma_2$ , где  $n$  и  $m$  — целые числа, а  $a_1$  и  $a_2$  — элементарные трансляции вдоль сторон квадрата. Во-вторых, «поворотные» элементы, определяющие кристаллический класс, отражения  $\sigma^1$  и  $\sigma^2$  в плоскостях, перпендикулярных векторам  $a_1$  и  $a_2$ , отражения  $\sigma^{12}$  и  $\sigma^{1\bar{2}}$  под углом  $\pi/4$  к векторам трансляций, повороты  $C_4^1$ ,  $C_4^2$ ,  $C_4^3$  соответственно на угол  $\pi/2$ ,  $\pi$ ,  $3\pi/4$  вокруг оси, проходящей через атом, принятый за начало координат. В-третьих, всевозможные произведения поворотных элементов на трансляции (рис. 10, а). Пусть в результате перехода возникло  $\Delta\rho$ , которое инвариантно только относительно трансляций  $R_{n,2m} = na_1 + 2ma_2$ , т. е. период низкосимметричной фазы удвоился вдоль  $a_2$ . Такое  $\Delta\rho$  может быть инвариантно только относительно следующих поворотных элементов;  $\sigma^1$ ,  $\sigma^2$  и  $C_4^2$ , которые вместе с  $R_{n,2m}$  входят в группу  $G_1$  (рис. 10, б, в). Обратная решетка, соответствующая  $G$ , тоже плоская квадратная, зона Брилюэна содержит все векторы  $k$ , расположенные внутри квадрата:

$$k = \mu b_1 + \nu b_2; \quad -\frac{\pi}{|a_1|} < |b_1| < \frac{\pi}{|a_1|}; \\ -\frac{\pi}{|a_2|} < |b_2| < \frac{\pi}{|a_2|}; \quad \mu, \nu \leq \frac{1}{2},$$

так как период в обратной решетке определяется векторами

$$b_1 = \frac{2\pi a_1}{|a_1|^2}; \quad b_2 = \frac{2\pi a_2}{|a_2|^2}.$$

В разложении  $\Delta\rho_1$  по симметрическим функциям  $\varphi_{k_{12}}(x, y)$  могут входить только функции, характеризуемые вектором  $k$  с координатами  $(00)$  и  $(01/2)$ . Для определения симметрии ПП в этом примере выпишем неприводимые представления  $G$ , характеризуемые векторами  $k_1=0$  и  $k_2=1/2b_2$  обратной решетки. Представления  $G$ , принадлежащие точке  $(00)$ , совпадают с представлениями точечной группы  $C_{4v}$  (см. например, [56]) и приведены в табл. 3.

Таблица 3

$g \in G$	$E$	$\sigma^1$	$\sigma^2$	$\sigma^{12}$	$\sigma^{\bar{1}\bar{2}}$	$C_4^1$	$C_4^2$	$C_4^3$	$a_1$	$a_2$
$g_T$	$X$ $Y$	$-X$ $Y$	$X$ $-Y$	$-Y$ $-X$	$Y$ $X$	$Y$ $-X$	$-X$ $-Y$	$-Y$ $X$	$X + a_1$ $Y$	$X$ $Y + a_2$
$\Gamma_1(R_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1 (-1)	1 (-1)
$\Gamma_2(R_2)$	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1 (-1)	1 (-1)
$\Gamma_3(R_3)$	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1 (-1)	1 (-1)
$\Gamma_4(R_4)$	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1 (-1)	1 (-1)
$\Gamma_{51}(R_{51})$	1 0	-1 0	1 0	0 -1	0 1	0 1	-1 0	0 -1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\Gamma_{52}(R_{52})$	0 1	0 1	0 -1	-1 0	1 0	-1 0	0 -1	1 0	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

Для того чтобы построить представления  $G_0$  в точке  $k_2$ , определим группу волнового вектора  $\hat{G}_{k_2}$  — точечную группу, состоящую из поворотных элементов  $G_0$ , под действием которых вектор  $k_2$  либо не изменяется, либо переходит в эквивалентный. Поскольку в разбираемом примере  $G_0$  — симорфная группа (для нее в качестве определяющих можно выбрать поворотные операции, не содержащие трансляций на доли периода решетки), то  $G_{k_2} \subset \frac{G}{T}$ , где  $T$  — группа трансляций, причем (это тоже совпадение)  $G_{k_2} \equiv G_{k_1}$ . Затем построим нагруженные представления  $G_{k_2}$ . Метод построения нагруженных представлений изложен в [54], сами нагруженные представления для разных точек зоны Бриллюэна пространственных групп приведены в [64]<sup>3</sup>. В рассматриваемом примере из-за симорфности  $G$  эти представления совпадают с представлениями точечной группы  $D_2$  [56], изоморфной  $G_{k_1}$  (см. табл. 4).

Метод построения полных представлений по нагруженным (или проективным) конструктивно сводится к следующему. Пусть

<sup>3</sup> Полные представления пространственных групп в различных точках зоны Бриллюэна построены в таблицах [65].

звезда вектора  $\mathbf{k}$  состоит из  $l$  векторов  $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_l$ , операции  $g_m, g_n$  и  $g_i \in G_0$ , причем

$$g_m \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_m, \quad g_n \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_n, \\ g_i \mathbf{k}_m = \mathbf{k}_n. \quad (2.6)$$

Тогда в группе  $G_{\mathbf{k}_1}$  волнового вектора есть операция

$$g_0(g_i) = g_n^{-1} g_i g_m. \quad (2.7)$$

Таблица 4

$G_{\mathbf{k}_1}$	$E$	$\sigma^1$	$\sigma^2$	$C_4^2$
$\tau_1$	1	1	1	1
$\tau_2$	1	-1	-1	1
$\tau_3$	1	-1	1	-1
$\tau_4$	1	1	-1	-1

Следовательно, матрица полного представления  $M(g_i)$ , построенного из нагруженного представления  $\tau_i$ , имеет блочную структуру, причем структура блоков  $M_{ik}(g_i)$  определяется по (2.6), а сами блоки находятся из (2.7). В разбираемом примере звезда вектора  $\mathbf{k}_2$  состоит из двух векторов:  $\mathbf{k}_2^{(1)} = \frac{1}{2}\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{k}_2^{(2)} = \frac{1}{2}\mathbf{b}_2$ , причем  $\sigma^{12}\mathbf{k}_2^{(1)} = \mathbf{k}_2^{(2)}$ . Поскольку  $(\sigma^{12})^{-1} = \sigma^{12}$ , то, например, для  $C_4^1$  получаем согласно (2.6) блочную структуру  $M_{11} = M_{22} = 0$ , а для определения матричного элемента  $M_{12}(C_4^1)$  находим  $g_i = C_4^1 \sigma^{12} = \sigma^2$ . В результате подобных вычислений получаем табл. 5 неприводимых представлений  $G$ , построенных на базисных функциях, трансляционная симметрия которых характеризуется  $\mathbf{k}_2^{(1)}$  и  $\mathbf{k}_2^{(2)}$ .

Таблица 5

	$E$	$\sigma^1$	$\sigma^2$	$C_4^2$	$\sigma^{12}$	$\sigma^{12}$	$C_4^1$	$C_4^3$
$X_{11}$	1 0	1 0	1 0	1 0	0 1	0 1	0 1	0 1
$X_{12}$	0 1	0 1	0 1	0 1	1 0	1 0	1 0	1 0
$X_{21}$	1 0	-1 0	-1 0	1 0	0 1	0 1	0 -1	0 -1
$X_{22}$	0 1	0 -1	0 -1	0 1	1 0	1 0	-1 0	-1 0
$X_{31}$	1 0	-1 0	1 0	-1 0	0 1	0 -1	0 -1	0 1
$X_{32}$	0 1	0 1	0 -1	0 -1	1 0	-1 0	1 0	-1 0
$X_{41}$	1 0	1 0	-1 0	-1 0	0 1	0 -1	0 1	0 -1
$X_{42}$	0 1	0 -1	0 1	0 -1	1 0	-1 0	-1 0	1 0

Из табл. 3 и 5 видно, что (так как  $\cos a_2 \mathbf{k}_2 = -1$ )

$$\Delta \rho_1 = \eta_2 X_{12}(\mathbf{r}) \cos \frac{\mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r} + \mu_1 F_2(\mathbf{r})$$

и что только  $\eta_1$  и  $\eta_2$  входят в компоненты ПП 4.

\* Ниже для упрощения записи  $\Delta \rho_1$  везде, где это не может привести к путанице, часть функции Блоха, сохраняющая период высокосимметричной фазы, опускается.

Действительно, если положить  $\mu_1=0$ , то симметрия  $\Delta \varphi_1$  не повысится, если же положить  $\eta_2=0$ , то симметрия повысится, например возникнет дополнительный элемент симметрии — трансляция на  $a_2$ . Действуя разными элементами  $G$  на  $\varphi_1$ , получаем, что неравновесный потенциал следует рассматривать в виде нелинейной функции по меньшей мере двух параметров:  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , т. е.

$$\Delta \varphi = \eta_1 \cos \frac{b_1}{2} r + \eta_2 \cos \frac{b_2}{2} r.$$

Проиллюстрируем на этом примере те трудности, которые возникают перед феноменологической теорией. Предположим, что неравновесный потенциал имеет вид ряда по степеням компонент ПП. Такие ряды во введении получались при аппроксимации модельных потенциалов. В феноменологической теории коэффициенты разложения предполагаются произвольными функциями внешних условий (см. введение).

Выше было установлено, что известное изменение симметрии простой квадратной решетки от  $G$  к  $G_1$  описывается одним двухкомпонентным ПП. Зададимся вопросом, какие еще понижения симметрии могут быть описаны тем же двухкомпонентным ПП? Для прямого решения такого вопроса в рамках термодинамической теории необходимо знать уравнения состояния, т. е. явный вид зависимости  $F(\eta_1, \eta_2)$ , который определяется симметрией  $G$  и трансформационными свойствами  $\{\eta_i\}$ . Так как  $F(\eta_1, \eta_2)$  — целая рациональная функция, инвариантная относительно преобразований  $G$ , то ее можно записать в виде бесконечного ряда, который в рассматриваемом случае имеет вид (способ получения рядов  $F(\eta_i)$  в феноменологической теории изложен в ряде учебников, см., например, [53], и обсуждается подробно в гл. 3 и 4)

$$\begin{aligned} F = & A_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + B_1(\eta_1^4 + \eta_2^4) + B_2\eta_1^2\eta_2^2 + C_1(\eta_1^6 + \eta_2^6) + \\ & + C_2(\eta_1^4\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_2^4) + D_1(\eta_1^8 + \eta_2^8) + D_2(\eta_1^6\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_2^6) + \\ & + D_3\eta_1^4\eta_2^4 + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

Для того чтобы уравнения состояния можно было решить, обычно ограничиваются рассмотрением в (2.4) нескольких первых степеней, т. е. предполагают, что  $F$  — полином конечной степени. Это уже модель, и она обладает всеми недостатками модельного описания. Предположим, что  $F$  — полином четвертой степени. В этом случае необходимо положить  $B_1 > 0$ ,  $4B_1^2 - B_2^2 > 0$ , иначе выбранный неравновесный потенциал будет описывать состояние вещества, абсолютно неустойчивое относительно бесконечных флуктуаций ПП (ср. с результатами на рис. 1 и 3). Уравнения состояния (2.4) в рассматриваемом случае принимают вид

$$2\eta_1(A_1 + 2B_1\eta_1^2 + B_2\eta_2^2) = 0, \quad 2\eta_2(A_1 + 2B_1\eta_2^2 + B_2\eta_1^2) = 0. \quad (2.9)$$

Тривиальное решение (2.9)  $\eta_1 = \eta_2 = 0$  описывает высокосимметричную фазу с симметрией  $G_0$ . Термодинамический потенциал этой

фазы согласно сказанному выше принимается за начало отсчета энергии всех фаз. Уравнения (2.9) имеют еще восемь решений:

$$1, 2) \eta_1 = 0, \eta_2 = \pm \left( -\frac{A_1}{2B_1} \right)^{1/2}; \quad 3, 4) \eta_2 = 0, \eta_1 = \pm \left( -\frac{A_1}{2B_1} \right)^{1/2}; \\ 5, 6, 7, 8) \eta_1 = \pm \eta_2 = \pm \left( \frac{-A_1}{2B_1 + B_2} \right)^{1/2}. \quad (2.10)$$

Для принятого  $F(\eta_1, \eta_2)$  вторые производные по компонентам ПП имеют вид

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1^2} = 2(A_1 + 2B_1\eta_1^2 + B_2\eta_2^2) + 8B_1\eta_1^2, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} = 4B_2\eta_1\eta_2, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_2^2} = 2(A_1 + 2B_1\eta_2^2 + B_2\eta_1^2) + 8B_1\eta_2^2. \quad (2.11)$$

Заметим, что и неравновесный потенциал (2.8), и уравнения состояния (2.9), и условия устойчивости, следующие из (2.11), инвариантны относительно переобозначений  $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$ . Это может означать, что те решения (2.9), которые переходят друг в друга при таких переобозначениях, описывают разные домены одной и той же фазы вещества. Словом «может» подчеркнуто, что при проводимых модельных вычислениях такое заключение мало обосновано: возможно, при учете более далеких членов разложения замеченная инвариантность пропадет. Однако в разбираемом простом примере предположение, что таким образом можно классифицировать решения, описывающие разные домены одной фазы и разные фазы, правильно, и поэтому первые четыре решения (2.10) описывают одну и ту же фазу с симметрией  $G_1$ , а решения 5)–8) описывают другую фазу с симметрией  $G_2$  (см. рис. 10, г). В фазе с симметрией  $G_2$   $\Delta p_2 = \pm \eta \left( \cos \frac{B_1}{2} r + \cos \frac{B_2}{2} r \right)$ . Это означает, что согласно табл. 5 группа  $G_2$  содержит все трансляции вида  $R_{2m2n} = 2na_1 + 2ma_2$ , все поворотные элементы  $G$ , проходящие через начало координат, и всевозможные произведения поворотных элементов на трансляции  $R_{2m2n}$ . Условия устойчивости для фазы с симметрией  $G_1$  принимает вид

$$B_1 > 0, \quad 2B_1 - B_2 < 0 \quad \left( -\frac{A_1}{B_1} > 0 \right), \quad (2.12)$$

для фазы с симметрией  $G_2$

$$B_1 > 0, \quad 2B_1 - B_2 > 0 \quad \left( -\frac{A_1}{2B_1 + B_2} > 0 \right). \quad (2.13)$$

В скобках записано условие действительности решения уравнения состояния  $\eta^2 \neq 0$ . Таким образом, при прямом рассмотрении получено, что, кроме фазы с симметрией  $G_1$ , с тем же ПП возможно описание перехода в фазу с симметрией  $G_2$ . Для перехода в фазу  $G_2$  так же, как и для перехода в фазу с симметрией  $G_1$ , необходимо, чтобы обобщенный модуль упругости  $A_1$  изменил знак, причем, то,

какая из фаз (с симметрией  $G_1$  или  $G_2$ ) реализуется, зависит от соотношения между нелинейными взаимодействиями (в данном случае для рассматриваемого гипотетического плоского кристалла от знака  $2B_1 - B_2$ ).

Продолжим рассмотрение вопроса о низкосимметричных фазах. Предположим, что  $F(\eta_1, \eta_2)$  — полином шестой степени. Соответствующие уравнения состояния

$$\begin{aligned} 2\eta_1(A_1 + 2B_1\eta_1^2 + B_2\eta_2^2 + 3C_1\eta_1^4 + 2C_2\eta_1^2\eta_2^2) &= 0, \\ 2\eta_2(A_1 + 2B_1\eta_2^2 + B_2\eta_1^2 + 3C_1\eta_2^4 + 2C_2\eta_1^2\eta_2^2) &= 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

кроме решений с симметрией  $G_1$  и  $G_2$  допускают еще и решения, для которых симметрия решетки описывается группой  $G_3$  (см. рис. 10,  $\partial$ ). Подгруппа трансляций  $G_3$  совпадает с подгруппой трансляций  $G_2$ , а кристаллический класс симметрии совпадает с классом  $G_1$ . Решение (2.14), соответствующее симметрии  $G_3$ , имеет вид

$$\begin{aligned} \eta_1^2 + \eta_2^2 &= -\frac{2B_1 - B_2}{3C_1}, \\ \eta_1^2 - \eta_2^2 &= \pm \left[ \frac{(2B_1 - B_2)^2}{3C_1} - 4 \frac{3C_1 A_1 - B_2 (2B_1 + B_2)}{3C_1 - 2C_2} \right]^{1/2} \left( \frac{1}{12C_1} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Однако непосредственное вычисление условий устойчивости в предположении, что  $F(\eta_1, \eta_2)$  — полином шестой степени, показывает, что решение (2.15) соответствует максимуму, а не минимуму  $F$ . Чтобы установить, возможна ли фаза с симметрией  $G_3$ , следует рассмотреть потенциал более высокой степени, чем шестая. Если потенциал восьмой степени, то уравнения состояния бикубические. Записать решение таких уравнений в общем виде можно хотя бы по формулам Кардано, однако по формулам Кардано даже действительные решения имеют комплексный вид, и обсуждение свойств описываемых фаз встречает значительные математические трудности. Для ответа на вопрос, может ли реализоваться фаза  $G_3$ , можно пытаться делать разные предположения о соотношении между коэффициентами в разложении  $F(\eta_1, \eta_2)$ . При этом удается показать, что есть частные виды  $F(\eta_1, \eta_2)$ , с помощью которых можно описать переход  $G \rightarrow G_3$ . Однако ответить на вопрос, существуют ли еще низкосимметричные фазы, описываемые  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , при прямом решении уравнений состояния трудно.

Зададимся вопросом, какие дополнительные искажения симметрии с необходимостью будут присутствовать в каждой из найденных выше низкосимметричных фаз, описываемых двухкомпонентным ПП. Чтобы ответить на него, в обсуждаемом примере необходимо записать  $F$  как функцию не только  $\eta_1, \eta_2$ , но и других коэффициентов в разложении  $\Delta_p$  по симметрическим волнам вероятности распределения заряда. Будем по-прежнему считать, что только  $\eta_1, \eta_2$  образуют компоненты ПП. Как видно из приводимых в гл. 5 расчетов, это означает, что обобщенные модули упругости для обобщенных координат  $C_1, \dots, C_m$

(кроме  $\eta_1$  и  $\eta_2$ ) «велики» по сравнению с нелинейными взаимодействиями  $C_i$  с компонентами ПП. Только в этом случае достаточно рассмотреть  $F$  как функцию  $C_i$  не выше второй степени.

Ограничимся рассмотрением флуктуаций  $\Delta\rho$  с  $k=0, \frac{1}{2}\mathbf{b}_1, \frac{1}{2}\mathbf{b}_2, \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)$  ( дальнейший анализ показывает целесообразность такого выбора). Представления группы  $G_0$ , соответствующие однолучевой звезде вектора  $k=\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)$ , для элементов, составляющих кристаллический класс, совпадают с представлениями группы  $G$  в центре зоны Бриллюэна. Коэффициенты разложения  $\Delta\rho$  по функциям в центре зоны Бриллюэна будем обозначать  $\mu_{i\alpha}$  в точке  $k=\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)=\xi_{i\alpha}$ , где  $i$  — номер представления,  $\alpha$  — номер строки представления  $i$ , если оно многомерно. Тогда

$$\begin{aligned}\Delta\rho = & \sum_{i=1}^4 \left[ \mu_i \Gamma_i(\mathbf{r}) + \xi_i R_i(\mathbf{r}) \cos\left(\frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2}\mathbf{r}\right) \right] + \\ & + \sum_{\alpha=1}^2 \left[ \mu_{5\alpha} \Gamma_{5\alpha}(\mathbf{r}) + \xi_{5\alpha} R_{5\alpha}(\mathbf{r}) \cos\left(\frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2}\mathbf{r}\right) \right] + \\ & + \sum_{i=1}^4 \sum_{\alpha=1}^2 C_{i\alpha} X_{i\alpha}(\mathbf{r}) \cos\left(\frac{\mathbf{b}_\alpha \mathbf{r}}{2}\right).\end{aligned}\quad (2.16)$$

Здесь  $C_{1\alpha} = \eta_\alpha$ . Соответственно

$$\begin{aligned}F(\mu_{i\alpha}, \xi_{i\alpha}, C_{i\alpha}) = & F(\eta_\alpha) + \sum_{i\alpha} [\alpha_i (\mu_{i\alpha})^2 + \\ & + \beta_i (\xi_{i\alpha})^2 + \gamma_i (C_{i\alpha})^2] + \sigma_1 \eta_1 \eta_2 C_{21} C_{22} + \sigma_2 (\eta_1^2 C_{21}^2 + \eta_2^2 C_{22}^2) + \\ & + \sigma_3 (\eta_1^2 C_{31}^2 + \eta_2^2 C_{32}^2) + \sigma_4 (\eta_1^2 C_{41}^2 + \eta_2^2 C_{42}^2) + \lambda_1 \eta_1 \eta_2 \xi_1 + \\ & + \lambda_2 \eta_1 \eta_2 (\eta_1^2 - \eta_2^2) \xi_2 + \lambda_3 (\eta_1^2 \xi_{51}^2 + \eta_2^2 \xi_{52}^2) + \\ & + \chi_1 (\eta_1^2 - \eta_2^2) \mu_2 + \chi_2 (\eta_1^2 \mu_{51}^2 + \eta_2^2 \mu_{52}^2).\end{aligned}\quad (2.17)$$

$F(\eta_\alpha)$  определяется рядом (2.8), а все коэффициенты  $\alpha_i, \beta_i, \dots, \chi_i$  — инвариантные относительно  $G$  функции  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , т. е. имеют структуру, аналогичную (2.8). В принятом в (2.17) модельном приближении задачу о вынужденных (или несобственных) иска- жениях структуры, которые с необходимостью возникают в низко- симметрических фазах, следует решать по теории возмущений. Это означает, что сначала без учета взаимодействий между разными симметрическими координатами решаются уравнения (2.14). Затем решаются уравнения состояния для симметрических координат, не входящих в ПП, причем в эти решения подставляют равновесные значения ПП, полученные на предыдущем этапе. Так, считается, что уравнение состояния

$$\partial F / \partial \xi_1 = 2\beta_1 \xi_1 + \lambda_1 \eta_1 \eta_2 = 0 \quad (2.18)$$

имеет решение  $\xi_1 = -\lambda_1^0 \eta_1^0 \eta_2^0 / 2\beta_1^0$ , где индекс 0 означает, что должны быть подставлены равновесные значения  $\eta_1^0$  и  $\eta_2^0$  для той или иной

фазы. Решая таким образом уравнения состояния для всех  $\xi_{i\alpha}$ ,  $\mu_{i\alpha}$  и  $C_{i\alpha}$ , получаем, что при понижении симметрии, описываемом  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , могут возникнуть дополнительные искажения, характеризуемые

$$\mu_2 = \frac{-\chi_1^0 (\eta_1^0 - \eta_2^0)}{2\alpha_2^0}, \quad \xi_1 = \frac{-\lambda_1 \eta_1 \eta_2}{2\beta_1^0}, \quad \xi_2 = \frac{-\lambda_2 (\eta_1^0 - \eta_2^0) \eta_1 \eta_2}{2\beta_2^0}. \quad (2.19)$$

Следовательно,  $\Delta\rho_\alpha$  для трех рассмотренных выше низкосимметричных фаз с симметрией  $G_\alpha$  имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta\rho_1 &= \eta \cos \frac{\mathbf{b}_1}{2} \mathbf{r} + \mu_2, \\ \Delta\rho_2 &= \eta \left( \cos \frac{\mathbf{b}_1}{2} \mathbf{r} + \cos \frac{\mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r} \right) + \xi_1 \cos \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r}, \\ \Delta\rho_3 &= \eta_1 \cos \frac{\mathbf{b}_1}{2} \mathbf{r} + \eta_2 \cos \frac{\mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r} + \xi_1 \cos \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r} + \\ &+ \xi_2 \cos \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r} + \mu_2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Искажения структуры, описываемые  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\mu_2$ , связаны с компонентами ПП согласно (2.19). В частности, из (2.19) следует, что вынужденные искажения в определенных парах разных доменов одинаковы, т. е. они не определяют понижения симметрии. Из сказанного видно, что другие волны вероятности  $\epsilon_i$  в (2.16) можно не рассматривать — они не могут быть вынужденными для рассматриваемого ПП. Действительно, из-за инвариантности членов, описывающих взаимодействие  $\epsilon_i$  с компонентами ПП относительно трансляций из  $G$ , такие взаимодействия не могут быть линейными по  $\epsilon_i$ .

Рассмотрим вопрос о температурном поведении обобщенных восприимчивостей при переходах. Пусть температурное поведение  $\eta_1$  и  $\eta_2$  можно измерить, тогда по результатам расчетов, приведенных выше, можно сделать заключение о температурном поведении коэффициентов неравновесного потенциала. Однако прямое измерение  $\eta_1$  и  $\eta_2$  обычно затруднено, температурные зависимости коэффициентов неравновесного потенциала определяются из посторонних для термодинамики соображений, например статистических расчетов на базе микроскопических моделей, как это, например, делается во введении. После того как температурная зависимость коэффициентов неравновесного потенциала определена и уравнения состояния решены, легко определяются и все температурные аномалии при переходе. Например, аномальная часть теплоемкости (обобщенной восприимчивости к температурным воздействиям)  $C_p^\alpha = -\frac{1}{T} \frac{\partial^2 F^0}{\partial T^2}$ , где индекс  $0$  означает, что в  $F(\eta)$  подставлены равновесные значения  $\eta_i(T)$ , и скрытая теплота, которая характеризует переход первого рода между фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , определяются из  $\Delta Q = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial F_\alpha}{\partial T} - \frac{\partial F_\beta}{\partial T} \right)$ , где обе производные потенциала по температуре берутся в точке перехода первого рода.

Иногда вместо вычисления или экспериментального определения температурной зависимости коэффициентов неравновесного потенциала она просто постулируется. Простейшее из предположений о температурной зависимости заключается в том, что вблизи точки перехода только один из коэффициентов считается зависящим от температуры, причем линейно, например в (2.8)  $A_1 = \alpha (T - T_c)$ , а остальные коэффициенты постоянны. В этом случае легко получить ряд соотношений, например в предположении, что  $F$  есть полином четвертой степени:

$$\eta \sim (T_c - T)^{1/2}; \quad \xi_1 \sim (T_c - T); \quad \xi_2 \sim (T - T_c)^2; \quad \mu \sim (T - T_c); \quad (2.21)$$

$$\xi_{n\eta}^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = T - T_c; \quad \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \xi_1^2} \right|_{\eta=0} - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \xi_1^2} \right|_{\eta_1=\eta_2} = \Delta \gamma \xi_1^{-1} > 0.$$

Ясно, что все результаты типа (2.21) являются следствием ряда предположений, основанием для которых в разбираемом подходе является только математическая простота вычислений. Можно говорить о зависимости измеримых характеристик и от других скалярных внешних воздействий, например от давления или концентрации примеси в пределах нераспадающегося твердого раствора. При этом удается вычислить аномалии обобщенных восприимчивостей по отношению к этим воздействиям, но приходится всегда делать предположения, аналогичные тем, которые делались при описании температурного поведения.

**2.1.3. Трудности модельного рассмотрения в феноменологической теории.** Прямой путь решения уравнений состояния привлекает тем, что если известна зависимость  $\eta_i$  от феноменологических коэффициентов неравновесного потенциала, то расширяются возможности как для сопоставления теории с экспериментом, так и для теоретических предсказаний аномалий физических величин при переходе. Однако это требует модельных предположений о виде неравновесного потенциала. На простом примере было проиллюстрировано, что такой подход наталкивается на серьезные математические трудности. Для многокомпонентных ПП подход в рамках феноменологических моделей применим практически только, если неравновесный потенциал — полином четвертой степени.

Выделим те вопросы, которые в рассматриваемом подходе оставались в стороне.

1. Какой степенью в зависимости  $F(\eta_i)$  следует ограничиться, чтобы получить все разные по симметрии решения уравнений состояния?

2. Как провести строгое доказательство того, что два решения уравнений состояния одинаковой симметрии соответствуют разным фазам или разным доменам одной фазы вещества? Этот вопрос требует пояснения. Можно привести примеры, в которых энергии одинаковых по симметрии, но физически разных фаз, их области устойчивости и другие характеристики начинают различаться,

только если учесть члены неравновесного потенциала двенадцатой степени по компонентам ПП. Соответствующие уравнения состояния десятой степени по компонентам ПП в общем виде не решаются. Можно только сказать, что некоторые переобозначения компонент ПП, относительно которых потенциал более низкой степени был инвариантен, не оставляют инвариантным потенциал двенадцатой степени. Но как узнать для заданного ПП, какой степенью надо ограничиться, чтобы не указать лишних переобозначений, оставляющих инвариантным потенциал, и как перебрать все переобозначения, оставляющие инвариантным полином  $F(\eta_i)$  сколь угодно большой степени?

3. Если ограничиться низкой степенью  $F(\eta_i)$ , то можно получить решения определенной симметрии, которые не будут решениями уравнений состояния, соответствующих полиному более высокой степени. Как выделить такие лишние решения уравнений состояния?

4. Если рассмотреть полиномы  $F(\eta_i)$  высоких степеней, то решить уравнения состояния в общем виде невозможно. Если же делать предположения о коэффициентах полинома  $F(\eta_i)$  (т. е. строить правдоподобные модели), то некоторые выводы теории окажутся прямым следствием сделанных предположений, а не термодинамических законов. Как отделить правильные следствия модельных теорий от неправильных? Этот вопрос в несколько измененном виде существует во всех модельных теориях (см. гл. 1).

5. Нелинейные взаимодействия между ПП и некоторыми другими симметрическими координатами кристалла могут при некоторых внешних условиях оказаться не малыми. В этом случае решение уравнений состояния резко усложняется и возникает вопрос о критериях малости взаимодействий. Существует аналогичная проблема количественных и качественных критерииев малости величины ПП. Такие критерии позволяют решить, что правильнее при «не малом ПП»: учитывать высокие степени в полиноме  $F(n_i)$  или подгонять результаты вычислений к экспериментальным данным за счет подбора величины коэффициентов потенциалов более низкой степени? Получить ответы на эти и еще целый ряд подобных вопросов и есть цель дальнейшего изложения.

Из сказанного ясно, что модельный подход в рамках феноменологической теории не лучше микроскопических модельных подходов. Он оставляет в стороне вопрос о зависимости коэффициентов потенциала от внешних условий и фактически не приводит к существенным преимуществам. В следующих разделах мы откажемся от модельных предположений и пойдем по другому пути построения феноменологической теории.

## 2.2. Метод геометрического решения угловой задачи

В этом разделе описан простой метод точного безмодельного решения некоторых геометрических задач теории фазовых переходов.

**2.2.1. Общее рассмотрение.** Все отмеченные в предыдущем разделе трудности связаны с тем, что с самого начала построения теории используется явный вид решения уравнения состояния. Откажемся от этого шага и будем интересоваться только теми выводами, которые представляют собой необходимое следствие соображений симметрии, а не явного вида зависимости ПП от феноменологических параметров. В этом разделе рассмотрим *угловую задачу теории*. Пусть известна группа симметрии высокосимметричной фазы. Определим симметрию низкосимметричных фаз, которые могут возникнуть с заданным ПП, и опишем те свойства низкосимметричных фаз, которые являются точным следствием симметрии  $G$  и трансформационных свойств ПП. Для того чтобы упростить выявление необходимых свойств решений уравнений состояния, приведем наглядную геометрическую интерпретацию.

Рассмотрим неравновесный потенциал как функцию компонент ПП  $F \equiv F(\eta_1, \dots, \eta_k) \equiv F(\eta_k)$ . В этом случае уравнение состояния (2.4) принимает вид

$$\frac{\partial F(\eta_k)}{\partial \eta_j} = 0, \quad j = 1, \dots, m, \quad (2.22)$$

где  $m$  — размерность представления  $\tau_\eta$ .

Введем в рассмотрение  $m$ -мерное евклидово пространство  $\epsilon_m$ . В этом пространстве определим декартову систему координат с ортами  $e_1, \dots, e_m$ . На осях выбранной системы координат будем откладывать значения компонент ПП  $\eta_1, \dots, \eta_m$ . В  $\epsilon_m$ -пространстве совокупность  $\{\eta_k\}$  можно рассматривать как проекции вектора  $\eta$  на орты  $e_1, \dots, e_m$ . Неравновесный потенциал  $F(\eta)$  можно рассматривать как скалярную функцию, определенную в  $\epsilon_m$ . Тогда  $\{\partial F / \partial \eta_k\} \equiv \partial F / \partial \eta$  — вектор-функция, определенная в  $\epsilon_m$ , в  $\{\partial^2 F / \partial \eta_i \partial \eta_k\}$  — компоненты двухвалентной тензор-функции и т. д.

Каждой операции  $g \in G$  в представлении  $\tau_\eta$  соответствует некоторая матрица размерности  $m \times m$ . Поскольку рассматривается унитарное представление  $G$ , то эту матрицу  $\tau_\eta(g)$  в пространстве  $\epsilon_m$  можно рассматривать как некоторую операцию, сохраняющую расстояние между точками и оставляющую неподвижным начало координат. Геометрический смысл этой операции легче всего понять, если диагонализировать матрицу  $\tau_\eta(g)$ , т. е. записать ее в системе координат, орты которой совпадают с направлением собственных векторов матрицы  $\tau_\eta(g)$  в  $\epsilon_m$ . В такой системе

координат очевидно, что собственному значению  $-1$  соответствует инверсия относительно начала координат соответствующего направления. Поскольку представление  $\tau_\eta$  — физически неприводимое, каждому комплексному собственному значению  $e^{i\varphi}$  в матрице  $\tau_\eta(g)$  можно сопоставить комплексно сопряженное  $e^{-i\varphi}$ . Наличие пары комплексно сопряженных собственных значений  $e^{i\varphi}$  и  $e^{-i\varphi}$  матрицы  $\tau_\eta(g)$  означает, что она производит поворот вокруг начала координат в двумерной плоскости, определяемой собственными векторами, соответствующими этим собственным значениям. Собственное значение  $+1$  указывает на инвариантность направления, определяемого соответствующим собственным вектором относительно операции  $\tau_\eta(g)$  в  $\epsilon_m$ . Практически при определении геометрического смысла  $\tau_\eta(g)$  достаточно найти собственные значения матрицы, не определяя конкретного вида операции поворота координат в  $\epsilon_m$ , диагонализирующую  $\tau_\eta(g)$ .

После сказанного очевидно, что в пространстве  $\epsilon_m$  представление  $\tau_\eta$  можно интерпретировать как точечную группу  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . По традиции выделим те группы  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ , которые возникают, если представление  $\tau_\eta$  неприводимо (первое условие Ландау возможности существования линии переходов второго рода), а вектор  $k$ , характеризующий это представление, имеет выделенную симметрию в обратном пространстве, т. е. симметрия этих точек в зоне Бриллюэна отличается от симметрии всех близлежащих (смягченное условие Лифшица). Таких групп  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  106, будем их называть  $L$ -группами. Заметим, что весь аппарат теории без изменений применим и к описанию более сложных упорядочений.

Поскольку группа  $G$  имеет бесконечный порядок, а ее представление  $\tau_\eta$  конечное (не конечномерное (!), а состоит из ограниченного числа элементов), то каждой матрице  $\tau_\eta(g)$  соответствует бесконечное число элементов  $g_i \in G$ . В частности, если определена операция  $g_i$ , которой соответствует матрица  $\tau_\eta(g_i)$ , то этой же матрице соответствуют все операции  $G$ , полученные из  $g_i$  путем добавления тех трансляций  $t \in T$ , для которых  $e^{ik_i t} = 1$  для всех векторов  $k_i$ , присутствующих в ПП (напомним, что  $\eta_i = C_{kn_i}$ ). Элементы группы  $G$ , которым соответствует единичная операция в  $\tau_\eta$ , образуют бесконечную подгруппу  $\Gamma(\tau_\eta) \equiv \Gamma(\eta)$ , называемую ядром гомоморфизма  $G$  по представлению  $\tau_\eta$ . Если известна некоторая операция  $g_i$ , которой в представлении  $\tau_\eta$  соответствует матрица  $\tau_\eta(g_i)$ , то все остальные элементы  $g_i \in G$ , соответствующие этой матрице в представлении  $\tau_\eta$ , можно получить, умножая элементы  $\Gamma(\eta)$  на  $g_i$ .

Неравновесный термодинамический потенциал  $F$  инвариантен относительно всех операций из  $G$ , и, следовательно, как функция  $\eta$  он инвариантен относительно всей преобразований  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ .

Систему уравнений (2.22) теперь можно рассматривать как

равенство нулю некоторого вектора  $\mathbf{f}$  с компонентами  $\partial F / \partial \eta_k$ . Под действием всех операций  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  система (2.22) переходит в эквивалентную, причем ни одно из  $m$  уравнений не остается инвариантным относительно всех операций  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ , так как по определению ПП в  $\tau_\eta$  не входит единичное представление. Ковариантный вектор  $\mathbf{f}$  преобразуется так же, как и контравариантный вектор  $\eta$  ( $\epsilon_m$  — пространство евклидово). Следовательно, если существует решение системы (2.22) общего вида (т. е. решение, в котором все  $\eta_i = \eta_i^0$  и никак не связаны между собой), то это решение в  $\epsilon_m$  инвариантно лишь относительно тривиальной подгруппы  $\mathcal{G}$ , состоящей из одного единичного элемента  $E$ . Это означает, что в обычном трехмерном пространстве  $\Delta_{\rho_\alpha}$ , соответствующее такому решению  $\{\eta_k^0\}$ , инвариантно только относительно операций  $\Gamma(\eta)$ . Таким образом, симметрия низкосимметричной фазы описывается группой  $\Gamma(\eta)$ .

Однако уравнения (2.22) могут иметь в качестве решения и другие векторы  $\eta_\alpha^0$ , которые обладают более высокой симметрией в  $\epsilon_m$ . Такие векторы лежат в подпространстве  $\epsilon_m$ , которое инвариантно только относительно некоторых операций  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Элементы  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ , оставляющие инвариантным соответствующее  $\eta_\alpha$  подпространство  $\epsilon_r$ , в  $\epsilon_m$  образуют подгруппу  $H_\alpha \subset \mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Симметрия фазы кристалла, описываемой таким выделенным по симметрии в  $\epsilon_m$  решением системы (2.22), определяется группой

$$G_\alpha = \Gamma(\tau_\eta) + g_1 \Gamma(\eta) + g_2 \Gamma(\eta) + \dots + g_l \Gamma(\eta). \quad (2.23)$$

Здесь  $g_k (k=1, \dots, l)$  — элементы группы  $G$ , которым в  $\tau_\eta$  соответствуют элементы  $h_k \in H_\alpha(\tau_\eta)$ . Таким образом, классификация решений системы уравнений (2.22) по симметрии относительно  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  в  $\epsilon_m$  полностью решает задачу перечисления низкосимметричных фаз.

Из приведенных рассуждений следует метод определения всех возможных различных по симметрии решений уравнений состояния (2.22). Для этого просто перечисляются все подгруппы  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ , оставляющие инвариантными некоторые подпространства размерности  $r$ ,  $\epsilon_r \subset \epsilon_m (r < m)$ . Только эти подгруппы  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  могут описывать симметрию решений уравнений (2.22). Только они оставляют инвариантным любой вектор, в том числе и  $\eta_\alpha^0$ , который лежит в  $\epsilon_r$ : все остальные подгруппы  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  не могут описывать симметрию направления  $\eta_\alpha^0$ , так как по определению не оставляют его инвариантным. Среди точечных групп  $H_\alpha(\tau_\eta)$  есть эквивалентные, т. е. одна из этих групп может быть переведена в другую путем преобразования координат в  $\epsilon_m$ , описываемого операцией  $\tau_\eta(g_k)$ , причем  $\tau_\eta(g_k)$  не входит ни в одну из этих эквивалентных групп  $H_\alpha$ . В обычном трехмерном пространстве таким эквивалентным группам  $H_{\alpha_1}(\tau_\eta)$  и  $H_{\alpha_2}(\tau_\eta)$  соответствуют одинаковые простран-

ственные группы низкосимметричной фазы кристалла  $G_{v_1}$  и  $G_{v_2}$ , причем элементы групп  $G_{v_1}$  и  $G_{v_2}$  так выбраны из элементов  $G$ , что если  $\tau_\eta(g_k) H_{v_1} \tau_\eta^{-1}(g_k) = H_{v_2}$ , то  $g_k G_{v_1} g_k^{-1} = G_{v_2}$  ( $g_k \in G_{v_1}$ ). Последнее означает, что те решения системы (2.22), которым соответствуют эквивалентные  $H_v$ , описывают разные домены одной низкосимметричной фазы кристалла. Следовательно, чтобы определить все различные по симметрии фазы кристалла, которые возможны с заданным ПП, необходимо все подгруппы  $H_v$  ( $\tau_\eta \subset \mathcal{G}(\tau_\eta)$ ) разбить на совокупности эквивалентных в описанном выше смысле и, оставив по одному представителю  $H_v$  от каждой совокупности, по  $\Gamma(\eta)$  и  $H_\alpha$  определить симметрию  $G_\alpha$ .

Отметим, что для доказательства факта, что два решения (2.22),  $\eta_1^0$  и  $\eta_2^0$ , описывают домены одной фазы, достаточно указать операцию  $\tau_i^0(g) \subset \mathcal{G}$ , которая переводит  $\eta_1^0$  в  $\eta_2^0$ . Если  $\tau_i^0(g) \eta_1^0 = \eta_2^0$ , то это и есть та операция, для которой  $\tau_i^0(g) H_1 \tau_i^0(g)^{-1} = H_2$ . Естественно,  $\tau_i^0(g)$  не входит ни в  $H_1$ , ни в  $H_2$ , относительно которых  $\eta_1^0$  и  $\eta_2^0$  инвариантны.

Таким образом, никакие другие группы  $G_\beta$  не могут описывать симметрии низкосимметричных фаз, если компоненты ПП образуют базис для  $\tau_\eta$ . Остается показать, что если  $H_\alpha \subset \mathcal{G}(\tau_\eta)$  и  $H_\alpha$  оставляет инвариантным некоторое подпространство  $\varepsilon_r$  ( $r < m$ ), то всегда существует решение системы (2.22)  $\{\eta_k^0\}$ , лежащее в  $\varepsilon_r$ , т. е. для такого решения система (2.22) не окажется переопределенной или недоопределенной.

Будем рассматривать систему (2.22) как условие обращения в нуль векторного поля с компонентами  $f_i$  (градиента функции  $F(\eta)$ ). Компоненты  $f_i$  векторного поля зависят от  $\eta_k$  и при преобразованиях  $\eta_k$  под действием операции  $\tau_\eta(g)$  тоже преобразуются друг в друга. Но какова бы ни была нелинейная зависимость  $f(\eta)$ , вид преобразования  $f$  и  $\eta$  совпадает, поскольку это ко- и контравариантные векторы. Можно ввести евклидово пространство  $\varepsilon$  с декартовой системой координат, вдоль осей которой отложены значения  $f_i$ . Из сказанного следует, что  $g \in G$  в пространстве  $\varepsilon$  будет соответствовать матрица  $\tau_\eta(g)$ . Следовательно, в  $\varepsilon_m$  вектор  $f(\eta^0)$  должен быть инвариантен относительно  $H_\alpha$ . Выбрав систему координат в  $\varepsilon_m$  (т. е. совершив линейное преобразование компонент  $f$ ), вместо (2.22) можно получить эквивалентную систему уравнений  $f' = 0$ , в которой первые  $r$  уравнений вообще не меняют своего вида под действием преобразований  $H_\alpha$  ( $\tau_\eta$ ) в соответствии с размерностью подпространства  $\varepsilon_r \subset \varepsilon_m$ , инвариантного относительно  $H_\alpha$  ( $\tau_\eta$ ). Это делается стандартными методами: из  $f_i$  строятся функции, преобразующиеся по полносимметричному представлению точечной группы  $H_\alpha$ . Пусть найдено решение системы (2.22)  $\eta_r^0$ , инвариантное относительно  $H_r$  ( $\tau_\eta$ ). Если его подставить в уравнение  $f' = 0$ , то получим  $m$  тождеств  $f'(\eta_r^0) = 0$ . Под действием операций  $\tau_\eta(g) \in H_r$  ( $\tau_\eta$ ) аргумент этих тождеств вообще не меняется, в то время как  $f'_k(\eta_r^0)$  при  $r < k \leq m$  не могут оставаться

инвариантными по определению. Это возможно только, если  $f_r'(\gamma_{i_r}^0) = 0$ . Таким образом, если существует подгруппа  $H_r(\tau_r) \in \mathcal{G}(\eta)$ , сохраняющая инвариантным подпространство  $\varepsilon_r (r < m)$ , то существует и решение  $\gamma_{i_r}^0$  системы (2.22), причем это решение имеет  $r$  независимых компонент и определяется из  $r$  линейно независимых уравнений системы (2.22). Остальные  $m-r$  уравнений системы (2.22) оказываются в силу приведенных соображений симметрии линейно зависимыми от  $r$  первых.

Резюмируя общее доказательство, покажем, как геометрическая интерпретация позволяет определить размерность  $r$  инвариантного относительно  $H_\alpha$  подпространства  $\varepsilon_r$ . На компонентах ПП  $\gamma_{i_r}$  осуществляется векторное представление группы  $H_\alpha$ . Следовательно, задача определения размерности инвариантного относительно  $H_\alpha$  подпространства сводится к определению того, сколько раз полносимметричное представление группы  $H_\alpha$  содержится в ее векторном представлении. Эта задача, как известно, решается соотношением ортогональности

$$r = \frac{1}{N} \sum_i \times [\tau_\eta(g_i)] \times [\tau_1(g_i)] = \frac{1}{N} \sum_i \times [\tau_\eta(g_1)]. \quad (2.24)$$

Здесь  $N$  — порядок  $H_\alpha$ ,  $\times [\tau_\eta(g_i)]$  — шпур матрицы  $\tau_\eta(g)$ ,  $\times [\tau_1(g_i)] = 1$ .

Пусть случайно вектор, занимающий общее положение в подпространстве  $\varepsilon_r$ , записан неправильно, т. е.  $\eta$  определен числом независимых компонент  $l < r$ . Тогда система (2.22), из которой определяется зависимость  $\gamma_{i_r}^0$  от внешних условий, окажется переопределенной. Следовательно, число независимых компонент вектора, занимающего общее положение в подпространстве, инвариантном относительно  $H_\alpha$ , тоже определяется соотношением (2.24). Ошибки в обратную сторону быть не может, так как если  $l > r$ , то группа симметрии вектора  $\gamma^0$  автоматически понижается до  $H_\beta \subset H_\alpha$ , и вопрос о числе компонент вектора общего положения в подпространстве, инвариантном относительно  $H_\beta$ , снова решается по (2.24). Фактически выше показано, как симметрия решений (2.22) однозначно связана с числом подгрупп группы  $\mathcal{G}$ , сохраняющих инвариантное подпространство в  $\varepsilon_m$ .

Если взять  $\mathcal{G}' \subset \mathcal{G}$ , т. е. уменьшить число операций в  $\mathcal{G}$ , то число подгрупп, сохраняющих инвариантное подпространство в  $\varepsilon_m$ , не может увеличиться. Все разные по виду записи вектора, инвариантные относительно  $H_\alpha \subset G$ , будут среди векторов, инвариантных относительно  $H_\alpha' \subset G'$ . Однако некоторые из эквивалентных относительно  $G$  подпространств могут потерять свою эквивалентность относительно  $G'$ . Следовательно, два решения (2.22), которые при наличии симметрии  $G$  описывали домены одной фазы, будут описывать разные фазы при симметрии  $G'$ . Приведенные рассуждения в принципе точно решают угловую задачу феноменологической теории — определение симметрии низкосимметричных фаз, возможных с заданным ПП.

Таблица 6

$E$	$\sigma^x y$	$\sigma^x$	$\sigma^y$	$C_4^2$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
$E, \sigma^1, \sigma^2, C_4^2, R_{2n, 2m}$	$C_4^1$	$a_1$	$a_2$	$a_1 + a_2$
$E, C_4^2, (a_1 + a_2) \sigma^1, (a_1 + a_2) \sigma^2, R_{2n, 2m}$	$\sigma^{12}$	$a_1$	$a_2$	$\sigma^1$
$E, a_1 \sigma^1, a_2 \sigma^2, (a_1 + a_2) C_4^2, R_{2n, 2m}$	$\sigma^{12}$	$\sigma^1$	$\sigma^2$	$C_4^2$
$E, a_2 \sigma^1, a_1 \sigma^2, (a_1 + a_2) C_4^2, R_{2n, 2m}$	$\sigma^{12}$	$\sigma^2$	$\sigma^1$	$C_4^2$

Подчеркнем, что само решение не требовало никаких предположений о виде функциональных зависимостей  $F(\eta_i)$ .

**2.2.2. Примеры, иллюстрирующие метод.** Пример 1. Рассмотрим фазовый переход в гипотетическом плоском кристалле с квадратной решеткой, описанной в разд. 2.1. Компоненты ПП  $\eta_1$  и  $\eta_2$  преобразуются под действием  $g_i \in G$  в соответствии с таблицей представлений группы  $G$  в точке  $X$  зоны Бриллюэна (табл. 5). Из табл. 5 видно, что в представлении, по которому преобразуются компоненты ПП, всего восемь различных матриц, выписанных в строке 2 табл. 6. В строке 3 во всех столбцах, кроме первого, приведено по одному элементу  $g_i \in G$ , которому соответствует матрица из второй строки в представлении  $\tau_\eta$ . В первом столбце строки 3 приведены поворотные элементы, входящие в ядро гомоморфизма представления  $\tau_1$ , точнее, приведены образующие элементы бесконечной группы, каждому элементу которой в данном представлении соответствует единичная матрица. В первой строке табл. 6 в принятых для трехмерного пространства обозначениях указаны операции симметрии в  $\varepsilon_2$ , соответствующие матрицам второй строки. Из первой и второй строк видно, что действие группы  $L(\tau_\eta)$  в  $\varepsilon_2$  в данном случае полностью идентично действию группы  $C_4$  на координаты плоскости, перпендикулярной выделенной оси. Чтобы избежать путаницы и включить в единую номенклатуру групп  $L$  группы, соответствующие более чем трехмерным представлениям, введем обозначение  $L(\tau_\eta) \equiv B8\alpha$ .  $B$  — представление двумерное (для трехмерных  $C$ , четырехмерных  $D$  и т. д.), 8 — порядок группы,  $\alpha$  — номер группы  $L$  среди групп одинаковой размерности и порядка. Поскольку в данном случае интерпретация операций  $g_i$  в  $\varepsilon_2$  очевидна (см. табл. 6), то легко перечислить и неэквивалентные подгруппы  $B8\alpha$ , оставляющие инвариантным некоторое подпространство в  $\varepsilon_2$ . Таких подгрупп три:

$$H_1 \equiv \{E, \sigma^x\}, \quad H_2 \equiv \{E, \sigma^{xy}\}, \quad H_3 \equiv \{E\}.$$

Подгруппа  $H_3$  состоит всего из одного элемента, следовательно, группа движений плоскости, описывающая симметрию этой фазы, совпадает с ядром гомоморфизма. Подгруппа трансляций, входящих в ядро гомоморфизма,  $R_{2m2n}$ , и, следовательно, группа симметрии —  $G_3$  (см. разд. 2.1). Подгруппы  $H_1$  и  $H_2$  оставляют инвариантным одномерное подпространство в  $\epsilon_2$ , и, как легко видеть, соответствующим решениям уравнений состояния

отвечают группы  $G_1$  и  $G_2$ , описанные в разд. 2.1.

Таким образом, на предлагаемом пути решения угловой задачи теории фазовых переходов получен точный ответ на следующие вопросы, сформулированные при обсуждении примера разд. 2.1. Во-первых, доказано, что разных по симметрии низкосимметричных фаз, описываемых выбранным двухкомпонентным ПП, всего три и не более. Во-вторых, доказано, что симметрия этих фаз описывается группами  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  (т. е. соответствующие минимумы в  $F_L(\gamma_L)$  приводят к такой симметрии кристалла). Если на основании рассмотрения модели будет получен любой другой ответ, то это означает, что выбранная модель неполна. В-третьих, доказано, что в разд. 2.1 было правильно указано число доменов каждой фазы. На этом этапе остаются нерешенными только вопросы радиальной задачи, например при каких условиях реализуется та или иная низкосимметричная фаза?

Заметим, что всем представлениям  $G$  в точке  $X$  зоны Бриллюэна плоского кристалла отвечает группа  $L=B8a$ . Строки 4—6 табл. 6 показывают соответствие элементов группы  $B8a$  элементам группы  $G$  для представлений  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  и  $\tau_4$ . Построены эти строки аналогично строке 3.

**Пример 2.** Пусть ПП образует базис двумерного неприводимого представления группы  $G=O_h^5$ , причем вектор, характеризующий трансляционные свойства ПП  $k=0$  (это эквивалентно утверждению, что переход произошел без понижения трансляционной симметрии кристалла). Определить: какие группы симметрии низкосимметричных фаз  $G_a$  возможны.

Прежде всего строим двумерные неприводимые представления  $O_h^5$  с  $k=0$ . Таких представлений возможно два:  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Поскольку переход характеризуется  $k=0$ , всем операциям трансляций из подгруппы  $T \subset O_h^5$  соответствует единичная матрица ( $T$  входит в ядро гомоморфизма обоих интересующих нас представлений). Следовательно, для определения группы всех различных матриц представления  $\tau_i(g)$  (т. е.  $\mathcal{G}(\tau_i)$ ) достаточно выписать матрицы,

$C_4^3$	$C_4^1$	$\sigma^{xy}$
$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
$a_1 C_4^1$	$a_2 C_4^1$	$(a_1 + a_2) C_4^1$
$a_1 \sigma^{12}$	$a_2 \sigma^{12}$	$C_4^1$
$a_1 \sigma^{12}$	$a_2 \sigma^{12}$	$\sigma^{12}$
$a_1 \sigma^{12}$	$a_2 \sigma^{12}$	$\sigma^{12}$

соответствующие в представлении  $\tau_i$  генераторам точечной группы  $O_h$  (в данном примере для каждого ПП  $\mathcal{G}(\tau_i) \equiv L(\tau_i)$ ). Для удобства дальнейших рассуждений возьмем не минимальный набор генераторов. В табл. 7 в строке 1 в обычных обозначениях приведены выбранные нами генераторы кристаллического класса  $O_h$  и результат их действия на координаты  $x, y, z$ . В строках 2 и 3 выписаны матрицы представления  $\tau_1$  и собственные значения матриц, разъясняющие их геометрический смысл в  $\varepsilon_2$ . Аналогично построены строки 4 и 5 табл. 7 для  $\tau_2$ . По полученным генераторам

Таблица 7

	$C_2^x (2^x)$	$C_2^y (2^y)$	$C_2^{xy} (2^{xy})$	$I$	$S_6^{xyz} (\varepsilon_2^{111})$
1	$x -y -z$	$-x \ y -z$	$y \ x -z$	$-x -y -z$	$-z -x -y$
2	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{l_1}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{l_2}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}_{l_5}$
3	$(1, 1)$	$(1, 1)$	$(-1, 1)$	$(1, 1)$	$(e^{2\pi i/3}, e^{-2\pi i/3})$
4	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{l_1}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{l_2}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_{l_8}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}_{l_9}$
5	$(1, 1)$	$(1, 1)$	$(-1, 1)$	$(-1, -1)$	$(e^{2\pi i/6}, e^{-2\pi i/6})$

$L(\tau_1)$  и  $L(\tau_2)$  видно, что порядок группы  $[L(\tau_1)]=6$ ,  $[L(\tau_2)]=12$ . По геометрическому смыслу операций  $L(\tau_1)$  видно, что это есть группа преобразований плоскости, перпендикулярной выделенной оси, под действием операций точечной группы  $C_{3v} (=3m)$ , т. е.  $L=B6a$ . Аналогично  $L(\tau_2)=B12a$ . Группа операций  $B12a$  совпадает с преобразованиями плоскости, перпендикулярной выделенной оси, под действием операций  $C_{6v} (=6m)$ . В строках 2 и 4 табл. 7 приведены обозначения  $l_i$  для генераторов  $B6a$  и  $B12a$ .

В группе  $B6a$  есть три операции, имеющие собственные значения  $+1$ : это отражение в одномерном подпространстве  $\varepsilon_2(\tau_1)$ :

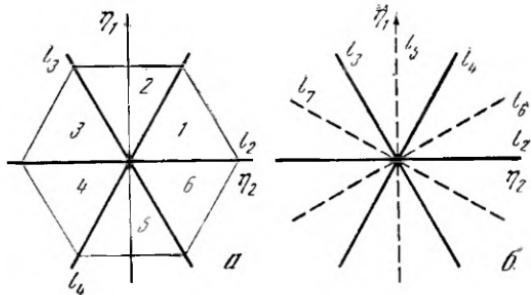
$$l_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad l_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}, \quad l_4 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Каждая из этих операций второго порядка образует группу вместе с единичным элементом  $l_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ :

$$\{l_1, l_2\} \equiv H_2, \quad \{l_1, l_3\} = H_3, \quad \{l_1, l_4\} = H_4. \quad (2.26)$$

Группа  $B6a$  не имеет никаких других подгрупп, сохраняющих подпространство в  $\varepsilon_2(\tau_1)$  (кроме тривиальной  $H_1=\{l_1\}$ ). Из рис. 11

Рис. 11. Расположение элементов групп  $L=B6\alpha$  и  $B12\alpha$  в двумерном пространстве  $\epsilon_2$



и результата непосредственного действия видно, что  $l_3 = l_5 l_2 l_5^{-1}$ ,  $l_4 = l_5^{-1} l_2 l_5$ , т. е. все три подгруппы (2.26) группы  $B6\alpha$  эквивалентны (образующие элементы этих подгрупп принадлежат к одному классу сопряженных элементов  $B6\alpha$ ) и соответствующие решения (2.22) описывают разные домены одной фазы. Следовательно, возможны только две различные группы симметрии низкосимметричных фаз; если ПП соответствует  $\tau_1$ ,

$$G_1 = \Gamma(\tau_1) \cdot H_1 = D_{2h}^{25}, \quad G_2 = \Gamma(\tau_2) \cdot H_2 = D_{4h}^{17}. \quad (2.27)$$

В группе  $B12\alpha$  шесть операций, сохраняющих одномерное подпространство в  $\epsilon_2(\tau_2)$ :  $l_2$ ,  $l_3 = l_9 l_2 l_9^{-1}$ ,  $l_4 = l_9 l_3 l_9^{-1}$ ,  $l_5 = l_8 l_2$ ,  $l_6 = l_9 l_5 l_9^{-1}$ ,  $l_7 = l_9 l_6 l_9^{-1}$ . Этим операциям соответствуют шесть групп  $H_i$  ( $i=2, \dots, 7$ ) 2-го порядка, причем по критерию (2.24) (при  $r=1$  и  $m=3$ ,  $[H] \leq 2$ ) никаких других подгрупп  $B12\alpha$ , кроме тривиальной  $H_1 = l_1$ , сохраняющих подпространство в  $\epsilon_2(\tau_2)$ , нет. Уже из приведенной записи видно, что элементы, образующие  $H_i \subset B12\alpha$ , распределяются по двум классам сопряженных элементов. Следовательно, есть два набора эквивалентных подгрупп  $H_i$ , которые между собой не эквивалентны (см. рис. 11). Низкосимметричные фазы, описываемые этим ПП, могут иметь симметрию

$$G_1 = D_2^7, \quad G_2 = D_4^{11}, \quad G_3 = D_{2d}^9. \quad (2.28)$$

**Пример 3.** Дано: компоненты ПП образуют базис неприводимого представления  $D_{6h}^4$ , характеризуемого звездой вектора  $\mathbf{k} = 1/2 \mathbf{b}_1$  (т. е. сверхструктура низкосимметричных фаз известна). Определить возможную симметрию низкосимметричных фаз.

Группа волнового вектора  $\mathbf{k} = 1/2 \mathbf{b}_1$  содержит восемь элементов, образующих восемь классов сопряженных элементов. Соответственно есть восемь малых представлений  $G_{\mathbf{k}}$ . Звезда вектора  $\mathbf{k}$  содержит три луча:

$$\mathbf{k}^{(1)} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1, \quad \mathbf{k}^{(2)} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_2, \quad \mathbf{k}^{(3)} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2).$$

Следовательно, у группы  $D_{6h}^4$  существует восемь трехмерных неприводимых представлений со звездой вектора  $\mathbf{k} = 1/2 \mathbf{b}_1$ . Для иллюстрации метода при всех обсуждениях в дальнейшем ограничимся рассмотрением трех из них, тех, которые выписаны в табл. 8.

Таблица 8

1	$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$
2	$E$	$U_2^y$	$U_2^x$	$I$
3	$E, \left( C_2^z \left  \frac{1}{2} \mathbf{a}_3 \right. \right)$ $(I \mid 0), \left( \sigma^z \left  \frac{1}{2} \mathbf{a}_3 \right. \right)$	$(E \mid \mathbf{a}_1)$	$(E \mid \mathbf{a}_2)$	—
4	$E, \left( C_2^z \left  \frac{1}{2} \mathbf{a}_3 \right. \right)$	$(E \mid \mathbf{a}_1)$	$(E \mid \mathbf{a}_2)$	$(I \mid 0)$
5	$E, \left( C_2^z \left  \frac{1}{2} \mathbf{a}_3 \right. \right) (I \mid 0),$ $\left( \sigma^z \left  \frac{1}{2} \mathbf{a}_3 \right. \right)$	$(E \mid \mathbf{a}_1)$	$(E \mid \mathbf{a}_2)$	—

При составлении табл. 8 учтены следующие факты. Группы  $L_i$ , соответствующие  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ , содержат 24, 48 и 24 элемента. Следовательно, по предложенной номенклатуре их следует обозначить  $C24\alpha, C48\alpha, C24\beta$ . Выписав элементы всех трех  $L_i$ , замечаем, что  $C24\alpha \subset C48\alpha$  и  $C24\beta \subset C48\alpha$ . Это позволило в строке 1 табл. 8 выписать с некоторым избытком определяющие элементы  $C48\alpha$ , так что среди них есть и определяющие элементы  $C24\alpha$  и  $C24\beta$ . В строке 3 выписаны элементы  $D_{6h}^4$ , которым в  $\tau_1$  соответствует матрица строки 1. Те элементы  $D_{6h}^4$ , которые входят в число определяющих и соответствуют ядру гомоморфизма  $\Gamma(\tau_1)$ , полностью приведены в столбце 1 строки 3. В остальных клетках строки 3 указано по одному представителю из элементов  $D_{6h}^4$ , соответствующих приведенным в строке 1 матрицы. Строки 4 и 5 построены аналогично строке 3, но для ПП, преобразующихся по  $\tau_2$  и  $\tau_3$ .

Строка 1 табл. 8 показывает, что элементы  $C48\alpha$  в  $\epsilon_3$  по геометрическому смыслу тождественно совпадают с точечной группой  $O_h$  ( $m3m$ ). Соответственно  $C24\alpha$  совпадает с  $T_d$  ( $\bar{4}3m$ ), а  $C24\beta$  — с  $O$  ( $432$ ). В строке 2 под каждой матрицей выписаны элементы  $O_h$  в  $\epsilon_3$ . Такое тождественное совпадение позволяет получить все неэквивалентные подгруппы  $C48\alpha, C24\alpha$  и  $C24\beta$ , сохраняющие инвариантное подпространство в  $\epsilon_3$ , не производя известных в теории сегнетоэлектричества вычислений. Действительно, наша задача в рассматриваемых трех примерах формально совпадала с задачей определения всех различных по симметрии положений вектора соответственно в группах  $O_h, T_d$  и  $O$ . Это задача об определении по принципу Кюри возможных классов симметрии сегнетоэлектриков в кубических кристаллах. Такая задача решена

в [11]. Для  $C48\alpha$  ( $O_h$  в  $\epsilon_3$ ) таких разных по симметрии положений шесть, они записаны в столбце 1 табл. 9 в виде проекций  $\eta$  на оси декартовой системы координат в  $\epsilon_3$ . Для  $C24\alpha$  ( $T_d$  в  $\epsilon_3$ ) таких разных по симметрии положений четыре, в проекциях на оси координат они совпадают с четырьмя разными по симметрии положениями вектора относительно операций  $C48\alpha$ . Для  $C24\beta$  возможно также четыре разных по симметрии положения вектора, и они тоже могут быть записаны как некоторые векторы разной симметрии в  $C48\alpha$ . Однако обратим внимание, что набор размерностей подпространств  $\epsilon_3$ ,

инвариантных относительно  $H_\mu \subset C24\alpha$ , не совпадает с набором размерностей подпространств  $\epsilon_3$ , инвариантных относительно  $H_\mu \subset C24\beta$ . В столбце 2 табл. 9 выписаны возможные группы симметрии низкосимметричных фаз, если компоненты ПП образуют базис для  $\tau_1$ , полученные по ядру гомоморфизма представления  $\tau_1$  и  $H_\mu \subset C24\alpha$ . В скобках после символа группы симметрии низкосимметричной фазы указано, во сколько раз понизится порядок группы трансляций при соответствующем фазовом переходе. Столбцы 3 и 4 заполнены аналогично столбцу 2, но для  $\tau_2$  и  $\tau_3$  соответственно.

**2.2.3. Обсуждение иллюстрирующих примеров.** Подчеркнем некоторые особенности геометрического метода классификации решений уравнений состояния, которые проявились уже на простых примерах.

Таблица 9

1	2	3	4
$\eta_1 \quad \eta_2 \quad \eta_3$	$C_{2h}^2(4)$	$C_2^2(4)$	$C_{2h}^2(4)$
$\eta_1 \quad \eta_2 \quad 0$	—	$C_{2h}^5(4)$	—
$\eta_1 \quad \eta_1 \quad \eta_2$	$D_{2h}^{17}(4)$	$D_2^5(4)$	—
$\eta_1 \quad \eta_1 \quad 0$	—	$D_{2h}^{18}(4)$	$D_{2h}^{18}(4)$
$\eta_1 \quad 0 \quad 0$	$D_{2h}^5(2)$	$D_{2h}^5(2)$	$D_{2h}^{16}(2)$
$\eta_1 \quad \eta_1 \quad \eta_1$	$D_{6h}^4(4)$	$D_6^6(4)$	$C_{6h}^2(4)$

1. Группа  $L=B6a$ , как видно из предыдущей главы, характеризует рассмотренное в разд. 1.4 упорядочение трех атомов в линейной цепочке и упорядочение взаимодействующих квадруполей в трехмерной модели Мезона—Маттиса. Эта же группа  $L$  возникает при описании фазового перехода, рассмотренного в примере 2 этой главы, если ПП образует базис для двумерного представления  $\tau_1 O_h^c$  с  $k=0$  вне зависимости от механизма, обусловившего переход. Следовательно, с точки зрения чистой геометрии переходы подобны. Действительно, число низкосимметричных фаз разной симметрии и число доменов в каждой фазе во всех перечисленных примерах одинаково. Этот факт показывает, что весь метод геометрической классификации решений (2.22) по симметрии можно считать обобщением принципа Кюри как в чисто формальном (выяснение возможных выделенных симметрий вектора в  $\epsilon_m$ ), так и в целевом смысле (перечисление возможной симметрии низкосимметричных фаз с заданным ПП).

2. Появление операций поворота на  $2\pi/6$  в  $\epsilon_2(\tau_2)$  (пример 2 — переходы без мультипликации примитивной ячейки из  $O_h^5(Fm\bar{3}m)$ ) и операций поворота на  $2\pi/4$  в  $\epsilon_3$  (пример 3 — переходы с мультипликацией объема из  $D_{6h}^4(P\frac{6_3}{mn})$ ) отвечает тому, что операции в точечных группах  $\mathcal{G}(\tau_7)$  только опосредованно связаны с операциями кристаллического класса группы  $G$ . Это очевидный факт. Он ясен хотя бы из того, что существуют представления пространственных групп более чем трехмерные. Однако подчеркнуть его стоит. Подчеркнем также, что одни и те же группы  $L$  могут соответствовать разным неприводимым представлениям одной группы и представлениям разных групп. Этот факт можно было бы использовать, например, для составления компактных таблиц неприводимых представлений.

Очевидные задачи дальнейшего рассмотрения заключаются прежде всего в необходимости отойти от чисто геометрической схемы и попытаться найти более глубокие аналогии между фазовыми переходами, описываемыми одной группой  $L$ . Однако, прежде чем рассматривать возможное дальнейшее развитие теории, покажем, что можно получить нового, основываясь на полученном выше первом точном результате: полной геометрической классификации решений уравнений состояния по симметрии. Ясно, что наибольший интерес представляет применение описанной схемы к теории переходов, характеризуемых более чем трехмерным ПП.

### 2.3. Фазовые переходы в легированной двуокиси ванадия

Чтобы в дальнейшем можно было ограничиться только перечислением результатов симметрийного анализа, описание первого практически важного примера приведем максимально подробно.

В чистой двуокиси ванадия  $VO_2$ , при  $\approx 339$  К наблюдается фа-

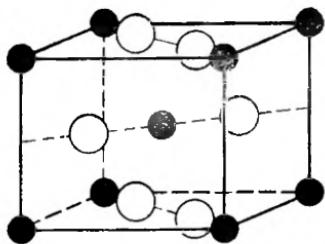


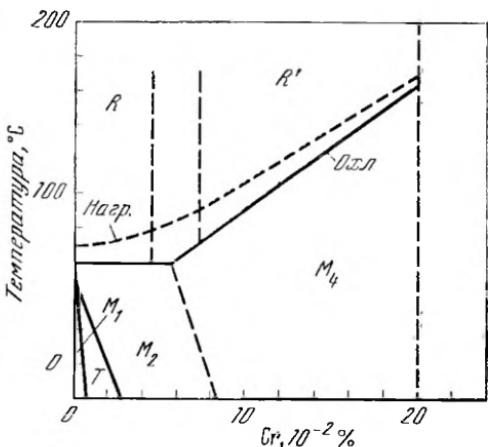
Рис. 12. Структура высокосимметричной фазы  $\text{VO}_3$   
Черные кружки—атомы ванадия

Рис. 13. Фазовая диаграмма системы  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  [7]

зовый переход с изменением симметрии. Высокотемпературная фаза имеет структуру рутила (рис. 12) и симметрию  $D_{4h}^{14}$  (фаза  $R$ ), в низкотемпературной фазе структура рутила слегка искажается, и пространственная группа симметрии понижается до  $C_{2h}^3$  (фаза  $M_1$ ), причем трансляционная симметрия понижается в два раза. Новые элементарные трансляции  $d_i$  выражаются через старые  $a_i$ , следующим образом:

$$d_1 = a_1, \quad d_2 = a_2 + a_3, \quad d_3 = a_2 - a_3, \quad (2.29)$$

Структура при переходе искажается крайне слабо, малы и тепловые эффекты. Переход интересен тем, что электропроводность при переходе в низкосимметричную фазу скачком уменьшается в  $10^5$  раз. Однако остановимся на другом крайне интересном явлении: симметрия фаз двуокиси ванадия неустойчива по отношению к минимальным легирующим добавкам. Так, замещение  $(1 \div 2) \cdot 10^{-2}$  атомного процента ионов ванадия ионами хрома приводит к тому, что наблюдается серия переходов с последовательными изменениями симметрии  $D_{4h}^{14}—C_{2h}^3(2)—(T?)—C_{2h}^5(2)$  (фаза  $M_2$ ). Символом  $(T?)$  обозначена мало изученная экспериментально триклиническая фаза (фаза  $T$ ), в ранних работах она обозначалась  $M_3$  [66] (рис. 13). Дальнейшее увеличение процентного содержания ионов хрома (нераспадающиеся твердые растворы изучены вплоть до 20% Cr) приводит к тому, что на фазовой  $T-x$ -диаграмме появляются еще две моноклипные фазы ( $M_3$  и  $M_4$ ) и одна тетрагональная, которую обозначают  $(R'')$ . О структуре и симметрии этих фаз известно очень мало. Заметим, что все фазы, кроме той, которая имеет структуру рутила, непроводящие. Известно, кроме того, что под давлением (и одноосным и изотропным [67]) можно добиться непосредственного перехода  $R \rightarrow T$  и  $R \rightarrow M$  в тех составах, в которых при нормальном давлении идет переход  $R \rightarrow M_2$ . Абсолютно аналогично примеси Cr на смену симметрии фаз влияет примесь железа и галлия, изменяется лишь масштаб



вдоль оси концентраций. При легировании алюминием граница фаз  $M_1$  и  $T$  параллельна оси температур. При легировании титаном, германием и оловом происходит переход непосредственно из  $M_1$  в  $M_2$ . При легировании двуокиси ванадия ниобием, молибденом, вольфрамом, рением, а также фтором, замещающим кислород в решетке, наличие примеси в основном приводит к понижению температур переходов. Однако при достаточно больших концентрациях ( $\sim 10\%$ ) и в этом случае возникают две фазы, обозначаемые  $M'$  и  $R'$ . Известно еще много экспериментальных фактов о расслоении фаз в легированном  $\text{VO}_2$ , в частности о ширинах гистерезиса при переходах между фазами, но в этой главе отобраны те сведения, которые могут быть полезны при геометрическом рассмотрении. Что же можно сказать о симметрии низкосимметричных фаз, не конкретизируя природу перехода, если в соответствии с термодинамическими данными предположить, что переходы в твердых растворах  $\text{VO}_2$  близки к переходам второго рода (точнее предположить, что все фазы описываются одним ПП)?

Из (2.29) следует, что равновесная добавка к плотности вероятности распределения заряда в фазе  $R$ , определяющая симметрию  $C_{2h}^5$  (фаза  $M_1$ )

$$\Delta \rho_\alpha = \sum_m \eta_\alpha^m \exp i(\mathbf{k}_m \mathbf{r}), \quad (2.30)$$

инвариантна относительно сдвига  $\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3$ , но неинвариантна относительно по  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ . Это возможно, если в (2.30) входит такой вектор  $\mathbf{k}_m$ , что  $\mathbf{k}_m \mathbf{a}_2 \neq 2\pi n$ ,  $\mathbf{k}_m \mathbf{a}_3 \neq 2\pi n$ , но

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_m(\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) &= 2\pi l, & \mathbf{k}_m(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3) &= 2\pi r, \\ \mathbf{k}_m 2\mathbf{a}_2 &= 2\pi j, & \mathbf{k}_m 2\mathbf{a}_3 &= 2\pi h, \end{aligned} \quad (2.31)$$

где  $l, r, j, h$  — целые числа. Эти соотношения однозначно определяют  $\mathbf{k}_m = 1/2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ . Звезда вектора  $\mathbf{k}^{(1)} = 1/2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$  в  $D_{4h}^{14}$  состоит из двух лучей:

$$\mathbf{k}_{16}^{(1)} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_{16}^{(2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3). \quad (2.32)$$

Номера звезд взяты по Ковалеву [64]. Со звездой (2.32) связаны два физически неприводимых представления. Получим их в соответствии с методом Любарского [54], хотя есть более строгое обобщение этого метода, например в [68], ниже будем следовать конструктивно более простой схеме [54]. Элементы группы  $D_{4h}^{14}$ , которые оставляют  $\mathbf{k}_{16}^{(1)}$  инвариантным или переводят в эквивалентный, образуют группу волнового вектора  $G_{\mathbf{k}_{16}}$ . Нагруженные представления  $G_{\mathbf{k}_{16}}$  определяются в соответствии с соотношением  $\hat{t}(\hat{g}) = e^{i\mathbf{k}^\alpha} \tau(g)$  [54], где  $g \in D_{4h}^{14}$ , и его можно записать в виде  $g = (\alpha \mid \hat{g})$ ,  $\alpha$  — несобственная трансляция,  $\hat{g}$  — элемент точечной группы. Тогда

$$\begin{aligned}
\hat{\tau}(\hat{g}_1) \hat{\tau}(\hat{g}_2) &= e^{i\mathbf{k}\alpha_1} \tau(g_1) e^{i\mathbf{k}\alpha_2} \tau(g_2) = e^{i\mathbf{k}(\alpha_1+\alpha_2)} \tau(g_1 g_2) = \\
&= e^{i\mathbf{k}(\alpha_1+\alpha_2)} \tau(\alpha_1 + \hat{g}_1 \alpha_2 | \hat{g}_1 \hat{g}_2) = \\
&= e^{i\mathbf{k}(\alpha_1+\alpha_2-\alpha_1-g_1 \alpha_2)} \hat{\tau}(\hat{g}_1 \hat{g}_2) = e^{i(\mathbf{k}-g^{-1}\mathbf{k})\alpha_2} \hat{\tau}(\hat{g}_1 \hat{g}_2). \quad (2.33)
\end{aligned}$$

Функция  $\exp i(\mathbf{k} - g_1^{-1}\mathbf{k})\alpha_2$  называется нагрузкой. В вышесказанном элементы  $G_{\mathbf{k}_{16}}$  и под каждым из них функцию  $\mathbf{k}_{16}^{(1)} - g^{-1}\mathbf{k}_{16}^{(1)}$  (несобственные трансляции для удобства выписывания в декартовых координатах  $t_i = \frac{1}{2} \mathbf{a}_i$ :

$$\begin{aligned}
(000 | E), \quad (\mathbf{t}\mathbf{t}0 | C_{\frac{z}{2}}^x), \quad (\mathbf{t}\mathbf{t}0 | C_{\frac{z}{2}}^y), \quad (000 | C_{\frac{z}{2}}^z), \\
0, \quad \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3, \quad \mathbf{b}_3, \quad \mathbf{b}_2, \\
(00\mathbf{t}_z | J), \quad (\mathbf{t}\mathbf{t}\bar{\mathbf{t}} | \sigma^x), \quad (\mathbf{t}\bar{\mathbf{t}}\mathbf{t} | \sigma^y), \quad (00\mathbf{t}_z | \sigma^z), \\
\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3, \quad 0, \quad \mathbf{b}_2, \quad \mathbf{b}_3. \quad (2.34)
\end{aligned}$$

По (2.33) и (2.34) можно составить таблицу нагрузок (табл. 10). В столбце 1 таблицы указаны элементы  $\hat{g}_1$  точечной группы  $\hat{G}_{\mathbf{k}_{16}}$ , в строке 1 элементы  $g_2 \in G_{\mathbf{k}_{16}}$ , на пересечении соответствующих строк и столбцов проставлено значение  $e^{i(\mathbf{k}_{16} - g_1^{-1}\mathbf{k}_{16})\alpha_2}$ . Из таблицы нагрузок следует, что нагруженные представления для подгруппы  $G_{\mathbf{k}_{16}}$ , состоящей из двух элементов  $(000 | E)$  и  $(000 | C_{\frac{z}{2}}^z)$ , являются обычным приводимым представлением (нагрузка равна единице). Выберем матрицы этого представления в виде

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Естественно, что вторая матрица определена только с точностью до унитарного преобразования [68], поэтому, например, в [64] предложен другой вариант выбора матрицы для элемента  $(000 | C_{\frac{z}{2}}^z)$ . Матрицу для элемента  $(\mathbf{t}\mathbf{t}0 | C_{\frac{z}{2}}^y)$  в нагруженном представлении  $G_{\mathbf{k}_{16}}$  легко определить, пользуясь табл. 10 и матрицами (2.35). Действительно,

Таблица 10

	$(\mathbf{t}\mathbf{t}0   C_{\frac{z}{2}}^x)$	$(\mathbf{t}\mathbf{t}0   C_{\frac{z}{2}}^y)$	$(00\mathbf{t}_z   J)$	$(\mathbf{t}\mathbf{t}\bar{\mathbf{t}}_z   \sigma^x)$	$(\mathbf{t}\bar{\mathbf{t}}_z   \sigma^y)$	$(00\mathbf{t}_z   \sigma^z)$	$(000   C_{\frac{z}{2}}^z)$
$C_{\frac{z}{2}}^x$	-1	-1	-1	1	1	-1	1
$C_{\frac{z}{2}}^y$	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$J$	-1	-1	-1	1	1	-1	1
$\sigma^x$	1	1	1	1	1	1	1
$\sigma^y$	-1	-1	1	-1	-1	1	1
$\sigma^z$	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$C_{\frac{z}{2}}^z$	-1	-1	1	-1	-1	1	1

из таблицы нагрузок следует, что унитарная матрица  $\hat{\tau}[(\mathbf{t}\mathbf{t}0 | C_{\frac{z}{2}}^y)]$  антикоммутирует с матрицей  $\hat{\tau}[(000 | C_{\frac{z}{2}}^z)]$ . Предполагая для матри-

цы  $\tau[(tt0 | C_2^y)]$  произвольный вид, получаем соотношение

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

т. е.  $\alpha = -\alpha$ ,  $\delta = -\delta$ , и, учитывая соотношение унитарности, которое тоже следует из таблицы нагрузок  $\{\hat{\tau}[(tt0 | C_2^y)]\}^2 = \hat{\tau}[(000 | E)]$ ,  $\beta\gamma = 1$ , получаем (снова с некоторым произволом)  $\beta = i$ ,  $\gamma = -i$ . Матрица, соответствующая элементу  $(00t_z | J)$ , должна согласно таблице нагрузок коммутировать и с матрицей элемента  $(000 | C_2^z)$ , и с матрицей элемента  $(tt0 | C_2^y)$ . Этого достаточно, чтобы утверждать, что эта матрица пропорциональна единичной матрице. Выберем ее с учетом того, что  $\{\hat{\tau}[(00t_z | J)]\}^2 = -\hat{\tau}[(000 | E)]$ , в виде

$$\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}.$$

Вторая возможность соответствует второму нагруженному представлению  $G_{k_{16}}$ . Матрица элемента  $(tt0 | C_2^z)$  коммутирует с матрицей  $\hat{\tau}_{1,2}[(00t_z | J)]$  и антикоммутирует с матрицами  $\hat{\tau}_{1,2}[(000 | C_2^z)]$  и  $\hat{\tau}_{1,2} \times \times [(tt0 | C_2^y)]$ . Из первой антикоммутации следуют соотношения, аналогичные (2.36). Антикоммутация с  $\hat{\tau}_{1,2}[(tt0 | C_2^y)]$  вместе с соотношением, следующим из унитарности (см. табл. 10), определяет матрицу однозначно:

$$\hat{\tau}_1[(tt0 | C_2^z)] = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Остальные матрицы обоих нагруженных представлений  $G_{k_{16}}$  получаются из уже известных простым переносением с учетом таблицы нагрузок. Представление  $G_{k_{16}}$  получаем, умножая согласно определению вычисленные выше матрицы на  $e^{-i\mathbf{k}\alpha_m}$ . В табл. 11 приведено только  $\tau_1(G_{k_{16}})$ .

Таблица 11

$(000   E)$	$(tt0   C_2^x)$	$(tt0   C_2^y)$	$(000   C_2^z)$
1 0	0 1	0 1	-1 0
0 1	1 0	-1 0	0 1
$(00t_z   J)$	$(tt\bar{t}_z   \sigma^x)$	$(tt\bar{t}_z   \sigma^y)$	$(00t_z   \sigma^z)$
1 0	0 1	0 1	-1 0
0 1	1 0	-1 0	0 1

Для сокращения записи при дальнейших вычислениях введем обозначения для двумерных матриц:

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \hat{g} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad E = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{S} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

Тогда для представления  $\tau_1(k_{16})$  группы  $D_{4h}^{14}$  получаем запись в виде двумерных матриц, каждый элемент которых есть блок размерности  $2 \times 2$ , причем сами матрицы для элементов  $G_{k_{16}}$  блочно-диагональны. Для элементов  $\tau_1(k_{16})$  блок  $G_{k_{16}}$ , стоящий в верхней строке и столбце 1 (1; 1), выписан в табл. 11. Для определения блока (2; 2) согласно [54] выберем в качестве элемента, переводящего луч звезды  $k_1$  в луч  $k_2$ ,  $g_{12} \equiv (ttt_z | C_2^{\bar{x}y})$ , тогда  $g_{12}^{-1} = (ttt_z | C_2^{xy})$  и  $h_0(g) \equiv g_{12}^{-1}gg_{12}$  для элементов (2; 2) матриц принимают вид (несобственные трансляции учитывать!)

$$h_0(tt0 | C_2^x) = (02\bar{t}t_z | E)(tt0 | C_2^y) = (tt0 | C_2^y).$$

Следовательно, элемент (2; 2) для блочной матрицы  $\tau_1(k_{16})$ , соответствующей операции поворота  $(tt0 | C_2^x)$ , совпадает с блоком (1; 1) матрицы, соответствующей повороту  $(tt0 | C_2^y)$ . Аналогично определяем блочные матрицы других элементов  $G_{k_{16}}$ . По определению блочная матрица  $(ttt_z | C_2^{\bar{x}y})$  единичная, матрицы всех остальных элементов получаются перемножением матриц, полученных выше. Окончательно для определяющих элементов группы  $D_{4h}^{14}$  (число определяющих элементов взято с избытком, желательным для облегчения вычислений, приводимых в следующей главе) получаем следующее матричное представление  $\tau_1(k_{16})$ :

$$\begin{pmatrix} 00t_z | J, & (00t_z | C_4^{1x}), & (ttt_z | C_2^{\bar{x}y}), & (2t00 | E), & (02t0 | E), & (002t | E), \\ \begin{pmatrix} I \\ I \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} S \\ E \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} I \\ I \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} I \\ I \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} -I \\ I \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} -I \\ -I \end{pmatrix}. \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

Определяющие элементы представления  $\tau_2(k_{16})$  совпадают с (2.38), за исключением матрицы, соответствующей  $(00t_z | J)$ , которая имеет противоположный знак. Из (2.38) можно заключить, что ядро гомоморфизма обоих представлений образует пространственную группу  $C_i^1$ , по-разному вложенную в  $D_{4h}^{14}$ . Определяющие элементы ядра гомоморфизма в первом представлении

$$\begin{aligned} & (-a_1 + a_2 + a_3 | E), \quad (a_1 - a_2 + a_3 | E), \\ & (a_1 + a_2 - a_3 | E), \quad \left(a_1 + \frac{1}{2}a_3 | J\right). \end{aligned} \quad (2.39)$$

Для второго представления первые три определяющие элемента ядра гомоморфизма совпадают с (2.39), а четвертым является  $(a_2 + \frac{1}{2}a_3 | J)$ . Ясно, что функции, образующие базис представления  $\tau_1(k_{16})$ , переходят в функции, образующие базис  $\tau_2(k_{16})$  при переносе начала координат на вектор  $a_1 - a_2$ . Два представления пространственной группы, определенные звездой вектора  $k_m$  и переходящие друг в друга при переносе начала координат на вектор  $r_0$ , для которого не при всех номерах  $m$  лучей звезды выполняется соотношение  $\exp i(k_m r_0) = 1$ , не эквивалентны. Однако такие два представления связаны внешним автоморфизмом, и это приводит к тому, что им соответствует одна и та же группа  $\mathcal{G}(\tau_{1,2})$ . С помощью ПП, образующих базис для двух таких представлений,

Таблица 12

1	2	3	4	5	6	7	8
$I$	$I$	$-I$	$-I$	$-\hat{q}$	$-\hat{q}$	$\hat{q}$	$\hat{q}$
$\eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4$	$\eta_1 \eta_2 0 0$	$0 0 \eta_1 \eta_2$	$0 0 0 0$	$0 \eta_1 \eta_2 0$	$0 \eta_1 0 \eta_2$	$\eta_1 0 \eta_2 0$	$\eta_1 0 0 \eta_2$
9	10	11	12	13	14	15	16
$I$	$I$	$-I$	$-I$	$-\hat{q}$	$-\hat{q}$	$\hat{q}$	$\hat{q}$
$\eta_1 \eta_2 \eta_1 \eta_2$	$0 0 0 0$	$0 0 0 0$	$\eta_1 \eta_2 -\eta_1 -\eta_2$	$0 0 0 0$	$\eta_1 \eta_2 -\eta_1 \eta_2$	$\eta_1 \eta_2 \eta_1 -\eta_2$	$0 0 0 0$
17	18	19	20	21	22	23	24
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$-\hat{E}$	$-\hat{E}$	$-\hat{S}$	$-\hat{S}$	$\hat{S}$	$\hat{S}$
$\eta_1 \eta_1 0 0$	$\eta_1 \eta_1 0 0$	$\eta_1 -\eta_1 0 0$	$\eta_1 -\eta_1 0 0$	$0 0 \eta_1 \eta_1$	$0 0 \eta_1 -\eta_1$	$0 0 \eta_1 \eta_1$	$0 0 \eta_1 -\eta_1$
25	26	27	28	29	30	31	32
$\hat{S}$	$\hat{E}$	$\hat{S}$	$-\hat{E}$	$\hat{S}$	$-\hat{E}$	$-\hat{S}$	$-\hat{S}$
$0 \eta_1 \eta_1 0$	$\eta_1 0 0 \eta_1$	$\eta_1 0 0 -\eta_1$	$0 \eta_1 -\eta_1 0$	$\eta_1 0 0 \eta_1$	$0 \eta_1 -\eta_1 0$	$0 \eta_1 \eta_1 0$	$\eta_1 0 0 -\eta_1$

можно описать только одинаковый набор низкосимметричных фаз. Но даже будучи одинаковой симметрии, фазы, описываемые разными ПП, физически различны, и между этими фазами возможны *изосимметричные* фазовые переходы (но не *изоструктурные*). То, что набор симметрий низкосимметричных фаз, описываемых каждым из двух ПП, трансформационные свойства которых определяются звездой  $k_{16}$ , одинаков, позволяет в дальнейшем ограничиться обсуждением переходов, описываемых одним из них. Для определенности рассмотрим понижения симметрии, описываемые ПП, компоненты которого образуют базис для  $\tau_1$  (2.38). Из (2.38) легко получить все элементы соответствующей  $\tau_1(k_{16})$  группы  $L = D32\delta$ . Приведем все 32 элемента группы  $L$  в принятых выше обозначениях, подписывая под каждым из них инвариантный относительно этого элемента собственный вектор (табл. 12). Сверху над матрицами проставлены номера элементов. Соответствие элементов  $L$  элементам  $D_{4h}^{14}$  легко установить по (2.38). Перечислим одномерные подпространства  $\epsilon_4$ , которые могут оказаться инвариантными относительно подгрупп  $D32\delta$ . Среди них будут не только те одномерные подпространства, которые инвариантны относительно некоторых элементов группы  $L$ , но и те, что возникают как пересечения инвариантных подпространств большей размерности. В данном примере новых одномерных подпространств за счет пересечения инвариантных подпространств большей размерности не возникает. Всего инвариантных одномерных подпространств в табл. 12 шестнадцать. Однако нужно учесть, что в  $D32\delta$  направления  $\eta_\alpha$  и  $-\eta_\alpha$  эквивалентны по симметрии (так как переводятся друг в друга элементом 4), но не тождественны. Следовательно, всего есть 32 нетождественных одномерных направления в  $\epsilon_4$ , инвариантных относительно разных подгрупп  $D32\delta$ . Эти направления разбиваются на четыре типа неэквивалентных между собой, по восемь направлений в каждом типе. Эти восемь направлений описывают домены в фазе одного типа симметрии. Так, направления

$$(\eta \eta 0 0), \quad (\eta -\eta 0 0), \quad (-\eta \eta 0 0), \quad (-\eta -\eta 0 0),$$

$$(0 0 \eta \eta), \quad (0 0 \eta -\eta), \quad (0 0 -\eta \eta), \quad (0 0 -\eta -\eta)$$

эквивалентны и переходят друг в друга под действием элементов  $L$ . Приведем для одного из них, например  $(\eta \eta 0 0) \equiv \eta_1$ , набор сохраняющих его четырех матриц: 1, 2, 17, 18 и элементов симметрии пространственной группы, определяющих группу симметрии соответствующей фазы:  $(0|E)$ ,  $(a_1|E)$ ,  $(\frac{1}{2}a_3|J)$ ,

$$\left( \frac{a_1 + a_2}{2} \middle| C_2^x \right).$$

По определяющим элементам с учетом ядра гомоморфизма легко установить, что решение уравнений состояния, которое соответствует подгруппе  $D32\delta$ , оставляющей инвариантным в  $\epsilon_4$  вектор  $\eta_1$ , описывает низкосимметричную фазу  $C_{2h}^3$ , наблюдаемую

в чистом  $\text{VO}_2$ . Другие неэквивалентные относительно  $D32\delta$  одномерные подпространства  $\epsilon_4$  определяются векторами  $\eta_2 (\tau 0 0 0)$ ,  $\eta_3 (\tau 0 \tau 0)$ ,  $\eta_4 (\tau 0 0 \tau)$ .

Двумерными инвариантными относительно  $D32\delta$  подпространствами в  $\epsilon_4$  могут быть только те, которые инвариантны относительно одного элемента  $L$ , так как пересечений более многомерных подпространств в этом случае нет. Инвариантных двумерных подпространств (с точностью до эквивалентных) четыре; они приведены вместе с символами низкосимметричных фаз в табл. 13. Трехмерных инвариантных подпространств в данном случае нет. Вектор  $\eta$ , произвольно направленный в  $\epsilon_4$ , соответствует низкосимметричной фазе, симметрия которой описывается ядром гомоморфизма  $\tau_1 (k_{16})$ . Таким образом, в табл. 13 собраны и классифицированы по симметрии все низкосимметричные фазы, которые соответствуют одному ПП. Триклинических фаз две, моноклинических — пять, одна тетрагональная и одна орторомбическая. Более полно ответить на вопрос, заданный вначале, на этом этапе построения теории еще нельзя. Требуется либо более детальный геометрический анализ, например, смещений ионов в низкосимметричных фазах, для сравнения с экспериментом, либо более детальный анализ физических свойств фаз, что и будет проведено в следую-

Таблица 13

$\alpha$	$\eta_\alpha$	$G_\alpha$	$\alpha$	$\eta_\alpha$	$G_\alpha$
1	$\eta \quad \eta \quad 0 \quad 0$	$C_{2h}^5 (2)$	6	$\eta_1 \quad 0 \quad \eta_2 \quad 0$	$C_{2h}^6 (4)$
2	$\eta \quad 0 \quad 0 \quad 0$	$C_{2h}^3 (2)$	7	$\eta_1 \quad 0 \quad 0 \quad \eta_2$	$C_{2h}^6 (4)$
3	$\eta \quad 0 \quad \eta \quad 0$	$D_{2h}^{25} (4)$	8	$\eta_1 \quad \eta_2 \quad \eta_1 \quad \eta_2$	$C_{2h}^3 (4)$
4	$\eta \quad 0 \quad 0 \quad \eta$	$C_{4h}^6 (4)$	9	$\eta_1 \quad \eta_2 \quad \eta_3 \quad \eta_4$	$C_4^1 (4)$
5	$\eta_1 \quad \eta_2 \quad 0 \quad 0$	$C_4^1 (2)$			

щих главах. Однако уже на этом этапе можно утверждать, что либо  $R''$  и  $R'$  одна и та же фаза, либо переход в них из фазы  $C_{2h}^3 (2)$  описывается разными ПП (в дальнейшем при описании фазовой диаграммы  $\text{VO}_2$ , легированного примесями, будут получены дополнительные аргументы в пользу тождественности фаз  $R'$  и  $R''$ ).

## 2.4. Фазовые переходы упорядочения по типу замещения в структурах A1, A2, A3

**2.4.1. Общие замечания.** Подавляющее большинство твердых растворов металлов в неупорядоченном состоянии обладает решеткой одного из трех типов: кубической гранецентрированной, кубической объемноцентрированной или гексагональной плотноупакованной. Пространственные группы, описывающие симметрию этих решеток, соответственно  $O_h^5$ ,  $O_h^9$  и  $D_{6h}^4$ , структурные типы

*A1*, *A2* и *A3*. В таких сплавах часто наблюдается упорядочение, сопровождающееся понижением симметрии, при котором возникают сверхструктуры, существующие и у интерметаллидов. Интерметаллиды можно рассматривать как упорядоченные растворы, температура упорядочения которых выше температуры плавления. Поэтому решаемая ниже задача о возможных низкосимметричных фазах упорядочивающихся сплавов представляет собой и задачу перечисления производных структур интерметаллидов от вырожденных структурных типов *A1*, *A2* и *A3*. Более того, в той симметрийной части, которая разбирается ниже, нет ничего специфического для металлов, и результаты приложимы к любым упорядочивающимся твердым растворам. В этой связи обратим внимание на тот факт, что многие кристаллические соединения содержат сложные ионы больших диаметров, например  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  и т. д. В этих соединениях в первом приближении структура определяется каркасом больших ионов, который образует одну из плотноупакованных структур, слегка искаженную. В результате фазовых переходов в таких сложных соединениях или даже в самой высокосимметричной фазе большие ионы могут оказаться в кристаллографически неэквивалентных позициях, т. е. стать или быть разными. Поэтому приводимый ниже анализ можно рассматривать как метод перечисления симметрий тех сложных кристаллов, существование которых обусловлено различием больших ионов (упаковочных элементов структуры).

Упорядочения, которые наблюдаются в сплавах и твердых растворах на основе структур *A1*, *A2*, *A3*, очень разнообразны. Среди них есть упорядоченные структуры, которые описываются двумя ПП (это понятие, как увидим ниже, требует уточнения, и поэтому примеры здесь не приводятся). Есть хорошо изученные семейства интерметаллидов и упорядочивающихся растворов со структурой типа  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ , в которых вектор  $\mathbf{k}$ , характеризующий сверхструктуру в обратном пространстве, занимает положение, не выделенное по симметрии [69]. Другой пример — семейство интерметаллидов со структурой  $\text{Cr}_2\text{Al}$  [70] (в этом семействе есть и упорядочивающийся сплав  $\text{MoSi}_2$ ). Однако ниже ограничимся рассмотрением только тех упорядочений, которые характеризуются векторами  $\mathbf{k}$ , занимающими выделенное по симметрии положение в обратной решетке высокосимметричной фазы. Более того, рассмотрим только те упорядочения, которые описываются одним ПП (компоненты ПП образуют базис одного неприводимого представления). Первое ограничение несущественно, так как весь анализ для групп  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  идентичен анализу для групп  $L$ . Это ограничение связано с традиционным интересом большинства авторов, который обусловлен не только тем, что именно такие упорядочения наиболее широко распространены в природе, но и относительной простотой возникающих сверхструктур. От второго ограничения в следующих разделах придется отказаться, и в дальнейшем будут рассмотрены специфические особенности переходов, описываемых двумя ПП. Особенностью постановки задачи в данном разделе

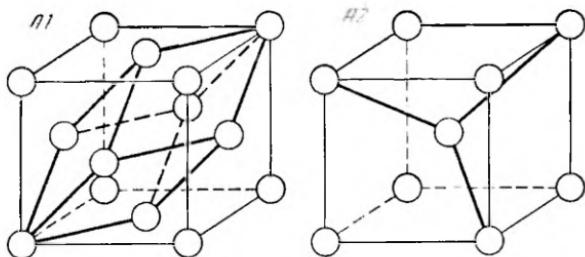


Рис. 14. Структуры  $A1$  (ГЦК) и  $A2$  (ОЦК)

Жирными линиями выделены элементарные трансляции

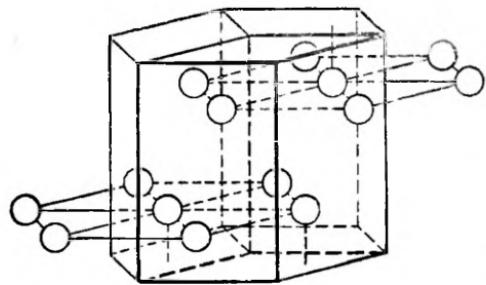


Рис. 15. Структура  $A3$  (ГПУ)

является то, что механизм перехода определен: это упорядочение атомов, образующих структуру, и поэтому одинаковых в высокосимметричной фазе. Поскольку физическая реализация ПП в задаче известна, то по ней можно однозначно установить симметрию ПП. Действительно, ионы, образующие структуру высокосимметричной фазы, переходят друг в друга при преобразованиях симметрии из группы  $G$  высокосимметричной фазы, так же как  $\delta$ -функции:  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{nm})$ , где  $\mathbf{r}_{nm}$  — координаты некоторого атома в длинах элементарных трансляций. На полной системе таких  $\delta$ -функций можно построить представление  $\tau_{pk}$  группы  $G$  для любой точки зоны Бриллюэна высокосимметричной фазы. По характерам элементов группы  $G$  в этом представлении для каждого вектора  $\mathbf{k}$  можно указать те неприводимые представления, которые входят в  $\tau_{pk}$ . Из определенной выше системы  $\delta$ -функций можно стандартным образом [54] построить и сами симметрические координаты, образующие базис для неприводимых представлений. Эти симметрические координаты и следует считать пропорциональными ПП для перехода упорядочения, и, следовательно, трансформационные свойства ПП полностью определены постановкой задачи. При упорядочении по типу замещения определение трансформационных свойств ПП упрощается тем, что примитивная ячейка структур  $A1$  и  $A2$  содержит один атом с координатами  $(0,0,0)$  (рис. 14) (система правильных точек, занятых атомом, образующим структуру, и в  $A1$ , и в  $A2$  однократная). Структуру  $A3$  определяют два атома, занимающие двукратную правильную систему точек ( $c$ ), с координатами в единицах длип ребер примитивной ячейки  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  и  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$  (рис. 15).

**2.4.2. Упорядочение в структуре A1.** Структура A1 имеет симметрию  $O_h^5$  с ГЦК-решеткой Браве. Атомы, образующие структуру, расположены в точках  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  и  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  решетки. Координаты указаны в прямоугольной системе, связанной с элементарной ячейкой Браве. Минимальный базис решетки образуют векторы

$$\mathbf{a}_1 \sim \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad \mathbf{a}_2 \sim \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \quad \mathbf{a}_3 \sim \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right). \quad (2.40)$$

В соответствии с (2.40) единичные трансляции обратной решетки имеют проекции (в единицах  $\pi/a$ )

$$\mathbf{b}_1 \sim (-1, 1, 1), \quad \mathbf{b}_2 \sim (1, -1, 1), \quad \mathbf{b}_3 \sim (1, 1, -1). \quad (2.40a)$$

Из (2.40a) видно, что обратная решетка кубическая объемно-центрированная. Следовательно, выделенные по симметрии точки зоны Бриллюэна соответствуют звездам векторов

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_8 &= \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_3, & \mathbf{k}_9 &= \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \\ \mathbf{k}_{10} &= \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), & \mathbf{k}_{11} &= 0. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Остальные векторы, входящие в звезду векторов, получаются из приведенных в (2.41) под действием операций симметрии точечной группы  $O_h$ . Номера точек зоны Бриллюэна взяты из [64].

Упорядочение с  $\mathbf{k}_{11}=0$  в этой структуре невозможно, так как один атом, образующий структуру, образует базис только для полносимметричного представления группы  $G=O_h^5$ . Звезда вектора  $\mathbf{k}_{10}$  содержит три луча:  $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{k}_{10}^{(2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{k}_{10}^{(3)} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ . Представление группы  $G_{\mathbf{k}_{10}}$ , построенное на  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ , полностью симметричное, поэтому изменение неравновесной плотности вероятности распределения заряда можно записать в виде

$$\Delta\varphi = \sum_{j=1}^3 \eta_j \exp i(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \mathbf{r}), \quad (2.42)$$

в котором компоненты ПП образуют трехмерный вектор  $\eta = (\eta_1 \ \eta_2 \ \eta_3)$ . В трехмерном пространстве  $\mathbf{e}_3$  матрицы генераторов группы  $L$ , как легко видеть из (2.42), имеют вид

$$\begin{aligned} (a_1 | E), \quad (a_2 | E), \quad (0 | C_3^{xyz}), \quad (0 | \sigma^{xy}), \\ \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} & 1 & \\ 1 & & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

вверху над каждой матрицей — элементом группы  $L$  выписан один из элементов пространственной группы  $O_h^5$ , который ей соответствует. Из записи генераторов видно, что группа  $L=C24\alpha$ .

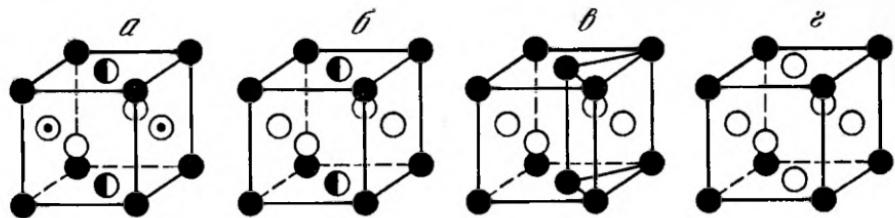


Рис. 16. Варианты расслоения правильной системы точек (a) в структуре  $A1$  при упорядочении, описываемом вектором  $k_{10}$

Следовательно, как это получено при рассмотрении иллюстрирующих примеров, возможны четыре типа низкосимметричных фаз, описываемых этим ПП (табл. 14). Содержание первых двух

Таблица 14

	1	2	3	4
1	$\tau_{11} \tau_{12} \tau_{13}$	$D_{2h}^1$	4	$A^a B^d C^f D^g$
2	$\tau_{11} \tau_{11} \tau_{12}$	$D_{4h}^1$	4	$A^a B^e C^g$
3	$\tau_{11} 0 0$	$D_{4h}^1$	2	$A^a B^d$
4	$\tau_{11} \tau_{11} \tau_{11}$	$O_h^1$	4	$A^a B^g$

столбцов таблицы ясно из общего описания геометрической классификации решений. В столбце 3 указано, во сколько раз понизилась трансляционная симметрия при переходе в соответствующую низкосимметричную фазу. Другими словами, это число трансляционно эквивалентных доменов. Полное число доменов определяется также тем, во сколько понизилась симметрия кристаллического класса. Это число можно определить по отношению порядков групп  $\frac{|L|}{|H_a|} = \frac{|T|}{|T_a|} \times \frac{|K|}{|K_a|}$ , где  $T$  — подгруппа трансляций  $O_h^5$ ,  $T_a$  — то же для фазы с симметрией  $G_a$ ,  $K_a$  — точечная группа, определяющая кристаллический класс  $G_a$ . В столбце 4 указаны те правильные системы точек, которые занимают ионы в структуре низкосимметричной фазы. При упорядочении правильная система точек (a)  $(0, 0, 0)$  группы  $O_h^5$  расслаивается, и в низкосимметричной фазе ионы уже не занимают симметрично эквивалентные позиции. Такие два иона, вообще говоря, становятся разными, даже если позиции заняты одним химическим элементом. Точнее это утверждение можно сформулировать следующим образом: если произошел переход с понижением симметрии, указанным в определенной строке табл. 14, то, вообще говоря, атомы, занявшие разные позиции, должны быть разными. Очевидно, что это так в тех случаях, когда правильная система точек при переходе расслоилась всего на две; ведь если обе позиции

заняты эквивалентными атомами, то по определению симметрия не изменится. Для всех вариантов расслоения, описанных в табл. 14, это проиллюстрировано на рис. 16. Оговорка «вообще говоря» потребовалась, чтобы обратить внимание на то, что в низкосимметричной фазе иногда можно по разным системам правильных точек разместить идентичные атомы и при этом симметрия фазы не увеличится. Примеры таких понижений симметрии, которые допускают заполнение некоторых правильных систем точек эквивалентными атомами, приведены ниже. Конечно, и утверждение, что эквивалентные атомы, попадающие в разные позиции, становятся разными, а не повышают симметрию позиции, и обратное утверждение, что сами ионы не изменяются при переходах упорядочения, а переход упорядочения заключается в том, что разные ионы в упорядоченной фазе с разной вероятностью занимают ранее эквивалентные позиции, — это гипотезы об относительной величине разных энергий. В этом разделе модельные соображения не рассматриваются, принята точка зрения феноменологической теории: если понижение симметрии произошло, то ионы, занимающие в пизкосимметричной структуре позиции, соответствующие разным правильным системам точек, не эквивалентны. Описанное упорядочение является простейшим в структуре  $A1$ . Упорядочения всех перечисленных в табл. 14 типов хорошо изучены на многочисленных примерах. В частности, такие упорядочения наблюдаются в классической системе сплавов  $Cu_xAu_{1-x}$ . Например, тетрагональная структура, соответствующая учетуверению объема примитивной ячейки, наблюдается в  $AuCu_2Pd$  и  $CuAu_2Pd$  [70], упорядоченная структура симметрии  $O_h^1$  наблюдается в сплавах со стехиометрией  $Au_3Cu$  и  $Cu_3Au$  и т. д. Более сложные упорядочения возникают со сверхструктурой, при которой трансляционные свойства ПП определяются звездой вектора  $k_g^{(1)}$  (2.41). Звезда вектора  $k_g^{(1)}$  состоит из четырех лучей. Представление, построенное на  $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m)$ , при естественном выборе начала координат в точке  $(000)$  инвариантно относительно  $G_{\mathbf{k}_g}$ , и соответствующую  $\tau_1(k_g)$  группу  $L=D192a$  можно условно записать в виде следующих семи генераторов:

$$\begin{aligned}
 & (a_3 | 0), \quad (a_2 | 0), \quad (a_1 | 0), \quad (0 | u_2^x), \\
 & \left( \begin{array}{ccc} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{array} \right), \quad \left( \begin{array}{ccc} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{array} \right), \quad \left( \begin{array}{ccc} -1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{array} \right), \quad \left( \begin{array}{cc} 1 & \\ 1 & 1 \end{array} \right), \\
 & (0 | u_2^y), \quad (0 | C_3^{xyz}), \quad (0 | \sigma^{xy}), \\
 & \left( \begin{array}{cc} 1 & \\ 1 & 1 \end{array} \right), \quad \left( \begin{array}{cc} 1 & \\ & 1 \end{array} \right), \quad \left( \begin{array}{cc} 1 & \\ & 1 \end{array} \right).
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Здесь, так же как и ранее, принятая запись, при которой над каждым генератором группы  $L=D192\alpha$  указан соответствующий ему элемент группы  $G=O_h^5$ , и принято следующее определение компонент ПП:

$$\Delta\rho = \sum_{j=1}^4 \eta_j \exp i(\mathbf{k}^{(j)} \mathbf{r}). \quad (2.45)$$

В соответствии с (2.44) и (2.45) получаем, что упорядочения  $A1$ , описываемые четырехкомпонентным ПП, можно представить в виде табл. 15, описание которой мы не приводим, так как она аналогична табл. 14. Из табл. 15 видно, что полное упорядочение

Таблица 15

	1			2	3	4	
1	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$-\eta_1$	$O_h^7$	8	$A^aB^d$
2	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_1$	$-\eta_1$	$O_h^5$	8	$A^aB^bC^d$
3	0	$\eta_1$	0	0	$D_{3d}^5$	2	$A^aB^b$
4	0	$\eta_1$	$\eta_1$	0	$D_{3h}^{19}$	4	$A^aB^bC_f$
5	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_1$	$-\eta_2$	$D_{2h}^{25}$	8	$A^aB^bC^2D^dE_k^4$
6	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$-\eta_1$	$D_{2h}^{28}$	8	$A^aB^bC^cD^d$
7	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_1$	$-\eta_1$	$D_{3d}^5$	8	$A^aB^bC^dD_3^8$
8	0	$\eta_1$	$\eta_2$	0	$C_{2h}^3$	4	$A^aB^bC_2^2$
9	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_1$	$C_{2h}^2$	8	$A^aB^bC^cD^d$
10	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$C_4^1$	8	$A^aB^bC^cD^dE^eF^fG^gH^h$

с такой сверхструктурой бинарных сплавов возможно только при двух понижениях симметрии, соответствующих  $\eta_1$  и  $\eta_3$ . Однако, например, при упорядочении, соответствующем  $\eta_2$ , можно представить, что правильная система точек (a) и (b) в  $O_h^5$  занята эквивалентными атомами, т. е. реализуется стехиометрия упорядочивающегося сплава  $AB_3$  с двумя молекулами в примитивной ячейке; симметрия упорядоченного сплава  $A^aA^bC_6^d$  будет совпадать с симметрией  $A^aB^bC_6^d$ , такая же симметрия останется у сплава стехиометрического состава  $A^aB^bB_6^d$  и у сплава  $A^aB^bA_6^d$ . Приведенные в табл. 15 упорядочения сложнее, чем в табл. 14, тем не менее и среди них есть простые по структуре фазы, которые хорошо изучены экспериментально. В частности, структурный тип  $L1_1$  ( $\text{CuPt}$ ) является производным от вырожденной структуры  $A1$  с рассмотренным типом сверхструктуры. При поиске производных структур, перечисленных в табл. 15, полезно иметь в виду, что экспериментальные данные обычно приводятся в виде записи упорядочивающегося стехиометрического состава, а не в виде подробных химических формул с указанием правильных систем точек, занятых ионами. Поэтому, например, структура  $\text{CuPt}_7$ ,

производная от  $A1$ , согласно табл. 15 должна быть записана в соответствии с  $\eta_2 \text{Cu}^a \text{Pt}^b \text{Pt}_6^c$  и т. д.

Еще более сложные сверхструктуры возникают на основе  $A1$ , если ПП характеризуется шестилучевой звездой вектора  $\mathbf{k}_8$ . Шесть лучей звезды имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_3, \quad \frac{1}{4}(-\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_3, \quad \frac{1}{4}(-\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_2, \\ \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_3) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_2, \quad \frac{1}{4}(-\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_1, \quad \frac{1}{4}(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_1. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Соответствующая группа  $L = E1536\alpha$  может быть записана через генераторы, которые представим в виде блочных матриц  $3 \times 3$ , составленных из блоков  $J = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$ ,  $q = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$ ,  $S = \begin{pmatrix} 0 & & \\ & 0 & \\ & & 0 \end{pmatrix}$ :

$$\begin{aligned} (2\mathbf{a}_1 | E), \quad (0 | J), \quad (0 | C_2^x), \quad (\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2 | E), \quad (0 | C_3^{yz}), \quad (0 | \eta_2^{xy}) \\ \begin{pmatrix} -J & & \\ & -J & \\ & & J \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} q & & \\ & q & \\ & & q \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} q & & \\ & q & \\ & & J \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} S & & \\ & S & \\ & & S \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} & J & \\ J & & \\ & J & \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} J & & \\ & J & \\ & & J \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Матрицы (2.47) построены на базисе из компонент ПП, определенного следующим образом:

$$\Delta \rho = \sum_{m=1}^6 \eta_m \exp i(\mathbf{k}^{(m)} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.48)$$

Из (2.48) и (2.46) видно, что соответствующий ПП описывает и упорядочение с мультиликацией ячейки в 32 раза. Следовательно, самое низкосимметричное решение уравнений состояния описывает произвольную структуру с 32 различными атомами в примитивной ячейке, причем все атомы размещены по разным правильным системам точек. Написать стехиометрические составы таких низкосимметричных многокомпонентных систем не составляет труда, но экспериментальное изучение не достигло такого уровня точности расшифровки структур. Поэтому расслоение по точкам, описываемое шестикомпонентным ПП, приведем только для достаточно высокосимметричных структур, в которых расслоение позиций ( $a$ )  $O_h^5$  по правильным системам точек  $G_a$  нетривиально. Для остальных в табл. 16 указан только вид  $\eta_a$ , симметрия фазы и число трансляционных доменов (мультиликация объема). Из приведенных в табл. 16 сверхструктур хорошо изучены, как и в предыдущем случае, только простейшие: чисто бинарная, описываемая  $\eta_5$ , и тройная, соответствующая  $\eta_4$ , но часто описываемая как квазибинарная  $AB_3$  ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}$  и т. д.).

**2.4.3. Упорядочение в структуре  $A2$ .** Структура  $A2$  кубическая, объемноцентрированная, симметрия описывается простран-

Таблица 16

	1						2	3	4
1	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$O^7$	32	$A^aB^bC_3^dD_3^d$
2	0	0	$\eta_1$	0	0	$\eta_1$	$D_{4h}^1$	16	$A^aB^cC_2^fD_4^fE_4^mF_4^q$
3	0	0	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$D_{4h}^{14}$	16	$A^fB^gC_2^j$
4	0	$\eta_1$	0	0	0	0	$D_{4h}^{17}$	4	$A^aB^bC_2^d$
5	$\eta_1$	$\eta_1$	0	0	0	0	$D_{4h}^{19}$	4	$A^aB^b$
6	$\eta_1$	0	0	$\eta_1$	$\eta_1$	0	$O_h^3$	32	$A_3^cB_3^dC_4^fD_6^f$
7	$\eta_1$	0	$\eta_1$	0	$\eta_1$	0	$O_h^4$	32	$A^aB^bC_2^gD_2^gE_{12}^iE_{12}^j$
8	$\eta_1$	0	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_2$	$D_{2h}^{17}$	32	$A^aB^bC_2^gD_2^gE_2^g$
9	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	0	0	$D_{2h}^{19}$	16	$A^aB^bC^cD^dE_h^h$
10	0	$\eta_1$	$\eta_2$	0	0	0	$D_{2h}^1$	16	$A^aB^bC^cD^fE_2^fF_4^gG_3^hH_2^pI_4^q$
11	0	$\eta_1$	$\eta_2$	0	$\eta_1$	0	$D_{4h}^9$	32	$A^aB^bC^cD^dE_4^pF_4^pG_4^q$
12	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_2$	$D_4^4$	32	$A^aB^aC^aD^aE_2^bF_2^b$
13	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	$\eta_2$	0	$D_{4h}^1$	32	$A^aB^bC^cD^dE_2^fF_2^fG_4^jH_4^kI_8^jJ_8^k$
14	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	0	0	0	$D_{2h}^{13}$	16	$A^aB^bC_2^eD_2^eE_2^f$
15	$\eta_1$	$\eta_2$	0	0	$\eta_2$	$\eta_1$	$C_{2v}^{14}$	16	$A^aB^bC^aD^bE_2^fF_2^fG_2^gH_2^eI_4^f$
16	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$	$D_3^7$	32	$A^aB^bC_3^dD_3^dE_3^gF_3^eG_3^gH_3^eI_6^fJ_6^f$
17	0	0	0	0	$\eta_1$	$\eta_2$	$D_{2d}^9$	4	$A^aB^bC^cD^d$
18	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	$\eta_3$	0	$D_{1h}^1$	32	
19	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_3$	0	$C_{2h}^2$	32	
20	$\eta_1$	0	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_2$	$\eta_3$	$C_{2v}^8$	32	
21	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	0	$\eta_2$	$\eta_1$	$C_{2v}^{15}$	32	
22	0	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	$\eta_3$	$D_{2h}^1$	32	
23	0	0	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_3$	$C_{2v}^7$	16	
24	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	0	$\eta_3$	0	$D_{2d}^5$	32	
25	0	0	$\eta_1$	$\eta_2$	0	$\eta_3$	$C_{2v}^1$	16	
26	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_3$	$\eta_3$	$\eta_3$	$D_2^5$	32	
27	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_3$	$D_2^4$	32	
28	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$\eta_4$	$\eta_3$	$C_2^3$	32	
29	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	0	0	$C_8^1$	16	
30	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	$\eta_3$	$\eta_4$	$C_{2v}^1$	32	
31	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$C_2^2$	32	
32	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$\eta_5$	0	$C_8^1$	32	
33	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$\eta_5$	$\eta_6$	$C_1^1$	32	

ственной группой  $O_h^9$ . Элементарные трансляции в единицах длин ребер решетки Браве  $a_x = a_y = a_z = a$  можно выбрать в виде:

$$\mathbf{a}_1 \left( -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 \left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_3 \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right). \quad (2.49)$$

Соответствующие векторы обратной решетки в единицах  $2\pi/a$

$$\mathbf{b}_1(0, 1, 1), \quad \mathbf{b}_2(1, 0, 1), \quad \mathbf{b}_3(1, 1, 0). \quad (2.50)$$

Следовательно, обратная решетка, как видно из (2.50), кубическая гранецентрированная. Выделенных по симметрии точек зоны Бриллюэна четыре:

$$\mathbf{k}_9 = \frac{1}{2} \mathbf{b}_3, \quad \mathbf{k}_{10} = \frac{1}{4} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_{11} = 0, \quad \mathbf{k}_{12} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3). \quad (2.51)$$

Упорядочение с  $\mathbf{k}_{11} = 0$  невозможно, так как в вырожденной структуре  $A2$  один атом в примитивной ячейке. Возникновение сверхструктуры, описываемой  $\mathbf{k}_{12}$ , возможно единственным образом, так как звезда вектора  $\mathbf{k}_{12}$  содержит только один луч. Такое упорядочение соответствует составу  $A^aB^b$ , симметрия сверхструктуры  $O_h^1$  (2). Эта простейшая производная структура хорошо изучена в ряде сплавов (структуре  $\beta$ -латуни).

Достаточно простое упорядочение возникает, если сверхструктура соответствует  $\mathbf{k}_{10}$ . Звезда этого вектора содержит два луча,  $\mathbf{k}_{10}^{(2)} = -\mathbf{k}_{10}^{(1)}$ , причем, оставаясь в пределах действительных  $\Delta\varphi$ , ПП удобно определить соотношением

$$\Delta\varphi = \eta_1 \cos(\mathbf{k}_{10}^{(1)} \mathbf{r}) + \eta_2 \sin(\mathbf{k}_{10}^{(2)} \mathbf{r}). \quad (2.52)$$

Построенная на  $\eta_1$  и  $\eta_2$  из (2.52) группа  $L \equiv B8a$  в  $\varepsilon_2$  описана в примере 1 разд. 2.2. Следовательно, есть три симметрийно неэквивалентных решения уравнений состояния, которые описывают три типа упорядочения с одипаковым увеличением объема примитивной ячейки в четыре раза (табл. 17). В последнем столбце

Таблица 17

	1	2	3	4	5
1	$\eta_1$	$-\eta_1$	$O_h^7$	4	$A^aB^b$
2	$\eta_1$	0	$O_h^5$	4	$A^aB^bC_2^c$
3	$\eta_1$	$\eta_2$	$T_d^2$	4	$A^aB^bC^cD^d$

табл. 17 указаны соответствующие каждому  $\eta_\alpha$  структурные типы, производные от  $A2$ . Есть и другие примеры таких сверхструктур. Так, структура сплавов  $Fe_3Al$  ( $DO_3$ ) соответствует частичному упорядочению, описываемому  $\eta_2$ , т. е. стехиометрический состав следует записывать в виде  $A^aB^bB_2^c$ . Звезда вектора  $\mathbf{k}_9$  содержит шесть векторов:

$$\frac{1}{2} \mathbf{b}_3, \quad \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \frac{1}{2} \mathbf{b}_2, \quad \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3), \quad \frac{1}{2} \mathbf{b}_1, \quad \frac{1}{2} (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3). \quad (2.53)$$

Шесть компонент ПП образуют в  $\varepsilon_6$  базис для группы  $L=E$  192δ.

Если  $\Delta\rho$  имеет вид

$$\Delta\rho = \sum_{m=1}^6 \eta_m \exp i(\mathbf{k}^{(m)} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.54)$$

то группу  $L$  можно записать через генераторы в виде трехмерных блочных матриц:

$$(a_1 | E), \quad (a_2 | E), \quad (a_3 | E), \quad (0 | C_2^x), \quad (0 | C_2^y), \quad (0 | C_2^{xy}), \quad (0 | C_2^{-xy}),$$

$$\begin{pmatrix} q \\ q \\ -q \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} q \\ -q \\ q \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -q \\ q \\ q \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E \\ E \\ I \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E \\ I \\ E \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} I \\ I \\ I \end{pmatrix}.$$

Здесь, как и ранее:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad q = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad E \equiv \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}.$$

Для сокращения записи блочно-диагональные матрицы условно записаны в виде столбца. В соответствии с (2.54) ниже приведена табл. 18 производных от  $A2$  структур, которые могут наблю-

Таблица 18

	1						2	3	4
1	$\eta_1$	$\eta_1$	0	0	0	0	$D_{4h}^1$	4	$A^aB^cC_2^e$
2	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$O_h^0$	8	$A^aB_3^bC_4^d$
3	0	0	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$D_{4h}^{10}$	8	$A^eB^d$
4	0	$\eta_1$	0	$\eta_1$	0	$\eta_1$	$D_{3d}^5$	4	$A^aB_3^e$
5	0	0	0	0	0	$\eta_1$	$D_{2h}^{19}$	2	$A^aB^e$
6	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	0	$\eta_2$	$C_{2h}^3$	4	$A^aB^bC_2^e$
7	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$-\eta_2$	$-\eta_2$	$D_{4h}^{17}$	8	$A^aB^bC_2^dD_4^f$
8	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_2$	0	0	$D_{2h}^{28}$	8	$A^aB^bC^eD^d$
9	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_1$	$-\eta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$	$D_{3d}^5$	8	$A^aB^bC_3^fD_3^e$
10	$\eta_1$	$\eta_2$	0	0	0	0	$D_{2h}^1$	4	$A^aB^fC^gD^d$
11	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	0	$\eta_3$	$C_1^1$	4	$A^aB^bC^eD^e$
12	$\eta_1$	0	$\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_3$	$\eta_2$	$C_{2h}^6$	8	$A^aB^bC^eD^d$
13	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_3$	$\eta_4$	$-\eta_4$	$C_{2h}^3$	8	$A^aB^bC^eD^dE_2^gF_2^f$
14	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$-\eta_3$	$-\eta_4$	$C_{2h}^3$	8	$A^aB^bC^eD^dE_2^gF_2^f$
15	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_3$	$\eta_3$	$\eta_3$	$D_{2h}^{23}$	8	$A^aB^bC_2^gD_2^eE_2^f$
16	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_3$	$D_{2h}^{25}$	8	$A^eB^dC_2^e$
17	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$\eta_5$	$\eta_6$	$C_1^1$	8	$A^aB^bC^eD^dE^eF^fG^gH^h$

даться в сплавах с упорядочением (2.54). Эти структуры изучены только на квазибинарных разрезах тройных сплавов. Упорядочение тройных соединений вообще изучено довольно слабо, но и в этом классе веществ есть известные соединения, например

структуре  $VTl_3S_4$  описывается  $\eta_2$  и т. д. Чтобы идентифицировать как производные от  $A2$  структуры более многокомпонентных сплавов, необходимо принять во внимание сделанные выше замечания о неидентичности одинаковых атомов, занимающих разные позиции, и о возможности частичного упорядочения.

**2.4.4. Упорядочение в структуре  $A3$ .** Гексагональная плотноупакованная структура имеет симметрию  $D_{6h}^4$  и в отличие от двух предыдущих случаев содержит два атома в примитивной ячейке, расположенных по правильной системе точек ( $c$ ) с координатами  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$ . Это отличие приводит к тому, что возможно упорядочение и без мультиплексии ячейки ( $c k=0$ ). Такое упорядочение понижает симметрию от  $D_{6h}^4$  к  $D_{3h}^1$ , причем двухкратная позиция ( $c$ ) расслаивается на две однократные. Другие выделенные по симметрии точки зоны Бриллюэна в  $D_{6h}^4$ :

$$\begin{aligned} k_{12}^{(1)} &= \frac{1}{2} \mathbf{b}_1, \quad k_{13}^{(1)} = \frac{1}{3} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad k_{14}^{(1)} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3), \\ k_{15}^{(1)} &= \frac{1}{3} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2} \mathbf{b}_3, \quad k_{17} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_3. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Как и в предыдущих примерах, представления  $D_{6h}^4$  строятся на  $\delta$ -функциях, и две функции,

$$\begin{aligned} \psi_1 &= e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \delta\left(x - \frac{1}{3}, \quad y - \frac{2}{3}, \quad z - \frac{1}{4}\right), \\ \psi_2 &= e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \delta\left(x - \frac{2}{3}, \quad y - \frac{1}{3}, \quad z - \frac{3}{4}\right), \end{aligned} \quad (2.56)$$

образуют базис для одного неприводимого представления  $G_{k_{12}}(\tau_1)$  (номера приведены по Ковалеву [64]), для двух представлений  $G_{k_{13}}(\tau_1)$  и  $\tau_8$  и для одного из представлений  $G_{k_{14}}(\tau_5)$ ,  $G_{k_{15}}(\tau_1)$  и  $G_{k_{17}}(\tau_2)$ . Ниже приведены в виде, принятом в предыдущих пупктах, результаты геометрической классификации решений уравнений состояния по симметрии. Упорядочение со сверхструктурой, описываемой  $\tau_1$  ( $k_{12}$ ), из-за того, что звезда  $k_{12}$  трехлучевая, описывается трехкомпонентным ПП. Соответствующая ПП в  $\varepsilon_3$  группы  $L=C24a$ . Соотношение между элементами  $L$  и  $D_{6h}^4$  дается таблицей матриц генераторов

$$\begin{aligned} (a_2 | E), \quad (a_1 | E), \quad (0 | C_{\frac{1}{2}}), \quad (0 | \sigma^{xy}), \\ \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Результаты анализа сверхструктур сведены в табл. 19. Из табл. 19 видно, что среди производных от  $A3$  структур есть столь распространенная, как  $DO_{19}$  ( $Ni_3In$ ).

Другому типу сверхструктур, описываемых вектором  $k_{12}$ , соответствует в  $\varepsilon_3$   $L=C48a$ . Результаты анализа упорядочений

Таблица 19

	1	2	3	4
1	$\eta_1 \quad \eta_2 \quad \eta_3$	$C_{2h}^2$	4	$A^e B^e C^e D^e$
2	$\eta_1 \quad \eta_1 \quad \eta_2$	$D_{2h}^7$	4	$A_2^g B^e C^e$
3	$\eta_1 \quad 0 \quad 0$	$D_{2h}^5$	2	$A^e B^d$
4	$\eta_1 \quad \eta_1 \quad \eta_1$	$D_{6h}^4$	4	$A_3^h B^d$

Таблица 20

	1	2	3	4
1	$\eta_1 \quad \eta_2 \quad \eta_3$	$C_s^1$	4	$ABCDEFGH$
2	$\eta_1 \quad \eta_2 \quad 0$	$C_{2h}^2$	4	$A^e B^e C^e D^e$
3	$\eta_1 \quad \eta_1 \quad \eta_2$	$C_{2v}^{14}$	4	$A^a B^a C_2^d D^b E^b F_2^e$
4	$\eta_1 \quad 0 \quad 0$	$D_{2h}^{13}$	2	$A^a B^b$
5	$\eta_1 \quad \eta_1 \quad \eta_1$	$D_{3h}^1$	4	$A^a B^f C_3^k D_3^j$
6	$\eta_1 \quad \eta_1 \quad 0$	$D_{2h}^7$	4	$A^c B^e C_2^g$

сведены в табл. 20 (обозначения и смысл строк и столбцов те же, что и выше).

Упорядочения, возникающие при сверхструктуре  $k_{12}$ , описываются четырехкомпонентным ПП, соответствующая группа  $L = D36\alpha$ . Генераторы этой группы удобно записать в блочном виде:

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -I & \sqrt{3} I \\ -\sqrt{3} I & -I \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -E & \sqrt{3} S \\ \sqrt{3} S & E \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -E & -\sqrt{3} S \\ \sqrt{3} S & -E \end{pmatrix}. \quad (2.58)$$

Здесь, как и раньше,  $I = \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$ ,  $E = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}$ ,  $S = \begin{pmatrix} & 1 \\ -1 & \end{pmatrix}$ .

Таблица 21

	1	2	3	4
1	0 $\eta_1$ 0 $\sqrt{3}/2\eta_1$	$D_{3h}^3$	3	$A^a B^b$
2	$\eta_1$ $\eta_1$ $\sqrt{3}/2\eta_1$ $-\sqrt{3}/2\eta_1$	$D_{2h}^7$	3	$A_2^g B^e$
3	0 $\eta_1$ 0 $\eta_2$	$C_{3h}^1$	3	$A^j B^k$
4	$\eta_1$ $\eta_2$ $-\sqrt{3}/2\eta_1$ $\sqrt{3}/2\eta_2$	$C_{2v}^{14}$	3	$A_2^g B^a C_2^d D^b$
5	$\eta_1$ $\eta_1$ $\eta_2$ $-\eta_2$	$C_{2h}^2$	3	$A^a B^b C^d$
6	$-\frac{1}{2}(\eta_1 + \sqrt{3}\eta_2)$ $\eta_1$ $\frac{1}{2}(\sqrt{3}\eta_1 - \eta_2)$ $\eta_2$	$C_{2v}^{16}$	3	$A^a B^a C^b$
7	$\eta_1$ $\eta_2$ $\eta_3$ $\eta_4$	$C_s^1$	3	$ABCDEF$

Таблица 22

	1						2	3	4
1	0	$\eta_1$	0	0	0	0	$C_{2h}^3$	2	$A^i B^i$
2	0	0	$\eta_1$	$-\eta_1$	0	0	$C_{2h}^{20}$	2	$A^a B^b C^a D^b$
3	0	0	$\eta_1$	0	$-\eta_1$	0	$C_{2h}^3$	4	$A^j B^j$
4	0	0	$\eta_1$	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_1$	$C_{2h}^{18}$	4	$A^e B^e$
5	$\eta_1$	$\eta_1$	0	0	$-\eta_1$	$-\eta_1$	$C_{2h}^{18}$	4	$A^a B^a C^a D^a$
6	0	$\eta_1$	0	0	$-\eta_1$	0	$C_{2h}^6$	4	$A^f B^f$
7	0	$\eta_1$	0	$\eta_1$	0	$\eta_1$	$D_{3d}^3$	8	$A_3^i B^d C_3^d D^d$
8	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$D_{3h}^1$	8	$A_3^j B^e C_3^k D^f E_6^a F_2^h$
9	0	0	0	0	$\eta_1$	$\eta_2$	$C_3^3$	2	$A^a B^a C^a D^a$
10	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_1$	$-\eta_2$	0	0	$C_3^3$	4	$A^b B^b C^b D^b$
11	$\eta_1$	$\eta_2$	0	0	$\eta_2$	$-\eta_1$	$C_3^3$	4	$A^b B^b C^b D^b$
12	0	0	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_1$	$\eta_2$	$C_2^3$	4	$A^e B^e C^e D^e$
13	$\eta_1$	$\eta_2$	0	0	$-\eta_2$	$-\eta_1$	$C_2^3$	4	$A_2^e B^a C^b D_2^a E^a F^b$
14	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	0	0	$C_1^1$	4	$A^i B^i C^i D^i$
15	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_2$	0	0	$C_3^3$	4	$A^a B^b C^a D^b E^a F^b G^a H^b$
16	0	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	0	$C_1^1$	4	$A^i B^i C^i D^i$
17	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_2$	0	0	$C_4^4$	4	$A^a B^a C^a D^a$
18	0	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	$\eta_2$	$C_{2h}^3$	8	$A_2^j B^g C_2^h D_2^j E^g F^h$
19	0	$\eta_1$	$\eta_2$	0	$-\eta_2$	0	$C_{2h}^3$	8	$A_2^j B^g C_2^h D_2^j E^g F^h$
20	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_2$	$\eta_1$	$-\eta_1$	$C_{2h}^4$	8	$A_4^e B_2^g C_2^h D_2^g E^f F^b G_2^g H^a I^a$
21	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_2$	$-\eta_1$	$-\eta_1$	$C_{2h}^{16}$	8	$A_2^e B^b C^b D^a E^a F^a G^a$
22	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$	$C_{3v}^1$	8	$A_2^g B^c C_2^d D_2^c E_2^d F^c G_2^d H^c$
23	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	$\eta_3$	0	$C_1^1$	8	$A^i B^i C^i D^i E^i F^i G^i H^i$
24	0	$\eta_1$	0	$\eta_2$	$\eta_3$	0	$C_1^1$	8	$A^i B^i C^i D^i E^i F^i G^i H^i$
25	0	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_2$	$\eta_3$	$C_2^3$	8	$A^e B^e C^e D^e E^e F^e G^e H^e$
26	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_3$	$-\eta_2$	$-\eta_1$	$C_2^3$	8	$A^e B^e C^e D^e E^e F^e G^e H^e$
27	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_2$	$-\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_3$	$C_1^1$	8	$A^e B^e C^e D^e E^e F^e G^e H^e$
28	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$\eta_3$	$-\eta_3$	$C_2^2$	8	$A^a B^a C^a D^a E^a F^a G^a H^a$
29	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	0	0	$C_1^1$	4	$ABCDEF GH$
30	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$\eta_3$	$\eta_4$	$C_3^3$	8	$A^b B^b C^b D^b E^b F^b G^b H^b$
31	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$\eta_5$	$\eta_6$	$C_1^1$	8	$ABCD \dots OPR$

Результаты симметрийного анализа решений уравнений состояния для этого ПП сведены в табл. 21.

Перечисление сверхструктур, описываемых трехлучевой звездой вектора  $k_{14}$ , требует выявления всех неэквивалентных подгрупп  $L = E192\xi$ , оставляющих инвариантным вектор в  $\varepsilon_6$ . Если  $E192\xi$  записать в виде генераторов — блочных матриц размерности  $3 \times 3$  и пользоваться принятыми выше обозначениями, то  $E192\xi$

определяется набором

$$(a_2 | E), \quad (a_1 | E), \quad (a_3 | E), \quad (0 | J), \quad (0 | C_6^2), \quad (0 | \sigma_2^2 y),$$

$$\begin{pmatrix} -I \\ I \\ I \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -I \\ -I \\ I \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -I \\ -I \\ -I \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} q \\ q \\ q \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} S \\ S \\ S \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} q \\ q \\ q \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Результаты симметрийного анализа (2.59) сведены в табл. 22. Сверхструктурам, описываемым двухлучевой звездой вектора  $k_{15}$ , в  $\epsilon_4$  соответствует группа  $L=D144\alpha$ , которую можно определить через блочные генераторы следующего вида:

$$\begin{pmatrix} -I \\ -I \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} q \\ q \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -I & \sqrt{3}I \\ -\sqrt{3}I & -I \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -E & \sqrt{3}S \\ \sqrt{3}S & E \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -E & -\sqrt{3}S \\ \sqrt{3}S & -E \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

Однинадцать возможных типов понижения симметрии ПП сведены в табл. 23. Звезда вектора  $k_{17}$  однолучевая, и соответствую-

Таблица 23

	1				2	3	4
1	$\eta_1$	0	$-\sqrt{3}\eta_1$	0	$D_{3h}^4$	6	$A^a B^b$
2	$\sqrt{3}\eta_1$	0	$\eta_1$	0	$D_{3h}^3$	6	$A^a B^a C^b D^b$
3	$-\sqrt{3}\eta_1$	$\sqrt{3}\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$C_{2h}^3$	6	$A_2^f B^h C_2^f D^g$
4	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\sqrt{3}\eta_1$	$\sqrt{3}\eta_1$	$C_{2h}^6$	6	$A^f B^f C^f$
5	$\eta_1$	0	$\eta_2$	0	$C_{3h}^1$	6	$A_3^a B^i C^h D^j$
6	$\eta_1$	$\frac{1}{2}\eta_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\eta_2$	$\eta_2$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\eta_1 + \frac{1}{2}\eta_2$	$C_2^3$	6	$A^c B^c C^c D^c E^c F^c$
7	$\sqrt{3}\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_1$	$\sqrt{3}\eta_2$	$C_2^0$	6	$A^c B^c C^c D^c E^c F^c$
8	$\eta_1$	$-\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_2$	$C_1^4$	6	$A^i B^i C^i D^i E^i F^i$
9	$\sqrt{3}\eta_1$	$-\sqrt{3}\eta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$	$C_8^3$	6	$A_2^b B^a C_2^b D^a E_2^b F^a G_2^b H^a$
10	$\eta_1$	$\eta_2$	$-\sqrt{3}\eta_1$	$\sqrt{3}\eta_2$	$C_8^4$	6	$A^a B^a C^a D^a E^a F^a$
11	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$C_1^1$	6	$ABCDEF GH IJKL$

щая группа  $L=B8\alpha$ . Эта группа уже обсуждалась подробно, поэтому низкосимметричные фазы приведем в табл. 24 без пояснений.

Таблица 24

	1	2	3	4
1	$\eta_1$ 0	$D_{3d}^3$	2	$A^d B^d$
2	$\eta_1$ $\eta_1$	$D_{3h}^1$	2	$A^b B^i$
3	$\eta_1$ $\eta_2$	$C_{3v}^1$	2	$A^b B^b C^e D^e$

**2.4.5. Обсуждение результатов.** Вопрос о перечислении симметрии низкосимметричных фаз, которые возможны, если ПП удовлетворяет двум условиям: 1) ПП образует базис для неприводимого представления и 2) характеризующий ПП вектор  $k$  занимает выделенное по симметрии положение, впервые поставил Е. М. Лифшиц [6]. Он же впервые поставил вопрос о перечислении низкосимметричных фаз, не ограничиваясь заранее заданным составом сплава. Однако Е. М. Лифшица интересовало то, какие из низкосимметричных фаз могут граничить с высокосимметричной фазой по линии переходов второго рода. Поэтому из всех возможных низкосимметричных фаз он указал для структуры  $A1$  только фазы, описываемые  $\eta_1(k_8)$ ,  $\eta_4(k_8)$ ,  $\eta_5(k_8)$ ,  $\eta_6(k_8)$ ,  $\eta_7(k_8)$ ,  $\eta_1(k_9)$ ,  $\eta_2(k_9)$ ,  $\eta_3(k_9)$ . Как можно показать, еще одна фаза из приведенных в табл. 15 (описываемая  $\eta_7(k_9)$ ) может граничить с высокосимметричной по линии переходов второго рода. Е. М. Лифшиц указывает также упорядочения, описываемые  $\eta_5(k_{10})$  и  $\eta_6(k_{10})$ , которые могут протекать как переходы второго рода только в точке на  $p-T$ -диаграмме, но соответствуют хорошо изученным кристаллическим типам. В структуре  $A2$  он указал только сверхструктуры, соответствующие  $k_{10}$  и  $k_{12}$ . Причем из трех возможных для  $k_{10}$  сверхструктур в [6] приведены только две первые, в которые возможен переход второго рода по линии на  $p-T$ -плоскости.

Переходы в ГПУ-структуре исследовались меньше всего. В [6] указаны только три структуры, соответствующие  $\eta_1(k_{16})$ ,  $\eta_5(k_{12})$  и  $\eta_6(k_{12})$  из табл. 20. Кроме перечисленных в [12] по линии переходов 2-го рода с высокосимметричной фазой могут граничить фазы со структурой  $\eta_1(k_{15})-\eta_4(k_{15})$  и  $\eta_1(k_{17})-\eta_2(k_{17})$ , т. е. еще шесть сверхструктур.

Геометрический метод перечисления низкосимметричных фаз, получивший название метода статических концентрационных волн, успешно развивается в работе [71]. Метод сводится к перечислению возможных раскрасок, определяемых неравновесной плотностью вероятности распределения заряда. В методе статических концентрационных волн состав упорядочивающихся сплавов необходимо задавать, причем если перечислить все возможные составы и допустимые при этих составах упорядочения, то в принципе результаты должны совпадать с приведенными выше. Однако до последнего времени этот метод был применен только для иссле-

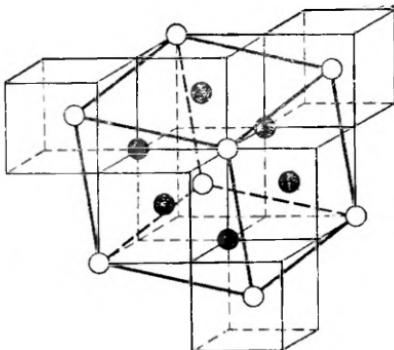
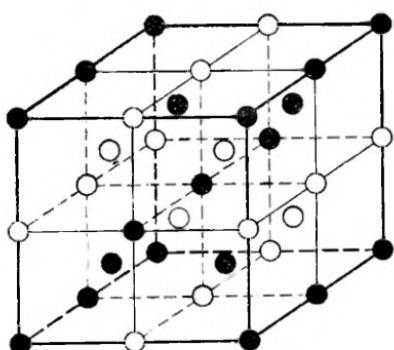


Рис. 17. Тетрагональная сверхструктура бинарного сплава, соответствующая  $\eta_3 (k_9)$

Рис. 18. Ромбоэдрическая сверхструктура бинарного сплава, соответствующая  $\eta_4 (k_9)$

дования бинарных сплавов и квазибинарных разрезов тройных сплавов. Поэтому, несмотря на геометрическую полноту метода, он позволил добавить только несколько фаз к тем, которые перечислены в [6]. Дополнительно к [6] в [71] предсказаны: один тип упорядочения для структуры  $A1$ , описываемый  $\eta_4 (k_9)$ , три типа упорядочения для структуры  $A2$ :  $\eta_1 (k_9)$ ,  $\eta_2 (k_9)$  и  $\eta_5 (k_9)$  [71]. Отметим, что переходы в эти фазы могут быть только переходами первого рода. При сравнении результатов [71] с приведенными в табл. 18 видно, что возможны еще два чисто бинарных упорядочения, которые не вошли в список, полученный методом статистических концентрационных волн. На рис. 17 и 18 приведены структуры этих бинарных фаз.

Упорядочения в ГПУ-структуре активно исследовались З. А. Матысиной (результаты приведены, например, в [62]). Были получены три новые, по сравнению с [6] сверхструктуры:  $\eta_4 (k_{12})$  из табл. 19 и  $\eta_2 (k_{13})$  и  $\eta_4 (k_{13})$ .

Все приведенные в этом пункте утверждения о роде перехода между фазами подробно доказываются в гл. 3.

## 2.5. Особенности фазовых переходов, описываемых несколькими параметрами порядка

**2.5.1. Общие замечания и пример.** Основная масса работ по теории структурных фазовых переходов ограничивается рассмотрением ситуаций, в которых симметрия низкосимметричной фазы описывается одним ПП, т. е. компоненты ПП преобразуются по неприводимому представлению группы симметрии высокосимметричной фазы. В таких случаях, как будет видно из дальнейшего, число необходимых параметров теории минимально, и опи-

сание удается провести наиболее полно. Однако имеется большое число практически важных примеров, когда искажения высокосимметричной фазы могут быть описаны только ПП, преобразующимся по приводимому представлению  $G$ . Так, большинство первоскитов при комнатной температуре обладают сверхструктурой, которая описывается векторами  $\mathbf{k}$  обратной решетки, принадлежащими разным звездам [41]. Следовательно, искажения симметричной фазы, которые привели к такой сверхструктуре, описываются ПП, преобразующимися по разным неприводимым представлениям  $G$ . Аналогичная картина наблюдается в упорядочивающихся сплавах — сверхструктура их зачастую свидетельствует о том, что имеется несколько ПП [70]. Изложенная схема классификации решений уравнений состояния по симметрии не предполагала, что компоненты ПП образуют базис для неприводимого представления. Следовательно, такой подход вполне применим и для описания переходов с несколькими ПП. Более того, он не требует перехода к симметризованному базису. Тем не менее интересно сопоставить результаты классификации решений по симметрии, которые получены для каждого из ПП в отдельности, с теми, которые получаются, если ПП несколько. Рассмотрим гипотетическую задачу. Пусть в кристалле, пространственная группа симметрии которого  $D_2^3$ , произошли два фазовых перехода. В результате первого удвоился период решетки (возникла сверхструктура) вдоль одной винтовой оси, а в результате второго — вдоль другой. Какова возможная симметрия низкосимметричных фаз?

В рассматриваемом примере компоненты ПП образуют базис приводимого представления  $D_2^3 \tau_\eta = \tau_{\eta_1}(\mathbf{k}_1) \times \tau_{\eta_2}(\mathbf{k}_2) \equiv \tau_1 \times \tau_2$ , причем  $\mathbf{k}_1 = 1/2\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{k}_2 = 1/2\mathbf{b}_2$ . Оба представления  $\tau_1$  и  $\tau_2$  двумерные неприводимые. Операции  $\tau_1(g_k)$  и  $\tau_2(g_k)$  ( $g_k \in D_2^3$ ) соответственно в  $\varepsilon_2(\tau_1)$  и в  $\varepsilon_2(\tau_2)$  образуют группу  $L = B8\alpha$ . Как отмечено в разд. 2.2, операции  $B8\alpha$  можно записать в обозначениях (2.37) в виде

$$\begin{array}{cccccccc} I, & q, & E, & S, & -I, & -q, & -E, & -S, \\ \left(\begin{smallmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{smallmatrix}\right), & \left(\begin{smallmatrix} \eta_1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right), & \left(\begin{smallmatrix} \eta_1 \\ \eta_1 \end{smallmatrix}\right), & \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}\right), & \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}\right), & \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \eta_2 \end{smallmatrix}\right), & \left(\begin{smallmatrix} -\eta_1 \\ -\eta_1 \end{smallmatrix}\right), & \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}\right). \end{array} \quad (2.61)$$

Внизу под каждой операцией записан общий вид инвариантного вектора в  $\varepsilon_2$ . Из (2.61) видно, что  $B8\alpha$  имеет две пары эквивалентных подгрупп  $H_\alpha \subset B8\alpha$ , сохраняющих инвариантное подпространство в  $\varepsilon_2$ . Выпишем векторы  $\eta_{\alpha_i}$ , инвариантные относительно  $H_\alpha \subset B8\alpha$ :

$$1) \left(\begin{smallmatrix} \eta_1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right), \quad 2) \left(\begin{smallmatrix} \eta_1 \\ \eta_1 \end{smallmatrix}\right), \quad 3) \left(\begin{smallmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{smallmatrix}\right). \quad (2.62)$$

Определяющие элементы группы  $\mathcal{G}(\tau_1(g) \times \tau_2(g)) = B8\alpha \times B8\alpha$  выписаны в табл. 25, где указано и соответствие операций  $\tau_\eta(g)$  элементам группы  $D_2^3$ .

Пусть некоторая подгруппа  $H_a^1 \subset L_1$  оставляет инвариантным вектор  $\eta_1^0$  в  $\varepsilon_2(\tau_1)$ . Элементы группы  $\mathcal{G}(\tau_1 \times \tau_2)$ , которым в  $\varepsilon_2(\tau_1)$

Таблица 25

	$(E   0)$	$\left( C_{\frac{x}{2}} \left  \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \right. \right)$	$\left( C_{\frac{y}{2}} \left  \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \right. \right)$	$(C_{\frac{z}{2}}   0)$	$(E   \mathbf{a}_1)$	$(E   \mathbf{a}_2)$
$\tau_1$	$I$	$-S$	$E$	$q$	$-I$	$I$
$\tau_2$	$I$	$q$	$-S$	$-E$	$I$	$-I$

соответствуют элементы группы  $H_a^1$ , не содержат полный набор матриц  $B8a$ , действующих в  $\varepsilon_2(\tau_2)$ . Из этого факта и геометрического критерия (2.24) непереопределенности системы уравнений (2.24) для заданного вектора  $\eta_a^0 \begin{pmatrix} \eta_{1\beta} \\ \eta_{r\gamma} \end{pmatrix}$  следует, что не всякие сочетания  $\eta_{1\alpha}$  и  $\eta_{2\beta}$  из допустимых для  $B8a$  возможны при определении равновесных значений ПП, если он образует базис производимого представления. С другой стороны, этот же критерий позволяет утверждать, что никаких новых типов векторов в  $\varepsilon_2(\tau_1)$ , инвариантных относительно  $H_a \subset \mathcal{G}(\tau_1 \times \tau_2)$ , возникнуть не может.

Приведенные рассуждения позволяют, пользуясь критерием (2.24) и результатом (2.62), перечислить все возможные подгруппы  $H_a \subset \mathcal{G}(\tau_1 \times \tau_2)$  способом, отличным от предложенного в общей схеме. Действительно, для решения этой задачи достаточно перебрать все мыслимые сочетания инвариантных векторов  $\eta_1 = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}$  и  $\eta_2 = \begin{pmatrix} \eta_3 \\ \eta_4 \end{pmatrix}$  с учетом разных доменов. Если отбросить перечисленные (2.62) чистые состояния, когда  $\eta_{12} \neq 0$ ,  $\eta_{22} = 0$  или наоборот, то остальных мыслимых сочетаний 48. Приведем некоторые из них:  $(\eta_1 0 \eta_3 0)$ ,  $(\eta_1 0 0 \eta_4)$ ,  $(\eta_1 0 \eta_3 \eta_3)$  и т. д. Затем необходимо выбрать только те сочетания, которые удовлетворяют критерию (2.24). Таких неэквивалентных сочетаний оказывается всего три:  $(\eta_1 0 \eta_3 \eta_3)$ ,  $(0 \eta_1 \eta_3 \eta_3)$ ,  $(\eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4)$ . Группы  $H_a$ , оставляющие их инвариантными, выбираются по матрицам  $\mathcal{G}(\tau_1 \times \tau_2)$ . Группы симметрий низкосимметричных фаз, соответствующих этому примеру, приведены в табл. 26. В столбце 2 указаны номера по (2.62) тех сочетаний  $\eta_{1\alpha}$  и  $\eta_{2\beta}$ , которые объединены в  $\eta_i$ . Конечно, разбираемый пример специально несколько усложнен. Можно произвести ортогональное преобразование в  $\varepsilon_2(\tau_2)$ , и вид сочетаний  $\eta_{1\alpha}$ ,  $\eta_{2\beta}$  в табл. 26 станет более симметричным. Однако даже на таком простом примере видно, что, несмотря на ортогональность  $\varepsilon_2(\tau_1)$  и  $\varepsilon_2(\tau_2)$ , симметрии в них связаны, поэтому

Таблица 26

1	1-0	$\eta_1$ 0 0 0	$C_{\frac{1}{2}}^1 (2)$
2	2-0	$\eta_1$ $\eta_1$ 0 0	$C_{\frac{2}{2}}^2 (2)$
3	3-0	$\eta_1$ $\eta_2$ 0 0	$C_{\frac{1}{2}}^1 (2)$
4	0-1	0 0 $\eta_3$ 0	$C_{\frac{2}{3}}^2 (2)$
5	0-2	0 0 $\eta_3$ $\eta_3$	$C_{\frac{1}{2}}^1 (2)$
6	0-3	0 0 $\eta_3$ $\eta_4$	$C_{\frac{1}{2}}^1 (2)$
7	1-2	$\eta_1$ 0 $\eta_3$ $\eta_3$	$C_{\frac{1}{2}}^1 (4)$
8	1-2	0 $\eta_1$ $\eta_3$ $\eta_3$	$C_{\frac{1}{2}}^1 (4)$
9	3-3	$\eta_1$ $\eta_2$ $\eta_3$ $\eta_4$	$C_{\frac{1}{2}}^1 (4)$

не все сочетания  $\eta_{1x}$  и  $\eta_{2x}$  возможны при записи  $\eta_a$  в виде  $\begin{pmatrix} \eta_{1x} \\ \eta_{2x} \end{pmatrix}$ .

В аналитическом критерии (2.24) этот факт выражен в следующем соотношении между порядками точечных групп  $L_1$ ,  $L_2$  и  $\mathcal{G}=L_1 \times L_2$ :

$$[L_1] \cdot [L_2] \geq [G(r_1 \times r_2)] \geq [L_1]; [L_2]. \quad (2.63)$$

Учтем, что  $\chi[(\tau_1 \times \tau_2)(g)] = \chi[\tau_1(g)] + \chi[\tau_2(g)]$ , тогда при соответствии  $g_m \rightarrow h_m \in H_a \subset \mathcal{G}$  получаем неравенство

$$\frac{1}{[G]} \sum_{g_m} \chi[(\tau_1 \times \tau_2)(g)] \leq \frac{1}{[L_1]} \sum_{g_m} \chi[\tau_1(g)] + \frac{1}{[L_2]} \sum_{g_m} \chi[\tau_2(g)], \quad (2.64)$$

т. е. размерность подпространства, инвариантного относительно  $H_a \subset \mathcal{G}$ , не меньше суммы размерностей подпространств, инвариантных относительно  $H_3 \subset L_1$  и  $H_7 \subset L_2$ , если  $\eta_a = \begin{pmatrix} \eta_{31} \\ \eta_{72} \end{pmatrix}$ .

**2.5.2. Переходы типа смятия в перовскитах.** Остановимся на более реалистическом примере переходов с двумя ПП. Как упоминалось выше, низкосимметричные фазы с двумя ПП — часто наблюданное явление среди кристаллов семейства перовскита.

Семейство перовскита — соединения с химической формулой  $ABO_3$  и структурой, близкой к структуре  $\text{CaTiO}_3$ . Наиболее симметричная фаза, наблюдаемая у кристаллов этого семейства, имеет симметрию  $O_h^1$  и одну формульную единицу в элементарной ячейке. Ионы  $A$  имеют координаты  $(0, 0, 0)$ ,  $B = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $O_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $O_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $O_3 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Анализ экспериментальных данных по большой группе кристаллов этого семейства [61] привел к выводу, что все наблюдаемые в них фазы могут быть получены как результат искажения высокосимметричной фазы с помощью двух ПП. Один из них преобразуется по представлению  $\tau_5$  звезды вектора  $\mathbf{k}_{11} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$  группы  $O_h^1$  (в обозначениях [64]), другой — по представлению  $\tau_8$  звезды вектора  $\mathbf{k}_{13} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ . Оба ПП могут быть интерпретированы в терминах поворотов кислородных октаэдров вокруг иона  $B$  (см.

разд. 2.6). Переходы, в которых ПП пропорционален некоторому набору углов поворотов кислородных октаэдров, и названы переходами типа смятия.

Рассмотрим неравновесный термодинамический потенциал Ландау как функцию двух трехкомпонентных ПП:  $\{\eta_i\} = \{\eta_1, \eta_2, \eta_3\}$  и  $\{\xi_i\} = \{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$ , соответствующих  $\tau_5(k_{11})$  и  $\tau_8(k_{13})$ . Классифицируем по симметрии наборы равновесных значений ПП, которые получаются при решении системы нелинейных уравнений состояния:

$$\partial F / \partial \eta_i = 0, \quad \partial F / \partial \xi_k = 0.$$

Для такой классификации в шестимерном  $\varepsilon$ -пространстве с декартовой системой координат, на осях которой отложены компоненты параметра перехода  $\eta_1, \dots, \xi_3$ , рассмотрим конечную точечную группу  $L$  всех различных матриц приводимого представления  $\tau_5(k_{11}) \oplus \tau_8(k_{13})$ .

Группа  $\mathcal{G}$ , образованная матрицами приводимого представления  $\tau_5(k_{11}) \oplus \tau_8(k_{13})$ , содержит 192 элемента. Генераторы группы с точностью до унитарного преобразования имеют вид

$$\begin{aligned} & (a_3 | E), \quad (a_2 | E), \quad (a_1 | E), \quad (0 | C_2^y), \quad (0 | C_2^y), \quad (0 | C_2^{xy}), \\ & \begin{pmatrix} S & \\ & -S^2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} R & \\ & -R^2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} Q & \\ & -Q^2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} Q & \\ & Q \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} R & \\ & R \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} V & \\ & V \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -U & \\ & U \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.65)$$

где

$$Q = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad R = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}, \quad S = Q \times R.$$

$$U = \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}.$$

Над каждой матрицей-генератором написан один из соответствующих ей элементов пространственной группы  $O_h^k$ . Ядро гомоморфизма содержит при этом два элемента:  $\{0 | E\}$  и  $\{a_1 + a_2 + a_3 | I\}$ .

Имеется 24 подгруппы  $H_i \subset L$  ( $i = 1, 2, \dots, 24$ ), которым соответствует существенно разная симметрия в  $\varepsilon_6$ . В табл. 27 выписаны все разные по симметрии решения системы уравнений состояния. Кроме того, в таблице указаны соответствующие пространственные группы низкосимметричных фаз и мультиPLICATION объема примитивной ячейки при переходе.

Первые десять решений соответствуют фактически одному ПП. По этим решениям легко уяснить принятую нумерацию фаз с одним трехкомпонентным ПП. В соответствии со сказанным выше все фазы с двумя параметрами могут быть формально записаны в виде наложения фаз, возможных для каждого из них. Такая запись фаз тоже приведена в табл. 27.

Таблица 27

	1						2	3	
1	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	0	0	0	1—0	$D_{2h}^{25}$	4
2	$\eta_1$	$\eta_1$	0	0	0	0	4—0	$D_{4h}^{17}$	4
3	$\eta_1$	0	0	0	0	0	5—0	$D_{4h}^5$	2
4	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	0	0	0	6—0	$T_h^5$	4
5	0	0	0	$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	0—1	$C_i^1$	4
6	0	0	0	$\xi_1$	$\xi_2$	0	0—2	$C_{2h}^3$	4
7	0	0	0	$\xi_1$	$\xi_1$	$\xi_2$	0—3	$C_{2h}^6$	4
8	0	0	0	$\xi_1$	$\xi_1$	0	0—4	$D_{2h}^{28}$	4
9	0	0	0	$\xi_1$	0	0	0—5	$D_{4h}^{18}$	2
10	0	0	0	$\xi_1$	$\xi_1$	$\xi_1$	0—6	$D_{3d}^6$	4
11	0	0	$\eta_3$	0	0	$\xi_3$	5—5	$D_{4h}^5$	4
12	$\eta_1$	0	0	0	0	$\xi_3$	5—5	$D_{2h}^{17}$	4
13	0	$\eta_2$	$\eta_2$	$\xi_1$	0	0	4—5	$D_{4h}^{15}$	8
14	$\eta_1$	0	0	0	$\xi_2$	$\xi_2$	5—4	$D_{2h}^{16}$	4
15	0	$\eta_2$	$\eta_2$	0	$\xi_2$	$\xi_2$	4—4	$D_{2h}^{17}$	8
16	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	0	0	$\xi_3$	1—5	$D_{2h}^{13}$	8
17	$\eta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$\xi_1$	$\xi_1$	$\xi_1$	6—6	$S_6^1$	8
18	0	0	$\eta_3$	$\xi_1$	$\xi_2$	0	5—2	$C_{2h}^3$	4
19	0	$\eta_2$	0	$\xi_1$	$\xi_2$	0	5—2	$C_{2h}^3$	4
20	$\eta_1$	0	0	$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_2$	5—3	$C_{2h}^5$	4
21	0	$\eta_2$	$\eta_2$	$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_2$	4—3	$C_{2h}^6$	8
22	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	0	0	1—2	$C_{2h}^2$	8
23	$\eta_1$	0	0	$\eta_4$	$\eta_5$	$\eta_6$	5—1	$C_1^1$	4
24	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	$\eta_4$	$\eta_5$	$\eta_6$	1—1	$C_i^1$	8

В обоих рассматриваемых примерах (в п. 2.5.1 и 2.5.2) каждый из двух ПП мог возникать независимо, и те фазы в табл. 26 и 27, которые описывались двумя ПП, без всякого сомнения, следует во всех приближениях описывать двумя ПП. Однако возможна ситуация, когда искажение структуры, вызванное отличием от нуля компонент одного ПП, с необходимостью влечет за собой неравенство нулю компонент другого ПП. Эта необходимость связана с основным принципом, на котором основано приложение симметрии в теории твердого тела: если симметрия допускает некоторое искажение структуры, то оно существует (конечно, с точки зрения симметрии вопрос о величине искажения остается в стороне). Примеров такой геометрической связи разных ПП в природе много. Почти для каждого ПП (определенного в приводимом рассмотрении только симметрией) можно указать обобщенную симметрическую координату кристалла, которая вынужденно возникает одновременно с искажением структуры, описываемым ПП. Например, при возникновении некоторых типов антиферромагнитного упорядочения в кубических кристал-

Таблица 28

k <sub>10</sub>	k <sub>9</sub>	1*	2*	3	4	5	6	7*	8*
		D <sub>4h</sub> (4γ)	O <sub>h</sub> (8β)	D <sub>4h</sub> (8β)	D <sub>3d</sub> (4η)	D <sub>2h</sub> (2γ)	C <sub>2h</sub> (4γ)	D <sub>4h</sub> (8β)	D <sub>3d</sub> (8β)
1	O <sub>h</sub> (4β)			D <sub>4</sub> (16β)	D <sub>3d</sub> (16β)	D <sub>2h</sub> (8ε)	C <sub>2h</sub> (16δ)		
2	O <sub>h</sub> (4β)	D <sub>4h</sub> , (8ε)	O <sub>h</sub> , (16β)					D <sub>4h</sub> , (16β)	D <sub>3d</sub> (16β)
3	T <sub>d</sub> (4β)	D <sub>5d</sub> (8ε)	T <sub>d</sub> (16β)					D <sub>5d</sub> (16β)	C <sub>5d</sub> (16β)

Таблица 28 (продолжение)

k <sub>10</sub>	k <sub>9</sub>	9*	10*	11	12	13*	14*	15*	16*	17*
		D <sub>5d</sub> (8β)	D <sub>3d</sub> (4γ)	C <sub>4</sub> (4γ)	C <sub>6</sub> (8β)	C <sub>3</sub> (8β)	C <sub>3</sub> (8β)	D <sub>5d</sub> (8β)	D <sub>2d</sub> (8β)	C <sub>4</sub> (8β)
1	O <sub>h</sub> (4β)			C <sub>4</sub> (16β)	C <sub>2</sub> (16δ)					
2	O <sub>h</sub> (4β)	D <sub>5d</sub> (16β)	D <sub>3d</sub> (8ε)			C <sub>3d</sub> , (16δ)	C <sub>3d</sub> (16δ)	D <sub>5d</sub> (16β)	D <sub>2d</sub> (16β)	C <sub>4</sub> (16β)
3	T <sub>d</sub> (4β)	D <sub>2d</sub> (16β)	C <sub>2d</sub> (8ε)					C <sub>2d</sub> (16δ)	D <sub>2d</sub> (16β)	C <sub>1d</sub> (16β)

\*k<sub>12</sub> — O<sub>h</sub>  
(2α), α — a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, β — 2a<sub>1</sub>, 2a<sub>2</sub>, 2a<sub>3</sub>, γ — a<sub>1</sub> + a<sub>2</sub>, a<sub>1</sub> — a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, δ — 2a<sub>1</sub>, 2 (a<sub>2</sub> + a<sub>3</sub>), 2 (a<sub>2</sub> — a<sub>3</sub>), a<sub>2</sub> — a<sub>3</sub>, ε — 2a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> + a<sub>3</sub>, a<sub>2</sub> — a<sub>3</sub>, η —  $\frac{1}{2}$  (3a<sub>1</sub> — a<sub>2</sub> — a<sub>3</sub>),  $\frac{1}{2}$  (3a<sub>2</sub> — a<sub>1</sub> — a<sub>3</sub>),  $\frac{1}{2}$  (3a<sub>3</sub> — a<sub>1</sub> — a<sub>2</sub>).

лах с необходимостью возникает спонтанная деформация [72] или даже спонтанная поляризация [29]. Остановимся на менее тривиальном примере.

**2.5.3. Переходы упорядочения по типу замещения в структуре A2.** При описании переходов в структуре A2 в разд. 2.4 было принято ограничение: переход описывается одним ПП. Поставим задачу шире: какие низкосимметричные фазы возможны, если описывать искажение компонентами всех трех ПП, принятых в разд. 2.4. Ход решения известен из предыдущего, и, чтобы не повторяться, приведем только результаты. Все низкосимметричные фазы, возможные при сделанных допущениях, приведены в табл. 28. В первых двух столбцах и первых двух строках табл. 28 фактически повторены данные табл. 17 и 18, дополненные информацией об элементарных трансляциях в низкосимметричной фазе. Кроме того, звездочками отмечены те фазы, в которых с необходимостью присутствует искажение, описываемое однокомпонентным ПП  $\tau_1(k_{12})$ . Цифрами в строке 1 и столбце 1 обозначены векторы, инвариантные относительно подгрупп  $L_1=B6a$  и  $L_2=-E192e$ . В других заполненных клетках таблицы, например в клетке с координатами  $(\alpha, \beta)$ , указаны симметрии фаз, описываемых наложением искажений  $\tau_a(k_a)$  и  $\xi_3(k_{10})$ .

Из сказанного ясно, что вопрос о том, считать вынужденное искажение входящим в состав ПП или нет, — это вопрос о соотношении энергий нелинейных взаимодействий. В главах, посвященных феноменологическим моделям, подробно обсуждается получение точного аналитического критерия, дающего решение этого вопроса. На геометрическом этапе исследования можно только указать, что среди упорядочений, приведенных в табл. 28, нет тех, которые с необходимостью описываются тремя ПП.

**2.5.4. Сильная симметрийная связь между двумя ПП. Сложные упорядочения в структуре A3.** В качестве иллюстрации того, сколь сильны могут быть запреты на существование искажений разной симметрии, коротко рассмотрим пример переходов типа упорядочения в сплавах с ГПУ-структурой A3. В структуре A3 упорядочение возможно как внутри подсистемы атомов, образующих плотную упаковку (упорядочение по типу замещения), так и среди атомов, внедренных в междоузлия с октаэдрической и тетраэдрической координацией (переходы в фазы внедрения). Пусть возникающая при переходе сверхструктура описывается звездой вектора  $k_{12}$  (см. разд. 2.4). В этом случае изменение плотности вероятности распределения заряда можно разложить по функциям, образующим базис неприводимых представлений  $\tau_1(k_{12})$  и  $\tau_8(k_{12})$  (упорядочение по типу замещения, см. разд. 2.4);  $\tau_1(k_{12})$  и  $\tau_5(k_{12})$  или  $\tau_1(k_{12}), \tau_4(k_{12}), \tau_5(k_{12})$  и  $\tau_6(k_{12})$  (если рассматривать упорядочение в системе атомов, внедренных в окта- или тетрапоры соответственно). Рассмотрим ситуацию, когда ПП преобразуется по приводимому представлению  $\tau_1(k_{12}) \times \tau_4(k_{12})$ . Оба неприводимых представления трехмерны, как и при переходах типа смятия в перовскитах:  $L(\tau_1)=C24a$ ,  $L(\tau_2)=$

=C48a. Такой тип описывает одновременно упорядочение упаковочного элемента структуры и атомов, внедренных в тетрапоры. В этом случае почти любое упорядочение атомов внедрения (описываемое  $\tau_4$ ) с необходимостью приводит к упорядочению в матрице. Действительно, из большого числа формально мыслимых сочетаний искажений, описываемых каждым из ПП, симметрию низкосимметричных фаз могут описывать только двенадцать разных по симметрии решений уравнений состояния. Если принять обозначения табл. 27, то искажения в низкосимметричных фазах можно записать в виде

$$(5-0), (0-5), (6-0), (1-0), (3-0), (5-5), \quad (2.66) \\ (6-6), (5-4), (5-2), (3-4), (3-3), (1-1).$$

Из (2.66) следует, что упорядочение в матрице (в системе упаковочных элементов) может никак не задевать обобщенную координату подсистемы атомов внедрения с симметрией  $\tau_4 (k_{12})$ .

## 2.6. Правила отбора для физической реализации параметра порядка

**2.6.1. Общее рассмотрение.** В предыдущих разделах ПП определялся только своей симметрией. Саму симметрию ПП в разд. 2.2 и 2.3 мы определяли чисто феноменологически, зная симметрию низкосимметричной фазы. В разд. 2.4 трансформационные свойства ПП определялись его физической природой. Возможна и обратная постановка задачи, связывающая обе перечисленные выше: известна симметрия ПП, какая физическая реализация ПП в принципе допустима?

Подчеркнем, что в отличие от первоначальной задачи формальной классификации решений уравнений состояния по симметрии задача о физической реализации ПП требует знания структуры кристалла.

Определение допустимой физической реализации ПП фактически сводится к тому, чтобы установить явный вид зависимости  $\Delta\rho (x, y, z)$  от характеристик структурных единиц, составляющих кристалл. Ясно, что в обобщенную координату кристалла данной симметрии могут вносить вклад флуктуации плотности вероятности распределения заряда разной природы. Более того, из дальнейшего рассмотрения будет ясно, что если есть два физически разных способа реализовать ПП, то оба типа отклонения плотности вероятности распределения заряда от ее распределения в высокосимметричной фазе будут присутствовать в  $\Delta\rho$ , т. е. ПП — это нормальная, а не симметрическая обобщенная координата кристалла. Поэтому, если интересоваться геометрически точными результатами, то можно получить только запреты типа: флуктуации  $\Delta\rho$  данной природы не могут входить в ПП. Например, может ли данное понижение симметрии от  $G$  к  $G_1$  реализо-

ваться за счет изменения вероятности заполнения атомами данного сорта части позиций, входящих в одну правильную систему точек кристалла в высокосимметричной фазе? Если это так, то  $\varphi_{kna}(x, y, z)$  с симметрией соответствующей ПП, могут быть записаны в виде линейной комбинации  $\delta$ -функций от координат положений атомов (переходы типа упорядочения иногда называют диффузионными). Если же из  $\delta$ -функций от координат положений атомов нельзя составить  $\varphi_{kna}(x, y, z)$  нужной симметрии, то понижение симметрии от  $G$  к  $G_1$  не может быть связано с упорядочением атомов по позициям.

Перечислим другие варианты физической реализации ПП. Наиболее широко обсуждается вариант понижения симметрии, связанный с неустойчивостью кристалла относительно малых смещений атомов из положения равновесия в высокосимметричной фазе. В этом случае  $\varphi_{kna}(x, y, z)$ , соответствующие ПП, реализуются в виде линейной комбинации смещений атомов из положения равновесия (переходы называются переходами типа смещения или бездиффузионными). Такая природа перехода, естественно, запрещена, если механическое (см. [54, с. 104]) представление кристалла в точке **К** зоны Бриллюэна не содержит представление номер  $n$ .

Понижение симметрии может возникнуть за счет снятия вырождения в орбитальных или магнитных уровнях атомов. Например, выше некоторой  $T_c$  все  $p$ -уровни заполнены с равной вероятностью одним электроном; ниже вероятность заполнения уровня, соответствующего  $l_z=1$ , становится больше, чем  $l_z=0$  и  $l_z=-1$ . Это, естественно, искачет и симметрию окружения. При такой физической реализации ПП говорят о переходах упорядочения формфакторов. Компоненты ПП записываются в виде линейных комбинаций  $f_{a_i}(x, y, z) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_a)$ , где  $f_{a_i}(x, y, z)$  — одна из функций, на которых реализуется представление точечной группы симметрии положения атома,  $\mathbf{r}_a$  — координата положения атома. Первые два типа физической реализации ПП формально можно рассматривать как частный случай третьего при ( $f_{a_1} \equiv 1$ ) и ( $f_{a_1} = \Delta x, f_{a_2} = \Delta y, f_{a_3} = \Delta z$ ). Однако это означает только то, что если ПП может реализоваться за счет смещений атомов, то он может реализоваться и за счет упорядочения  $p$ -электронов и т. д. Геометрическое разделение двух описанных физически разных реализаций ПП невозможно. Проиллюстрируем сказанное простыми примерами.

**2.6.2. Примеры.** 1. Рассмотрим переходы в квадратной решетке, обсуждавшейся в разд. 2.2. В ней переходы типа упорядочения могут описываться только ПП, соответствующими  $R_1(\mathbf{r})$ ,  $X_1(\mathbf{r})$  и  $X_2(\mathbf{r})$ , так как из  $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_a)$  можно составить только четыре функции, образующие базис неприводимых представлений в точках зоны Бриллюэна:  $\mathbf{k}=0, \mathbf{k}=\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2), \mathbf{k}=\frac{1}{2}\mathbf{b}_1, \mathbf{k}=\frac{1}{2}\mathbf{b}_2$  (это связано с тем, что примитивная ячейка содержит один атом, а полное число симметрических функций равно числу атомов, относительно которых допускается, что они будут раз-

личными при принятой в рассмотрение флюктуации плотности вероятности распределения заряда). Легко видеть (см., например, [54, с. 104]), что четыре симметрические координаты, составленные из  $\delta$ -функций, в действительном виде могут быть записаны так:

$$\begin{aligned}\Gamma_1(\mathbf{r}) &= \sum_{r_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a), \quad M_1(\mathbf{r}) = \sum_{r_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \cos \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r}_a, \\ X_{11}(\mathbf{r}) &= \sum_{r_a} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_a) \cos \frac{\mathbf{b}_1}{2} \mathbf{r}_a, \quad X_{12}(\mathbf{r}) = \sum_{r_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \cos \frac{\mathbf{b}_2}{2} \mathbf{r}_a.\end{aligned}\quad (2.67)$$

Ясно, что если в плоской квадратной решетке произошел переход с ПП, симметрия которого не определяется функциями (2.67), то переход не может быть переходом типа упорядочения. С другой стороны из сравнения рис. 10, б, в, видно, что при переходе  $G \rightarrow G_1$  ПП может реализоваться и в виде смещения атомов, и в виде их упорядочения.

2. Произошел сегнетоэлектрический переход с понижением симметрии от  $O_h^1$  до  $C_{2v}^{14}$  без мультиплексии примитивной ячейки. Структура кристалла в парафазе известна: одна молекула в примитивной ячейке, атом  $A$  занимает однократную позицию ( $b$ ) с координатами  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , атом  $B$  занимает трехкратную позицию ( $c$ ) —  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  (химическая формула соединения  $AB_3$ ). Определить возможную реализацию ПП.

Предварительно необходимо определить симметрию ПП, т. е. то представление группы симметрии  $O_h^1$  с  $k=0$ , по которому преобразуются компоненты ПП.

Таблица 29

	$E$	$C_{\frac{x}{2}}$	$C_{\frac{y}{2}}$	$C_{\frac{z}{4}}$	$C_{\frac{xy}{2}}$
$\Gamma^1$	1	1	1	1	1
$\Gamma^2$	1	1	1	-1	1
$\Gamma^3$ $x^2 - y^2$	1 0	1 0	1 0	-1 0	$-\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$
$3z^2 - r^2$	0 1	0 1	0 1	0 1	$-\frac{3}{2}$ $-\frac{1}{2}$
$\Gamma^4$	1 0 0 0 1 0 0 0 1	1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	1 0 0 0 1 0 0 0 -1	-1 0 0 0 0 1 0 -1 0	0 0 -1 1 0 0 0 -1 0
$\Gamma^5$	1 0 0 0 1 0	1 0 0 0 -1 0	-1 0 0 0 1 0	1 0 0 0 0 -1	0 0 -1 1 0 0
$x, y, z$	0 0 1	0 0 -1	0 0 -1	0 1 0	0 -1 0

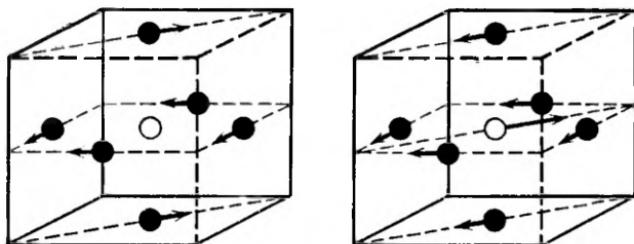


Рис. 19. Две разные реализации однапакового понижения симметрии  
Стрелками указаны смещения ионов *B*

Чтобы не проводить полных вычислений, обратим внимание на следующий факт. Порядок группы  $[O_h] = 48$  понижается при переходе в  $48 : 4 = 12$  раз ( $[C_{2v}] = 4$ , подгруппа трансляций при переходе не изменилась). Все представления  $O_h^1$  с  $k=0$  изоморфны точечным группам в трехмерном пространстве. Из таблицы представлений точечной группы  $O_h$  (табл. 29), в которой приведены представления группы  $O : O_h = C_i \times O$ , видно, что три представления  $O_h$  одномерные (полносимметричное представление  $A_{1g}$  исключается из рассмотрения самой постановкой вопроса). Соответствующие ПП могут привести только к понижению симметрии вдвое. Два представления двумерные. В двумерном  $\epsilon_2$ -пространстве соответствующие группы  $L$  — это группы  $B6\alpha$  и  $B12\alpha$ , рассмотренные в разд. 2.2. Среди подгрупп  $B12\alpha$  есть тривиальная  $H_3$  подгруппа, состоящая из единичного элемента, приводящая к понижению порядка в 12 раз:  $[B12\alpha]/[H_3] = 12$ . Однако ядром гомоморфизма для рассматриваемого двумерного представления  $O_h$  служит группа  $D_{2h}^1$  (см. табл. 29), т. е. с соответствующим ПП нельзя получить группу  $C_{2v}^{14}$ . Среди четырех трехмерных представлений группы два инвариантны относительно инверсии. Это означает, что в ядро гомоморфизма этих представлений входит инверсия и с помощью этих представлений нельзя получить полярную низкосимметричную фазу. Два нечетных относительно инверсии трехмерных представления  $O_h^1$  с  $k=0$  в трехмерном  $\epsilon_3$ -пространстве соответствуют одной группе  $C48\alpha$ . Подгруппа  $C48\alpha$  двенадцатого порядка, сохраняющая вектор в  $\epsilon_3$ , одна, она соответствует  $\Delta\varphi = \eta_1\varphi_1(x, y, z) + \eta_2\varphi_2(x, y, z)$ , т. е. две компоненты ПП равны между собой в этой фазе и одна равна нулю. По ядру гомоморфизма этих представлений находим, что описываемое обоими этими представлениями понижение симметрии действительно соответствует переходу  $O_h^1 - C_{2v}^{14}$ .

Рассмотрим разные варианты физической реализации такого понижения симметрии. Если разными станут формфакторы атомов, занимающих позицию  $(c)$ , это возможно, даже если все атомы *B* — это один химический элемент, то  $\varphi_a(x, y, z)$  строятся на трех функциях:  $\delta(r - (1/2, 1/2, 0))$ ,  $\delta(r - (1/2, 0, 1/2))$ ,  $\delta(r -$

$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ). На этих трех функциях нельзя построить базис ни для одного из трехмерных представлений  $O_h^1$ , так как линейные комбинации этих трех  $\delta$ -функций образуют базис неприводимых представлений  $A_{1g}$  и  $E_g$ .

Вообще реализовать ПП при снятии вырождения уровней атома  $A$  или  $B$ , которые произошли из орбитальных уровней с четным орбитальным моментом  $l=0$  (по симметрии эквивалентно рассмотренному выше упорядочению),  $2, 4, \dots$ , невозможно, так как соответствующие представления  $O_h^1$  четны относительно инверсии и не могут приводить к полярному классу низкосимметричной фазы. Любые упорядочения с формфактором, соответствующим нечетному  $l$ , могут приводить к переходу  $O_h^1 - C_{2v}^{14}$ , и вопрос заключается в том, какова вероятность такого упорядочения для конкретных атомов  $A$  и  $B$ . Так, например, представление  $F_{1u}$  можно реализовать на смещениях атома  $A$  и атомов  $B$ , как показано на рис. 19 (центр тяжести системы при фазовом переходе остается на месте, т. е. существует ограничение на смещение этих атомов в пирофазе). Представление  $F_{2u}$  можно реализовать на смещениях атомов  $B$  (см. рис. 19).

Отметим, что при переходе  $O_h^1 - C_{2v}^{14}$  в низкосимметричной фазе присутствуют оба смещения, изображенные на рис. 19, *a*, *b*, выделить из чисто геометрических соображений представление, по которому преобразуется ПП, в этом случае невозможно.

**2.6.3. Естественные координаты и соображения симметрии.** Вопрос о физической реализации ПП — это специфический вопрос феноменологической теории, которая с самого начала оперирует с некоторой абстрактной величиной, заданной только своими трансформационными свойствами. Как видно из предыдущего, этот вопрос решается только в виде запретов на некоторые типы физической реализации ПП. Поэтому может оказаться, что в некоторых случаях лучше с самого начала построения теории задавать механизм перехода естественными для данного типа неустойчивости обобщенными координатами системы, как это делается в статистических теориях. Модели упорядочения ионов в линейной цепочке, рассмотренные в разд. 1.4, и различные варианты модели Мезона—Маттиса (разд. 1.5), если обсуждать их с точки зрения, изложенной в разд. 2.2, показывают, что и в случае статистических теорий предложенная геометрическая методика классификации решений уравнений состояния вполне применима. В частности, переход упорядочения сплава состава  $ABC$  в линейной цепочке и модель Мезона—Маттиса с квадрупольными взаимодействиями описываются  $L=B6\alpha$ . Модель Мезона—Маттиса с дипольными взаимодействиями описывается  $L=-C48\alpha$ , а с дипольными и квадрупольными — двумя ПП, причем  $\mathcal{G}=L_1 \times L_2 = C48\alpha \times B6\alpha$  и т. д. Однако феноменологическая теория, как отмечалось выше, позволяет (благодаря простоте математического аппарата) продвинуться дальше в описании свойств веществ и по крайней мере эффективно учитывает влияние других подсистем кристалла на выделенную неустойчивую под-

систему. Поэтому при построении теории желательно получить связь между компонентами ПП и естественными координатами статистической теории. Во введении обсуждался переход от естественных координат к симметрическим, которые и составляли компоненты ПП в разобраных там моделях.

В этом разделе рассмотрим обратный переход от компонент ПП к естественным координатам, которые допускаются симметрией в качестве возможной физической реализации ПП.

Обсуждение проведем на простом примере плоской квадратной решетки, описанной в разд. 2.2. Как следует из рис. 10 и как легко установить по правилам отбора, в качестве физической реализации ПП в этом случае можно выбрать упорядочение атомов по узлам решетки.

Естественными обобщенными координатами упорядочивающегося раствора являются  $\Delta_A^i$  — отклонения вероятности  $\omega_A^i$  для атома сорта  $A$  занимать узел подрешетки  $i$  некоторого домена упорядоченной фазы от среднего значения  $C_A$ , определяемого относительной концентрацией узлов данного типа и атомов данного сорта [57]:  $\Delta_A^i = \omega_A^i - C_A$ . Всего таких характеристик состояния  $m \times n$ , где  $m$  — число сортов атомов,  $n$  — число подрешеток (или, другими словами, число правильных систем точек в  $G_a$ ), занимаемых упорядочивающимися атомами. Однако не все  $\Delta_A^i$  независимы. Соотношения между ними определяются тем, что сумма вероятностей для атомов сорта  $A$  по всем подрешеткам равна концентрации  $C_A$ :

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_A^i = 0 \quad (A = 1, \dots, m). \quad (2.68)$$

Здесь  $\nu_i = N_i/N$ ,  $N_i$  — число узлов в подрешетке,  $N$  — полное число узлов (т. е.  $\nu_i$  — концентрация узлов сорта  $i$ ). Кроме того, поскольку сумма вероятностей для всех сортов атомов (в том числе и дырок, если они предполагаются в теории) занимать узел подрешетки  $i$  равна 1, то получаем еще систему  $n$  связей

$$\sum_{A=1}^m \omega_A^i = 1 \quad \text{или} \quad \sum_{A=1}^m \Delta_A^i = 0 \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2.69)$$

Если просуммировать (2.69) по  $A$ , то получим, что одно из равенств (2.69) тоже зависимое. Следовательно, с учетом (2.68) и (2.69) независимых  $\Delta_A^i$  всего  $(n-1)(m-1)$ .

В простой квадратной решетке переход с изменением симметрии от  $G$  к  $G_1$  (т. е. упорядочение до состава  $AB$ ) соответствует упорядочению бинарного сплава ( $m=2$ ) по двум подрешеткам ( $n=2$ ). Следовательно, число независимых  $\Delta_A^i$  равно  $(2-1)(2-1)=1$ . Симметризованная подходящим образом линейная комбинация  $\Delta_A^i$  и соответствует одной отличной от нуля в фазе  $G_1$  компоненте двухкомпонентного ПП феноменологической теории разд. 2.1. Однако уже при переходе от  $G$  к  $G_2$  такое соответствие не оче-

видно. Действительно, симметрия  $G_2$  соответствует составу  $AB_2C$ , т. е. упорядочению трех сортов атомов ( $m=3$ ) по трем позициям ( $n=3$ ). Число независимых  $\Delta_A^i$  (или, как иногда говорят, число параметров дальнего порядка) равно четырем. В то же время по феноменологической теории вариационных параметров, характеризующих упорядочение в  $G_2$ , не менее одного (так как  $\eta_1 = \eta_2$ ), но не более двух  $\eta_1 = \eta_2$  и  $\xi$  (2.16). Следовательно, не все параметры дальнего порядка независимы, и между ними есть не учтенная выше связь. Еще отчетливее противоречие между числами независимых компонент ПП и  $\Delta_A^i$  проявляется при описании упорядочения раствора, которое приводит к понижению симметрии от  $G$  к  $G_3$ . В этом случае в статистической теории упорядочения фигурируют девять параметров дальнего порядка, а в  $\Delta_{\rho_3}$  всего три независимые компоненты ПП ( $\eta_1, \eta_2, \xi$ ), описывающие упорядочение атомов  $ABCD$  по четырем позициям, и две плотности вероятности распределения заряда, соответствующие смещениям атомов (см. разд. 2.2).

Для выявления связи между  $\eta_i$  и  $\Delta_A^i$  рассмотрим переход с понижением симметрии от  $G$  к  $G_3$ . Одна правильная система точек в  $G$  при таком понижении симметрии расслоилась на четыре, т. е. значение  $\Delta_{\rho}$  в однократных правильных системах точек с координатами, выраженным в единицах длин ребер примитивной ячейки низкосимметричной фазы  $(0, 0), (1/2, 0), (1/2, 1/2)$  и  $(0, 1/2)$  (или, как говорят в статистической теории, в подрешетках 1—4), характеризует отклонение вероятности атому  $A$  находиться в перечисленных позициях. Следовательно, если для описания вероятности распределения атома  $A$  по подрешеткам 1—4 выбрать начало координат в подрешетке 1, в которой атом  $A$  в данном домене низкосимметричной фазы локализуется, то из (2.3) получим

$$\begin{aligned}\Delta_{\rho_3^A}(00) &= \eta_1 + \eta_2 + \xi = \Delta_A^1, \\ \Delta_{\rho_3^A}(10) &= -\eta_1 + \eta_2 - \xi = \Delta_A^2, \\ \Delta_{\rho_3^A}(11) &= -\eta_1 - \eta_2 + \xi = \Delta_A^3, \\ \Delta_{\rho_3^A}(01) &= \eta_1 - \eta_2 - \xi = \Delta_A^4.\end{aligned}\tag{2.70}$$

Индекс  $A$  у  $\Delta_{\rho_3}$  соответствует тому, что система координат выбрана в одном определенном домене, в котором  $A$  занимает в упорядоченной фазе положение  $(0, 0)$ . Однако в (2.70) начало координат выбрано произвольно, т. е. произвольно указано, какой из атомов химической формулы  $ABCD$  называется атомом « $A$ ». Поскольку атом  $A$  с геометрической точки зрения полностью эквивалентен атому  $B$ , место локализации которого в выбранной системе координат в низкосимметричной фазе соответствует подрешетке 2, то

$$\Delta_{\rho_3^B}(\mathbf{r}_B) = \Delta_{\rho_3^A}(\mathbf{r}_A + (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)) \text{ и т. д.}\tag{2.71}$$

Следовательно, из (2.70) и (2.71) получаем

$$\begin{aligned}\Delta_A^1 &= -\eta_1 + \eta_2 - \xi, \quad \Delta_A^2 = -\eta_1 - \eta_2 + \xi, \quad \Delta_A^3 = \eta_1 - \eta_2 - \xi, \\ \Delta_B^1 &= \eta_1 + \eta_2 + \xi, \quad \Delta_B^2 = \eta_1 - \eta_2 - \xi, \quad \Delta_B^3 = -\eta_1 - \eta_2 - \xi, \\ \Delta_C^1 &= \eta_1 - \eta_2 - \xi, \quad \Delta_C^2 = \eta_1 + \eta_2 + \xi, \quad \Delta_C^3 = -\eta_1 + \eta_2 - \xi, \\ \Delta_D^1 &= -\eta_1 - \eta_2 + \xi, \quad \Delta_D^2 = -\eta_1 + \eta_2 - \xi, \quad \Delta_D^3 = \eta_1 + \eta_2 + \xi.\end{aligned}\quad (2.72)$$

Легко видеть, что вычисленные по (2.70) и (2.72)  $\Delta_i^4$  автоматически удовлетворяют (2.68) и (2.69). Они удовлетворяют еще и условиям инвариантности относительно трансляций

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{1}{2}(\Delta_A^1 + \Delta_A^4) = \frac{1}{2}(\Delta_B^2 + \Delta_B^3) = \frac{1}{2}(\Delta_C^2 + \Delta_C^3) = \frac{1}{2}(\Delta_D^1 + \Delta_D^4), \\ \eta_2 &= \frac{1}{2}(\Delta_A^1 + \Delta_A^2) = \frac{1}{2}(\Delta_B^1 + \Delta_B^2) = \frac{1}{2}(\Delta_C^1 + \Delta_C^2) = \frac{1}{2}(\Delta_D^2 + \Delta_D^3), \\ \xi &= \frac{1}{2}(\Delta_A^1 + \Delta_A^3) = \frac{1}{2}(\Delta_B^2 + \Delta_B^4) = \frac{1}{2}(\Delta_C^1 + \Delta_C^3) = \frac{1}{2}(\Delta_D^2 + \Delta_D^4),\end{aligned}\quad (2.73)$$

которые в статистической теории, учитывающей симметрию только упорядоченной фазы, не очевидны (фактически не учитывается, что трансляционно разные домены эквивалентны). Условия (2.73) позволяют установить и подходящую нормировку  $\eta$  и  $\xi$ . При  $T=0$   $\Delta_A^1 = \frac{3}{4}$ ,  $\Delta_A^2 = \Delta_A^3 = \Delta_A^4 = -\frac{1}{4}$ , следовательно, для полного соответствия вариационных параметров обоих теорий необходимо нормировать  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\xi$ , положив, что при  $T=0$   $\eta_1 = \eta_2 = \xi = \frac{1}{4}$ .

Для того чтобы установить соответствие между компонентами ПП и  $\Delta_i^4$  в фазе с симметрией  $G_2$ , необходимо в (2.70) и (2.72) учесть те соотношения между  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\xi$ , которые следуют из уравнений состояния в этой фазе, т. е. положить  $\eta_1 = \eta_2$  и  $\Delta_D^2 = \Delta_D^4$ :

$$\begin{aligned}\Delta_A^1 &= 2\eta + \xi, \quad \Delta_B^1 = \Delta_C^2 = -\xi, \quad \Delta_C^1 = -2\eta + \xi, \quad \Delta_D^1 = -\xi, \\ \Delta_A^2 &= \Delta_A^4 = -\xi, \quad \Delta_B^2 = \xi, \quad \Delta_C^2 = \Delta_C^4 = -\xi, \quad \Delta_D^2 = -\xi, \\ \Delta_A^3 &= -2\eta + \xi, \quad \Delta_B^3 = -\xi, \quad \Delta_C^3 = 2\eta + \xi, \quad \Delta_D^3 = \Delta_D^4 = \xi;\end{aligned}\quad (2.74)$$

В группе  $G_2$  позиции, которые в группе  $G_3$  принадлежали к подрешеткам 2 и 4 (правильным системам точек  $(\frac{1}{2}, 0)$  и  $(0, \frac{1}{2})$ ), принадлежат к одной подрешетке 2, что естественно отражается и в (2.74). Соответственно при упорядочении по типу  $AB_2C$  при  $T=0$   $\Delta_A^1 = \frac{3}{4}$ ,  $\Delta_A^2 = \Delta_A^3 = \Delta_A^4 = -\frac{1}{4}$  и нормировка  $\eta_1 = \eta_2$  и  $\xi$  для точного соответствия теорий сохраняется той же, что и при упорядочении по типу  $ABCD$ .

Условие  $\Delta_i^2 = \Delta_i^4$  — независимое требование при переходе от  $G_3$  к  $G_2$  и соответствует конкретной реализации ПП: происходит переход от состава  $ABCD$ , в котором все атомы равноправны, к составу  $AB_2C$ , в котором атом  $B$  выделен среди двух других.

При фазовом переходе между фазами с симметрией  $G_3$  и  $G_2$  вероятность заполнения атомом  $B$  в фазе  $G_2$  подрешетки 2 (или 4) есть предел полусуммы вероятностей заполнения для двух атомов  $B$  и  $D$  в фазе  $G_3$  при  $(\eta_1 - \eta_2)^2 \rightarrow 0$ ; т. е. при переходе от  $G_2$  к  $G_3$  становятся различными атомы  $B$  и  $D$ , которые в фазе с симметрией  $G_2$  идентичны.

Специфику реализации ПП в виде системы упорядочивающихся атомов можно учесть и более формальным способом. В соответствии с тем, что с понижением симметрии в разбираемом примере происходит расслоение одной правильной системы точек, рассмотрим  $\lambda$ ,  $\xi$ ,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  в виде нормированной линейной комбинации  $\Delta_A^i$ :

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{1}{2}(\Delta_A^1 + \Delta_A^2 + \Delta_A^3 + \Delta_A^4), \\ \xi &= \frac{1}{2}(\Delta_A^1 - \Delta_A^2 + \Delta_A^3 - \Delta_A^4), \\ \eta_1 &= \frac{1}{2}(\Delta_A^1 - \Delta_A^2 - \Delta_A^3 + \Delta_A^4), \\ \eta_2 &= \frac{1}{2}(\Delta_A^1 + \Delta_A^2 - \Delta_A^3 - \Delta_A^4).\end{aligned}\tag{2.75}$$

Из (2.75) при симметрии  $G_3$  получим с учетом того, что по определению ПП  $\lambda = 0$  (это эквивалентно требованию (2.68)):

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \Delta_A^1 + \Delta_A^4 = -(\Delta_A^2 + \Delta_A^3), \\ \eta_2 &= \Delta_A^1 + \Delta_A^2 = -(\Delta_A^3 + \Delta_A^4), \\ \xi &= \Delta_A^1 + \Delta_A^3 = -(\Delta_A^2 + \Delta_A^4).\end{aligned}\tag{2.76}$$

Уравнения (2.76) совпадают с (2.73). В фазе с симметрией  $G_2$   $\eta_1 = \eta_2$ ,  $\lambda = 0$  и соответственно получаем

$$\begin{aligned}\Delta_A^2 &= \Delta_A^4; \quad \eta = \frac{1}{4}(\Delta_A^1 - \Delta_A^3) = -\frac{1}{2}(\Delta_A^2 + \Delta_A^3) = \frac{1}{2}(\Delta_A^1 + \Delta_A^2); \\ \xi &= -\Delta_A^2 = \frac{1}{2}(\Delta_A^1 + \Delta_A^3).\end{aligned}\tag{2.77}$$

В фазе с симметрией  $G_1$   $\lambda = \xi = \eta_2 = 0$  и  $\eta_1 = \Delta_A^1 = \Delta_A^4 = -\Delta_A^2 = -\Delta_A^3$ .

**2.6.4. Физическая реализация параметра порядка в двуокиси ванадия.** Практически важный вопрос возможной физической реализации ПП возникает в связи с интерпретацией свойств  $\text{VO}_2$ . В структуре рутила примитивная ячейка содержит две молекулы  $\text{VO}_2$ . Атомы ванадия занимают однократные правильные системы точек ( $a$ ) с координатами в единицах длин ребер ячейки  $(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$  и  $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$  (начало координат выбрано в соответствии с таблицами Ковалева [64]). В фазах  $M_1$ ,  $M_2$  и  $T$  (см. разд. 2.3), как следует из эксперимента, элементарная ячейка содержит четыре молекулы [66, 73], число разных атомов ванадия равно четырем. Следовательно, если принятая в разд. 2.3 постановка за-

дачи верна, то это фазы, описываемые  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_5$  из табл. 13. Соответствующие пространственные группы симметрии действительно совпадают с экспериментально определенными в кристаллах  $\text{VO}_2$ , легированных хромом и железом; поэтому, продолжая обсуждение переходов в  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ , останемся в рамках предположения, что все низкосимметричные фазы описываются одним ПП. Из эксперимента известно, что структуры фаз  $M_1$ ,  $T$  и  $M_2$  сильно различаются [73]. В  $M_1$  атомы металла попарно сближены и пары развернуты вокруг одной из осей второго порядка (оси  $C_2^{yy}$ ). В фазе  $M_2$  в подрешетке (a) атомы ванадия тоже спарены, но линия, соединяющая пару, параллельна оси четвертого порядка. В подрешетке (b) между атомами металла расстояние одинаковое, но несколько увеличено по сравнению с полупроводниковой фазой, поскольку атомы смещены из положения равновесия фазы  $R$  в базисной плоскости в противоположные стороны. Фаза  $T$  по структуре промежуточная между  $M_1$  и  $M_2$ , оба искажения как бы присутствуют в разных пропорциях (этот экспериментальный факт совпадает и с той формой, в которой фаза записана в табл. 13, что также свидетельствует в пользу сделанных предположений о ПП, описывающем эти фазы). Другой возможный механизм перехода учитывает, что атомы ванадия становятся разными во всех трех фазах, а поскольку низкосимметричные фазы имеют в два раза большую примитивную ячейку, то в принципе все четыре подрешетки ванадия в этих фазах могут оказаться разными. Этот факт позволяет предположить, что смещение ионов металла из положения равновесия вынужденное: решетка теряет симметрию за счет упорядочения (например, перераспределения валентных электронов) одинаковых в высокосимметричной фазе ионов ванадия. Это предположение вполне допустимо, например хорошо известно, что переход полупроводник—металл в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при 120 К обязан именно такому механизму.

Если две описанные возможные реализации ПП взаимно исключают друг друга, то они допускают, например, следующее экспериментальное разделение механизмов перехода. Если неустойчивой обобщенной координатой кристалла является смещение атомов ванадия, то вблизи перехода должно наблюдаться уширение соответствующих структурных рефлексов, а сверхструктурные рефлексы будут сильно сужаться по мере понижения температуры ниже температуры перехода. Если неустойчива координата упорядочения, то ширина структурных и сверхструктурных рефлексов не должна сильно меняться при приближении к температуре перехода.

Рассмотрим следующие задачи: можно ли разделить две описанные реализации ПП? Какие ионы ванадия станут разными в той или иной низкосимметричной фазе?

Максимальный объем примитивной ячейки низкосимметричной фазы согласно табл. 13 в четыре раза больше, чем в фазе  $R$  (например, в самой низкосимметричной фазе, симметрия которой описывается группой  $G_\omega$ ). Следовательно, рассматриваемый ПП

может привести к тому, что не два (как в фазе  $R$ ), а восемь атомов ванадия станут разными. Пронумеруем восемь узлов решетки, неэквивалентных в самой низкосимметричной фазе табл. 13:

$$1. \left( -\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} \right), \quad 2. \left( 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4} \right), \quad 3. \left( \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} \right), \quad 4. \left( 1 \frac{1}{2} \frac{3}{4} \right), \\ 5. \left( -\frac{1}{4} 1 \frac{1}{4} \right), \quad 6. \left( 0 -\frac{1}{2} \frac{3}{4} \right), \quad 7. \left( -\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4} \right), \quad 8. \left( 0 \frac{1}{2} -\frac{1}{4} \right). \quad (2.78)$$

Координаты узлов, взятые в круглые скобки, в (2.78) указаны в единицах элементарных трансляций фазы  $R$  ( $D_{4h}^{14}$ ). Остальным узлам решетки присвоим номера от 1 до 8 следующим образом. Под действием операций трансляции, входящих в подгруппу трансляций ( $T_{\omega}$ ) ядра гомоморфизма представления, базисом для которого служат компоненты ИП, узлы, пронумерованные в (2.78), совмещаются со всеми неэквивалентными восьмерками узлов решетки  $G_{\omega}$ . Будем считать, что узел номер  $i$  из (2.78) совмещается в результате трансляции  $t \in T_{\omega}$  с узлом номер  $i$ . Тогда на любых функциях от номеров узлов можно построить представление  $D_{4h}^{14}$ . Согласно принятому предположению в фазе с симметрией  $G_{\omega}$  будет восемь разных атомов ванадия. Присвоим этим атомам номера 1—8 в соответствии с тем, какие позиции занимают эти атомы в одном домене в самой низкосимметричной фазе при полном упорядочении: атому ванадия, занимающему узел  $i$ , присвоим номер  $i$ . Степень порядка в одном домене определяется набором отклонений от  $1/8$  вероятности для атома  $i$  занимать узел  $i$ :

$$W_i^i - \frac{1}{8} = \Delta_i^i.$$

Эти восемь функций координат узлов образуют базис восьмимерного представления  $D_{4h}^{14}$ . Если построить из этих функций симметрические координаты, то окажется, что соответствующее представление распадается на четыре неприводимых: четырехмерное  $\tau_1(k_{16})$  (рассмотренное подробно в разд. 2.3), физически неприводимое двухмерное  $(\tau_4 + \tau_6)(k_{18})$  и одномерные  $\tau_1(k_{17})$  и  $\tau_3(k_{17})$ . Номера представлений и звезд векторов в зоне Бриллюэна обратной решетки взяты из [64]:  $k_{18} = 1/2(b_1 + b_2)$ ,  $k_{17} = 0$ . Приведем симметрические функции, образующие базис для этих представлений:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \Delta_2^2 + \Delta_4^4 - \Delta_6^6 - \Delta_8^8, & \psi_3 &= -\Delta_2^2 + \Delta_4^4 - \Delta_6^6 + \Delta_8^8, \\ \psi_2 &= \Delta_1^1 + \Delta_3^3 - \Delta_5^5 - \Delta_7^7, & \psi_4 &= -\Delta_1^1 + \Delta_3^3 - \Delta_5^5 + \Delta_7^7, \end{aligned} \quad (2.79)$$

$$\nu_1 = \Delta_2^2 - \Delta_4^4 - \Delta_6^6 + \Delta_8^8, \quad \nu_2 = \Delta_1^1 - \Delta_3^3 - \Delta_5^5 + \Delta_7^7, \quad (2.80)$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \Delta_1^1 + \Delta_3^3 + \Delta_5^5 + \Delta_7^7 - \Delta_2^2 - \Delta_4^4 - \Delta_6^6 - \Delta_8^8, \\ \lambda &= \Delta_1^1 + \Delta_3^3 + \Delta_5^5 + \Delta_7^7 + \Delta_2^2 + \Delta_4^4 + \Delta_6^6 + \Delta_8^8. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Заметим, что отклонение вероятности заполнения  $i$ -м атомом узла  $i$  можно обозначить либо только индексом, либо только аргументом. В записи (2.79)–(2.81) сохранена двойная нумерация, которая в дальнейшем опускается. Основанием для такого сокращения записи служит доказываемое аналогично тому, как это было сделано в предыдущем разделе, утверждение, что только  $\Delta_i^i$  — независимые характеристики состояния. Заметим, кроме того, что система восьми  $\delta$ -функций,  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , где  $\mathbf{r}_i$  — координата атома номер  $i$ , образует базис для восьмимерного представления, совпадающего с построенным на  $\Delta_i^i$ . Это совпадение симметрийных характеристик и служит обоснованием для того, чтобы строить представление упорядочения на  $\delta$ -функциях, как это сделано в разд. 2.4.

Поскольку функции (2.79) обладают теми же трансформационными свойствами, что и компоненты одного из двух допустимых симметрий ПП (см. разд. 2.3) ( $\psi_i \sim \tau_i$ ), то согласно основному принципу если в некоторой фазе  $\tau_i \neq 0$ , то и  $\psi_i \neq 0$ . Из того, что соотношения пропорциональности должны быть инвариантными относительно преобразований из  $D_{4h}^{14}$ , следует, что  $\psi_i = d\tau_i$ , где коэффициент пропорциональности не зависит от номера  $i$ . Этот факт позволяет утверждать, что если  $\tau_k = 0$  или  $\tau_i = \tau_k$ , то и  $\psi_i = 0$  или  $\psi_i = \psi_k$ . Таким образом, в разных фазах, перечисленных в табл. 13, не все  $\Delta_i^i$  оказываются независимыми. С другой стороны, поскольку в данном домене низкосимметричной фазы атомы ванадия по принятому в разд. 2.4 предположению разнятся только вероятностями заполнения разных узлов решетки, то два атома, для которых все  $\Delta_k^i$  равны, с необходимостью следует считать в феноменологической теории одинаковыми. Например, рассмотрим фазу с симметрией  $C_{2h}^5$ . Среди матриц  $D32\delta$  матрицы 1, 2, 17 и 18 оставляют инвариантным соответствующее ( $\tau\tau00$ ) одномерное подпространство. Эти матрицы образуют группу  $H_a$ . По ядру гомоморфизма представления группы  $H_a$  в соответствии с разд. 2.2. и сопоставлена группа  $C_{2h}^5$ . Рассмотрим, как под действием элементов этой группы преобразуются функции  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\gamma$ . Например, под действием элемента подгруппы трансляций  $C_{2h}^5 \mathbf{d}_2 = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$   $\nu_1$  и  $\nu_2$  переходят в  $-\nu_1$  и  $-\nu_2$ . Следовательно, в фазе с симметрией  $C_{2h}^5$   $\nu_1 = \nu_2 = 0$ . Аналогично из-за наличия элемента  $(tt0 | C_2^x)$  в  $C_{2h}^5$  получаем  $\gamma = 0$ . Если положить  $\psi_1 = \psi_2 = -k\tau$ ,  $\sum_i \Delta_i = \lambda \equiv 0$  (последнее тождество следует из определения  $\Delta_i$ ), то получим

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_4 = \frac{1}{4} \tau k, \\ \Delta_5 &= \Delta_6 = \Delta_7 = \Delta_8 = -\frac{1}{4} \tau k. \end{aligned} \tag{2.82}$$

С помощью аналогичных рассуждений получаем, что в фазе с симметрией  $C_{2h}^3 (C_2 \parallel z)$   $\nu_1 = \nu_2 = 0$ ,  $\gamma \neq 0$ , т. е.  $\gamma$  вынужденно отлично от нуля, если  $\psi_1 \neq 0$ . Если же  $\psi_1 = \tau_1$ ,  $\gamma = \xi$ , то

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= \Delta_3 = \Delta_5 = \Delta_7 = \frac{1}{4}\xi, \\ \Delta_2 &= \Delta_4 = \frac{1}{4}\eta, \quad \Delta_6 = \Delta_8 = -\frac{1}{4}\eta.\end{aligned}\quad (2.83)$$

Следовательно, в фазе с симметрией  $C_{2h}^3$ , если ПП образует базис для  $\tau_1$ , имеются три различных сорта атомов ванадия. Аналогично проводится расчет для других фаз. Например, в  $C_i^1(2)$  есть четыре разных атома ванадия.  $\Delta_1 = \Delta_3$ ;  $\Delta_5 = \Delta_7$ ;  $\Delta_2 = \Delta_4$ ;  $\Delta_6 = \Delta_8$ . Все приведенные рассуждения базировались на предположении, что компоненты ПП пропорциональны функциям (2.79), т. е. преобразуются согласно  $\tau_1(k_{16})$ . Если даже это не так, то ионы ванадия всегда вынужденно смещаются в низкосимметричной фазе, подстраиваясь под симметрию, обусловленную упорядочением. Но могут ли быть смещения пропорциональны ПП или зависимость более сложная? Для решения этого вопроса достаточно установить, могут ли симметрические координаты, построенные на смещениях ионов ванадия, образовывать базис для  $\tau_1(k_{16})$ . Стандартными методами [54] получаем, что из смещений ионов ванадия можно построить только базис для трех эквивалентных представлений  $\tau_2$  в точке  $k_{16}$  зоны Бриллюэна  $D_{1h}^{14}$ . Приведем симметрические координаты этих смещений:

$$\begin{aligned}y_1 + y_3 - y_5 - y_7, \quad -z_1 - z_3 + z_5 - z_7, \quad x_1 + x_3 - x_5 - x_7, \\ -y_2 - y_4 + y_6 + y_8, \quad z_2 + z_4 - z_6 - z_8, \quad x_2 + x_4 - x_6 - x_8, \\ x_1 - x_3 + x_5 - x_7, \quad -z_1 + z_3 - z_5 + z_7, \quad y_1 - y_3 + y_5 - y_7, \\ -x_2 - x_6 + x_4 + x_8, \quad z_2 - z_4 + z_6 - z_8, \quad y_2 - y_4 + y_6 - y_8.\end{aligned}\quad (2.84)$$

Таким образом, несмотря на то что в обоих случаях, когда ПП образует базис для  $\tau_1(k_{16})$  и для  $\tau_2(k_{16})$ , возможная симметрия низкосимметричных фаз одинакова, структура фаз разнится. Данные о структуре, приведенные в [73] (см. также разд. 3.2), указывают, что первопричина перехода — неустойчивость кристалла относительно смещений ионов ванадия, откуда следует, что упорядочение зарядов — это вынужденное следствие смещений. Однако окончательное решение этого вопроса возможно только при обсуждении термодинамических свойств  $\text{VO}_2$ .

## 2.7. Антиизоструктурные фазы

**2.7.1. Наглядный пример антиизоструктурных фаз и физические различия между ними.** В п. 2.2.1 показано, что предполагаемая геометрическая схема рассуждений полностью решает вопрос о перечислении возможной с данным ПП симметрии низкосимметричных фаз. Однако из предыдущего раздела (см. п. 2.6.4) ясно, что среди фаз одной симметрии могут быть физически разные.

В чисто геометрическом плане можно выделить три типа физически различных фаз одной симметрии.

В первый тип низкосимметричных фаз, которые имеют одинаковую симметрию (подчеркнем, что объем примитивной ячейки в единицах объемов ячейки высокосимметричной фазы в этих фазах совпадает), выделим те фазы, которые по-разному вставляются в одну вырожденную структуру. Такие ситуации возможны как при одном ПП, так и при разных. В пространстве представления  $\epsilon_m$  ( $m$  — размерность ПП) этим физически разным фазам соответствуют неэквивалентные относительно операций  $\mathcal{G}(\tau)$  инвариантные относительно соответствующих  $H_\alpha$  подпространства. В качестве примера укажем очевидно разные фазы одной симметрии в табл. 26. Такие фазы имеет смысл называть *изосимметричными*. Переходы между ними описываются так же, как и между фазами разной симметрии, и в дальнейшем рассмотрении нигде не выделяются. Естественно, что эти фазы оказываются в списке фаз, полученных геометрическим методом.

Во второй тип разных фаз одной симметрии выделим те, параметры которых разнятся только количественно. Таковы фазы или производные структуры, которые одинаково расположены в вырожденной структуре высокосимметричной фазы, но, например, имеют количественно разное отношение длин ребер элементарной ячейки. Пусть в одном и том же веществе при неизменной тетрагональной симметрии и структуре для двух фаз вещества выполняется соотношение  $(c/a)_{II} > (c/a)_I > 1$ . Разные ли это фазы? Ясно, что вообще разделение на фазы по количественной характеристике возможно только, если две фазы в некоторой области изменения внешних условий существуют одновременно (одна из фаз при этом метастабильна). В противном случае разделение невозможно из-за зависимости этой характеристики от внешних условий (например, степени тетрагональности от температуры). Следовательно, на фазовой диаграмме возможны пути, вдоль которых из одной фазы в другую той же симметрии можно перейти непрерывным образом, в другой части фазовой диаграммы возможны структурные переходы между этими состояниями со скачками физических характеристик. Такие фазы одной симметрии называются *изоструктурными*. Они не разделяются описанным геометрическим методом. Переходы между изоструктурными фазами обладают рядом особенностей и будут специально разбираться в рамках феноменологических моделей.

Существует еще вариант, когда две производные структуры имеют одинаковую симметрию, но необходимо должны считаться разными фазами (даже если их химический состав одинаков). Структуры таких фаз одинаковым образом получаются из вырожденной структуры, но некоторые искажения имеют противоположный знак. Назовем известный пример *антиизоструктурных* фаз: структуры флюорита  $\text{CaF}_2$  и антифлюорита  $\text{Na}_2\text{O}$ . Правильная система точек, занятая в структуре флюорита катионами, в структуре антифлюорита занята анионами, и наоборот. Однако

такой пример выглядит несколько искусственным, так как структуры соответствуют химически разным соединениям. Поэтому разберем более простой и наглядный пример.

В одном из примеров разд. 2.2 рассмотрена классификация по симметрии низкосимметричных фаз, описываемых одним двухкомпонентным ПП, образующим базис четного относительно инверсии представления  $O_h^5$  в точке  $k=0$ . Из рис. 11, на котором показаны подпространства  $\varepsilon_2$ , инвариантные относительно  $L=B6\alpha$ , видно, что направления  $\eta$  и  $-\eta$  всегда попадают в одно подпространство  $\varepsilon_2$ . В то же время никакая операция из  $B6\alpha$  не совмещает векторы  $\eta$  и  $-\eta$  в  $\varepsilon_2$  ( $\tau_1$ ). Неравновесный потенциал  $F$  определяется только тем, что он инвариантен относительно  $B6\alpha$ . Следовательно,  $F$  принимает при  $\eta=\eta^0$  и  $\eta=-\eta^0$  разные значения. Тогда разные значения в этих точках должна принимать и тензор-функция  $\partial^2 F / \partial \tau_i \partial \tau_k$ , определяющая термодинамическую стабильность состояний, описываемых  $\eta_\alpha$  и  $-\eta_\alpha$ . Таким образом, решения уравнений состояний  $\{\tau_1, 0\}$   $\{-\tau_1, 0\}$  описывают физически разные фазы с разными областями устойчивости и с разными энергиями. В рассмотренном выше геометрическом подходе различия между этими фазами нет, так как их группы симметрии и соответствующие им подпространства в  $\varepsilon_2$  совпадают.

Проиллюстрируем одно из возможных физических различий между этими фазами. По представлению  $\tau_1$ , по которому преобразуется ПП, преобразуются, например, следующие комбинации компонент тензора деформации:  $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy})$  и  $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{xx} - u_{yy})$ .

Как подчеркивалось выше, основной принцип, на котором основано применение симметрии в физике твердого тела, состоит в том, что если существование некоторой физической характеристики (компонент тензора, соответствующего этой характеристике), не запрещено симметрией, то эта характеристика существует. Поскольку  $\frac{1}{\sqrt{6}} (2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy})$  преобразуется под действием  $G$  как  $\{\eta_1, 0\}$ , а  $\frac{1}{\sqrt{2}} (u_{xx} - u_{yy})$  как  $\{0, \eta_2\}$ , то для возникновения  $\varphi_1^0$  и  $\varphi_2^0$  существуют те же запреты, что и для  $\{\eta_1^0, 0\}$  и  $\{0, \eta_2^0\}$ . Поэтому в высокосимметричной фазе, в которой  $\eta^0=0$ ,  $\varphi_1=\varphi_2=0$ . В низкосимметричной фазе, в которой  $\eta_1=\eta_1^0$  и

$$\eta_2=0, \quad \frac{1}{\sqrt{6}} (2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy}) = \eta_1^0, \quad u_{xx} - u_{yy} = 0.$$

Возникшее в результате перехода  $\varphi_1 \neq 0$  описывает спонтанное тетрагональное искажение высокосимметричной кубической фазы, причем, если  $\eta_1 > 0$  ( $u_{zz} > u_{xx} = u_{yy}$ ), то  $c/a < 1$ , если же  $\eta_1 < 0$ , то  $c/a > 1$ . Здесь  $c$  — длина элементарной ячейки вдоль оси 4-го порядка,  $a$  — длина ребра элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном выделенной оси. Следовательно, геометрическое вычисление, проведенное выше, не позволило разли-

чить две разные фазы с одинаковой симметрией, переход в которые характеризуется искажением структуры разного знака. Такие две фазы одинаковой симметрии тоже будем называть антиизоструктурными. То, что в этом случае понятие антиизоструктурности применимо, ясно из того факта, что группа  $L=B6\alpha$  описывает и модель Мезона—Маттиса с квадрупольным взаимодействием. Знак  $\eta > 0$  в фазе с симметрией  $(0, \eta)$  модели с квадрупольным взаимодействием соответствует тому, что вероятность одного направления главной оси квадруполя (например, вдоль оси  $z$ ) больше, чем вероятность двух других направлений. При  $\eta < 0$  это направление заполнено с меньшей вероятностью, чем два ему перпендикулярных. При упорядочении в линейной цепочке (п. 1.4.1) фаза симметрии  $(\eta, 0)$  соответствует составу  $AB_2$ , а  $(-\eta, 0)$  составу  $A_2B$  и т. д. В простом случае  $B6\alpha$  увидеть разные фазы с одинаковой группой симметрии относительно просто. В более сложных случаях, например описываемых  $L=C24\alpha$ ,  $\beta$ ,  $D32\delta$  и т. д., наглядность теряется и выделить те  $H_\alpha$ , которые отвечают более чем одному физическому состоянию системы, сложнее.

**2.7.2. Геометрический метод перечисления антиизоструктурных фаз. Примеры.** Из приведенного рассмотрения антиизоструктурных фаз  $B6\alpha$ , казалось бы, следует достаточно простой рецепт их перечисления. Дополним группу  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  инверсией в  $\varepsilon_m$  и таким образом получим группу  $\mathcal{G}^*(\tau_\eta)$ . Определим все разные по симметрии подпространства, инвариантные относительно  $H_\alpha \subset \mathcal{G}^*(\tau_\eta)$ , в том числе и эквивалентные в смысле, определенном в разд. 2.2 (те, которые описывают разные домены одной фазы). Затем проверим, как этот полный набор инвариантных относительно  $\mathcal{G}^*(\tau_\eta)$  подпространств распадается на эквивалентные под действием преобразований из  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Пусть некоторый набор инвариантных подпространств эквивалентен относительно  $\mathcal{G}^*$ , но распадается на два неэквивалентных относительно  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Тогда решения уравнений состояния  $\tau_\alpha$ , занимающие общее положение в одном из этих подпространств, описывают фазу, для которой существует антиизоструктурная. Этот рецепт действительно верен для всех групп  $L$  из  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_3$ .

Однако при более многомерных ПП, в тех фазах, которые допускают интерпретацию на языке теории упорядочивающихся растворов только в виде фаз из трех и более компонент, возможны случаи, когда в одном инвариантном относительно  $H_\alpha$  подпространстве (обозначим его  $\varepsilon_\alpha$ ) есть три и более неэквивалентных направления. Чтобы выделить нужную ситуацию, дополним условие неэквивалентности требованием, чтобы между такими направлениями нельзя было непрерывно перейти, не пересекая подпространств более высокой симметрии. Тогда этим направлениям в  $\varepsilon_\alpha$  соответствуют разные фазы одной симметрии. Конечно, это некоторое обобщение понятия антиизоструктурности, и для таких фаз, возможно, следует предложить более подходящее

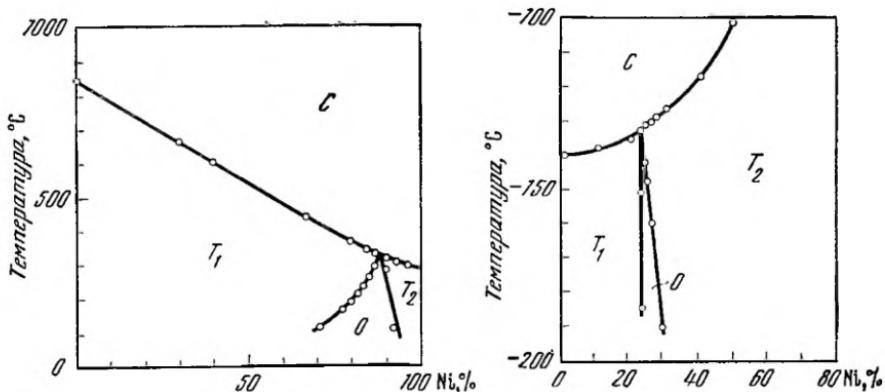


Рис. 20. Фазовая диаграмма твердого раствора  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  по [24]

Фазы обозначены:  $C$  — кубическая,  $T_1$  — тетрагональная  $c/a < 1$ ,  $T_2$  — тетрагональная  $c/a > 1$ ,  $O$  — орторомбическая

Рис. 21. Фазовая диаграмма твердого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  [12]

Обозначения те же, что на рис. 20

название. В этих более сложных случаях приведенный простой рецепт выделения антиизоструктурных фаз требует, по сути, тривиального обобщения. Сложность представляет только априорное определение соответствующей группы  $\mathcal{G}^*$  ( $\tau_q$ ). Не приводя известных из комбинаторики рецептов, заметим только, что геометрический метод определения того, для каких фаз могут существовать антиизоструктурные, конструктивен только в простом случае. Более естественным и простым является аналитический метод, изложенный в следующей главе.

В заключение этого раздела перечислим несколько примеров фазовых переходов между антиизоструктурными фазами. Один из наиболее интересных и простых примеров антиизоструктурных фазовых переходов получен при изучении свойств твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  [74] и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  [75]. В этих соединениях группа симметрии высокосимметричной фазы  $O_h^1$ , и фазовый переход, судя по симметрии низкосимметричных фаз, описывается двухкомпонентным ПП, четным относительно инверсии, причем трансляционная симметрия не изменяется ( $k=0$ ). Следовательно, в этом случае, как и в разобранном примере,  $L=B6a$ ,  $c/a$  в одной из антиизоструктурных фаз больше, а в другой меньше единицы. Это и наблюдается экспериментально. Однако в случае  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  граница между антиизоструктурными фазами вертикальна на  $T$ — $x$ -диаграмме, т. е. антиизоструктурные фазы соответствуют разному химическому составу кристалла. Пример  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  тоже с чисто геометрической точки зрения не совсем подходит для иллюстрации, так как при одном и том же составе переход происходит из фазы, симметрия которой в  $\epsilon_2$  соответ-

ствует  $(\eta_1, 0)$  или  $(-\eta_1, 0)$ , в фазу  $(\eta_1, \eta_2)$  (см. рис. 20, 21). Более интересен в этом плане пример структурных переходов, наблюдавшихся под давлением в нитрате калия [76]. В этом веществе большое разнообразие фаз описывается одним ПП, для которого группа  $L=C24\alpha$ . Для такого ПП три типа фаз, симметрия которых в  $\varepsilon_3$  соответствует направлениям  $(\eta_1 \eta_1 \eta_1)$ ,  $(\eta_1 \eta_1 \eta_2)$  и  $(\eta_1 \eta_2 \eta_3)$ , могут иметь антиизоструктурные. Обе фазы, соответствующие по симметрии  $(\eta \eta \eta)$ , наблюдаются на экспериментальной  $p$ —Т-диаграмме. Следует заметить, что в упорядочивающихся твердых растворах металлов антиизоструктурные фазы — это правило, а не исключение, наиболее изученный пример — сплавы составов  $AB_3$  и  $A_3B$  в структуре  $A1$  ( $L=C24\alpha$ ) и т. д. (см. разд. 2.4). Приведем пример антиизоструктурных фаз, наблюдавшихся в никельмарганцевых сплавах. Полученная на этих сплавах фазовая диаграмма содержит еще одну линию магнитных фазовых переходов, обусловленных вторым ПП. Основной ПП имеет трансформационные свойства, аналогичные свойствам сдвиговых компонент тензора деформации ( $L=C24\alpha$ ). На рис. 22, взятом из [77], легко разделить антиизоструктурные фазы по указанному отношению  $c/a$ . Отметим, что в принципе при изменении температуры возможны переходы между фазами разного состава (они сопровождаются распадом твердого раствора). Такие обратимые переходы наблюдаются, например, на никельмарганцевых сплавах в области  $\sim 70\%$  Ni [78]. В этом примере в температурном интервале  $400$ — $500$   $^{\circ}\text{C}$  упорядоченный выше и ниже этой температуры раствор состава  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  распадается на упорядоченный раствор состава  $\text{NiMn}$  с выделением чистого никеля. Однако, как и в случае переходов в  $\text{CuNiCr}$  — щипинели, это пример перехода в фазу, которая должна на фазовой диаграмме разделять антиизоструктурные. То, что прямых антиизоструктурных переходов в твердых растворах при изменении температуры не известно, возможно, связано с определенными трудностями в идентификации фаз и определении их свойств в случае распада твердого раствора, тем более что кинетика такого распада может быть сильно заморожена.

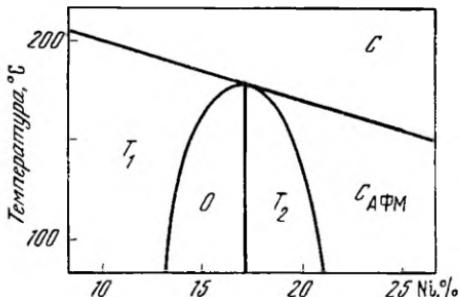


Рис. 22. Фазовая диаграмма сплава  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}$  (1-x) [24]

Обозначения фаз те же, что на рис. 20. Выделена кубическая антиферромагнитная фаза  $\sigma_{\text{АФМ}}$

## 2.8. Термодинамическое описание упорядочения водорода в фазах Лавеса

Все проведенные выше рассмотрения базировались только на предложенной чисто геометрической схеме в рамках феноменологической теории. Поэтому, естественно, результаты не полны. В дальнейших главах изучение затронутых выше вопросов будет проведено с применением других методов термодинамики. В этом же разделе разобран пример, показывающий, что геометрический метод представляет и самостоятельный интерес. Например, его можно применить совместно с определенными модельными соображениями и получить завершенный результат. Для иллюстрации рассмотрим вопросы, связанные с упорядочением водорода в металле.

**2.8.1. Постановка задачи.** Фазовые переходы, связанные с упорядочением водорода по системам пор в металлических структурах (матрицах), сродни кристаллизации обычной жидкости, но обладают целым рядом особенностей. Первая особенность связана с тем, что водородная жидкость состоит из заряженных частиц, поэтому существует взаимное отталкивание ионов водорода в металле. Следовательно, в системе металл—водород есть два характерных размера разной природы: минимальное расстояние  $r_0$  между ионами Н, обусловленное геометрическим положением пор в структуре, и минимальное расстояние  $R_k$ , на котором могут находиться два иона водорода из-за взаимного отталкивания ( $R_k$  — радиус корреляции). Это приводит к тому, что если  $R_k > r_0$ , то в каждый момент времени не все поры (даже эквивалентные) заполнены с одинаковой вероятностью. Сильная корреляция между вероятностями одновременного заполнения разных эквивалентных пор в металлической матрице может оказаться причиной того, что при замерзании водородной жидкости необходимо понижается симметрия кристалла, т. е. происходит переход типа упорядочения. Если все расстояния между порами, по которым распределяются ионы водорода, больше радиуса корреляции, то упорядочение водорода по этому механизму не возникает.

Вторая особенность связана с тем, что водородная жидкость внутри металла обладает симметрией пространственной группы, описывающей структуру металлической матрицы. Выше температуры упорядочения водородная жидкость, свободно протекая по порам, в среднем по времени сохраняет эту симметрию и, следовательно, сама имеет симметрию матрицы. При переходе упорядочения возможно интересное проявление того, что водородная жидкость до замерзания обладала симметрией матрицы: ее кристаллизация может быть не только переходом первого рода (как обычное замерзание жидкости, обладающей непрерывной группой симметрии до замерзания), но и переходом второго рода.

Третья существенная особенность «водородной жидкости» связана с тем, что матрица металла сильно деформируется в местах локализации ионов водорода. Водород как бы создает внутреннее

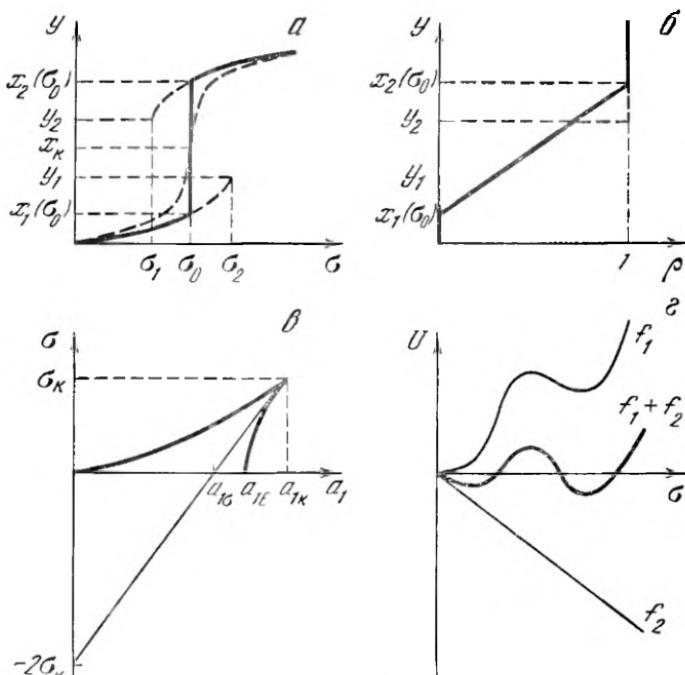


Рис. 23. Модель, приводящая к необходимости возникновения неэквивалентных водородов в металлической матрице.

а — зависимость деформации поры от давления водорода, б — зависимость деформации усредненной поры от концентрации водорода в матрице, в — зависимость давления водорода от внешних условий, г — вид потенциальной кривой для водорода в металлической матрице ( $f_1$  — средний потенциал матрицы,  $f_2$  — потенциал других внедренных ионов водорода)

давление, причем сильное. Если характеризовать это давление однородной деформацией матрицы, то, например, в  $\text{HfV}_2$  объем элементарной ячейки при заполнении пор водородом до концентрации, выражаемой химической формулой  $\text{HfV}_2\text{H}_4$ , увеличивается на 17,6% [79]. Механическое растяжение металла до таких деформаций выводит  $\text{HfV}_2$  за пределы, внутри которых выполняется закон Гука. Металл, наполненный водородом, становится хрупким, что также свидетельствует о том, что растяжение межатомных связей выходит за пределы, при которых потенциальная энергия деформации пропорциональна квадрату изменения длины связи. Нелинейная зависимость энергии деформации решетки для каждой заполненной позиции может приводить к интересному явлению: некоторые заполненные поры матрицы (так же как и незаполненные) окажутся разными [82], т. е. фактически будут разные водороды в решетке. Пояснить это можно следующим рассуждением.

Пусть энергия деформации некоторого типа пор имеет вид (рис. 23, г)

$$E = \frac{a_1 x^2}{2} + \frac{2a_2 x^3}{3} + \frac{3a_3}{4} x^4. \quad (2.85)$$

Причем  $a_2 < 0$ . Как разбиралось на модели изоструктурного перехода во введении, возможно состояние системы, при котором часть пор  $N_2$  будет деформирована сильно, а часть  $N_1 = N - N_2$  слабо. Если обозначить по аналогии с (1.42)  $\rho = N_2/N$ , то среднюю энергию атома Н в поре можно записать в виде

$$\omega = (1 - \rho) \left( \frac{a_1 x_1^2}{2} + \frac{2a_2 x_1^3}{3} + \frac{3a_3 x_1^4}{4} \right) + \rho \left( \frac{a_1 x_2^2}{2} + \frac{2a_2 x_2^3}{3} + \frac{3a_3 x_2^4}{4} \right), \quad (2.86)$$

а деформацию металла в расчете на одну пору можно записать в виде

$$y = (1 - \rho) x_1 + \rho x_2. \quad (2.87)$$

Экстремальность энергии (2.86) при учете условия (2.87) приводит к следующей системе уравнений состояния:

$$\partial \omega / \partial x_1 = (1 - \rho)(a_1 x_1 + 2a_2 x_1^2 + 3a_3 x_1^3 + \lambda) = 0,$$

$$\partial \omega / \partial x_2 = \rho(a_1 x_2 + 2a_2 x_2^2 + 3a_3 x_2^3 + \lambda) = 0,$$

$$\begin{aligned} \partial \omega / \partial \rho &= \frac{a_1}{2} (x_2^2 - x_1^2) + \frac{2a_2}{3} (x_2^3 - x_1^3) + \frac{3a_3}{4} \times \\ &\quad \times (x_2^4 - x_1^4) - \lambda (x_1 - x_2) = 0, \end{aligned} \quad (2.88)$$

$$\partial \omega / \partial \lambda = -(1 - \rho) x_1 - \rho x_2 + y = 0; \quad \partial \omega / \partial y = -\sigma - \lambda = 0.$$

Система нелинейных уравнений состояния легко исследуется методами гл. 4 и приводит к следующему результату. Область изменения внешних условий, в которой присутствуют поры, деформированные по-разному, зависит от соотношения между коэффициентами, описывающими энергию деформации. Во-первых, поры всегда деформированы одинаково, если

$$\frac{3}{9} \frac{a_2^2}{a_3} \leq a_1 \leq \frac{4}{9} \frac{a_2^2}{a_3} = a_{1k}, \quad (2.89)$$

Во-вторых, область давлений, при которых существуют поры, деформированные по-разному, ограничена условием

$$\sigma_1 < \sigma < \sigma_2, \quad (2.90)$$

где

$$\sigma_{1,2} - \sigma_k = -\frac{a_{1k}\nu}{36a_3} [a_2 \pm (a_{1k}a_3\nu)^{1/2}]; \quad 0 < \nu < 1; \quad \sigma_{kp} = 2^8 \cdot 3^{-5} |a_2|^3 a_3^{-2}.$$

Слабодеформированные поры имеют энергию, равную энергии сильно деформированных пор, если внутреннее давление водорода  $\sigma_0 = \sigma_{kp} (1 - 3/4 \nu)$ . Сами величины деформаций пор при этом давлении

$$x_{1,2}(\sigma_0) = \frac{|\alpha_2|}{\alpha_3} \left( \frac{2}{9} \pm \sqrt{\frac{v}{27}} \right). \quad (2.91)$$

Средняя деформация поры определяется плотностью сильнодеформированных пор

$$\rho \cdot 2 \frac{|\alpha_2|}{\alpha_3} \cdot \sqrt{\frac{v}{27}} = y - \frac{|\alpha_2|}{\alpha_3} \left( \frac{2}{9} - \sqrt{\frac{v}{27}} \right). \quad (2.92)$$

Указанные зависимости приведены на рис. 23. Пояснить описанный результат можно так: внутренняя деформация поры, обусловленная наличием иона  $\text{H}^+$ , приводит к понижению энергии деформационного состояния на  $-\sigma x$ . Такая деформация в кристалле не локализуется [82], поэтому говорят о когерентной деформации. Если эта деформация, зависящая от концентрации водорода, попадет в определенные пределы (2.91), то энергетически выгодно, чтобы заполненные дырки были деформированы по-разному (в приведенном иллюстративном примере двумя способами) с долями этих двух типов деформаций, зависящими от  $\sigma$ . Этот механизм, делающий устойчивым состояние с разными порами, описан подробно, так как помогает идентифицировать симметрию фаз, упорядоченных по второму механизму, который и будет предметом нашего изучения. Поэтому же подчеркнем некоторые экспериментальные критерии, позволяющие идентифицировать механизм перехода, связанный с нелинейными взаимодействиями.

Экспериментально наблюдать переходы, связанные с увеличением концентрации водорода в матрице, можно, повышая давление водорода над металлом. При этом концентрация водорода  $c \sim \sqrt{P}$  [53], где  $P$  — давление водорода над металлом. Растворяясь, каждый атом водорода увеличивает когерентную деформацию металлической матрицы на одну и ту же величину (см. [82, с. 91]), т. е. концентрация водорода  $c$  пропорциональна деформации в принятой модели (2.85). Следовательно, график  $\sigma(x)$  эквивалентен  $\sigma(c)$ .

Характерным признаком, определяющим влияние нелинейных взаимодействий, является большая величина производной  $dv/dc$  при «больших» концентрациях водорода (все поры мягкие), чем при «малых» (все поры жесткие). Здесь  $v$  — относительное измерение объема одной примитивной ячейки. Для системы  $\text{Nb}-\text{H}$  факт изменения наклона  $v(c)$  хорошо известен (см. [82, с. 84]) и происходит в районе концентраций, в которых происходит переход из фазы  $\alpha$  в изоструктурную фазу  $\alpha'$ , характеризующуюся большими зпачениями абсолютного объема примитивной ячейки. Из рис. 23,  $a$  легко усмотреть и другие характерные черты экспериментально наблюдаемой зависимости  $P(c)$  при  $\alpha-\alpha'$  переходах в системе металл — водород.

В более реалистичном случае необходимо учитывать анизотропию дырки. В модели с анизотропией появление, например, дырок разной формы может привести к понижению симметрии решетки. Этот же механизм, связанный с нелинейной деформацией

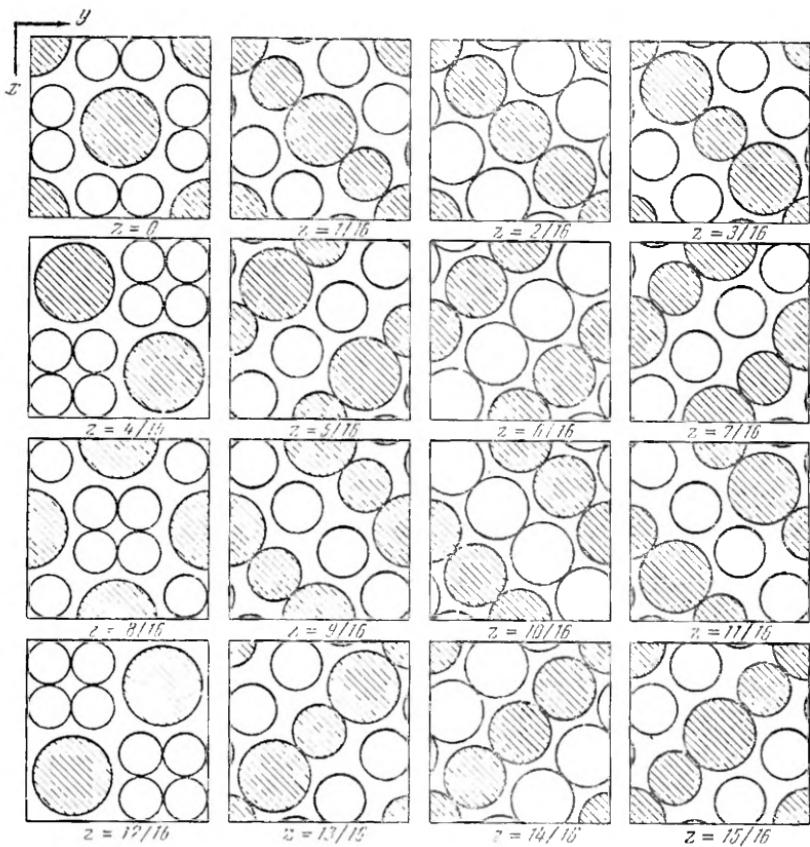


Рис. 24. Послойные сечения структуры  $C\ 15$  фаз Лавеса  $AB_2$ . Заштрихованы ионы  $A$

поры, может привести к изменению симметрии решетки, не связанному условием соподчинения (деформации настолько велики, что возможны реконструктивные переходы). Естественно, что в этом случае с изменением концентрации водорода будет изменяться не параметр решетки кристалла, а его фазовый состав.

Таким образом, существуют два совершенно разных механизма фазовых переходов упорядочения, связанных с замерзанием водородной жидкости в порах металла. Один из механизмов связан с наличием радиуса корреляции, а второй — с нелинейным искажением структуры. Описанные особенности делают упорядочение водорода в металле интересным объектом для теоретического изучения в рамках феноменологической теории, основанной на рассмотрении неравновесного термодинамического потенциала, в котором число компонент упорядочивающегося сплава не задано и заранее не определено, какова физическая природа параметра порядка. Результаты теории при этом следует уточнить модель-

ными соображениями, связанными с характером взаимодействия ионов водорода.

**2.8.2. Кристаллографическое описание фаз Лавеса.** Химическая формула фаз Лавеса  $AB_2$ , симметрия описывается пространственной группой  $O_h^7$  ( $C15$ ), причем ионы  $A$  расположены по правильной системе точек ( $a$ ):  $\{000\}, \{1/4 \ 1/4 \ 1/4\}$ , а ионы  $B$  — по ( $d$ ):  $\{(\frac{5}{8} \ \frac{5}{8} \ \frac{5}{8}), (\frac{7}{8} \ \frac{7}{8} \ \frac{5}{8}), (\frac{5}{8} \ \frac{7}{8} \ \frac{7}{8}), (\frac{7}{8} \ \frac{5}{8} \ \frac{7}{8})\}$ ; в соответствии с [80] координаты позиций указаны в единицах длин ребер элементарной, а не примитивной ячейки. В определении координат пор в этой структуре у разных авторов имеются различия. Поскольку это может оказаться существенным при нахождении корреляционного расстояния между ионами водорода, приведем принятый здесь способ определения координат центра поры. Ионы  $A$  и  $B$  считаем жесткими сферами, радиусы их определим в единицах длин ребер ячейки, исходя из того, что среди ближайших соседей  $A$  есть атом  $A$ , а среди ближайших соседей  $B$  есть атом  $B$ . Расстояние между ближайшими соседями и принято за равновесный диаметр иона. При этом  $r_A = \frac{\sqrt{3}}{8} a_0$ ,  $r_B = \frac{\sqrt{2}}{8} a_0$ . Центр дырки в рассматриваемой структуре считаем расположенным в точке, равноудаленной от всех сфер, окружающих пору. Центры пор расположены по правильным системам точек:  $b$ ,  $c$ ,  $e$ ,  $g$ ,  $h$  [80], см. также рис. 24. Эксперимент указывает, что водородом заполняются поры, расположенные по правильным системам точек  $g$  и  $e$  [79]. Вычисленные описанным способом координаты позиции  $g$  ( $x$ ,  $x$ ,  $z$ ) в структуре ( $C15$ ) имеют значение

$$x = \left[ \frac{6 + \sqrt{12\sqrt{6} - 27}}{8(\sqrt{6} + 12)} + \frac{3}{8} \right] a_0, \quad z = \left[ \frac{6 + \sqrt{12\sqrt{6} - 27}}{4(\sqrt{6} + 12)} + \frac{1}{8} \right] a_0.$$

Остальные 23 точки получаются действием операций симметрии. Для одной из ( $e$ ) пор, расположенной в позиции ( $x$ ,  $x$ ,  $x$ ), значения координаты  $x = \frac{5 + 3\sqrt{6}}{8(2 + \sqrt{6})} a_0$ . Соответственно радиус дырки с центром в позиции ( $g$ )

$$r_g = \left[ \frac{\sqrt{21 + 6\sqrt{6}} + 3\sqrt{12\sqrt{6} - 27}}{4(1 + 2\sqrt{6})} - \frac{\sqrt{3}}{8} \right] a_0,$$

в позиции ( $e$ )

$$r_e = \left[ \frac{\sqrt{35 + 12\sqrt{6}}}{8(2 + \sqrt{6})} - \frac{\sqrt{2}}{8} \right] a_0.$$

Определенный таким образом  $r_g$  в структуре фаз Лавеса всегда больше  $r_e$  ( $r_g / r_e \approx 1,08$ ), а минимальное расстояние между центрами пор, расположенных в позиции ( $e$ ), всегда больше четырех меньших расстояний (из двенадцати разных) между центрами пор, расположенных в позиции ( $g$ ). Эксперименту [79] соответствует  $R_k = 2,03 \text{ \AA}$ .

В  $\text{HfV}_2$  водород при  $T=390$  К расположен на 78,7% по позиции (*g*) и на 20,3% по позиции (*e*) [26]. При  $T=340$  К это соотношение меняется: 81,2% в позиции (*g*) и 17,8% в позиции (*e*). Если предположить, что перераспределение водорода по позициям с изменением температуры соответствует разной энергии заполнения поры, т. е.  $\frac{n_g(T)}{n_e(T)} = \frac{24}{8} e^{-\beta \Delta u}$ , то при  $T \sim 140$  К практически весь водород окажется в позиции (*g*).

В  $\text{ZrTi}_2$  водород в упорядоченном состоянии расположен в порах (*e*) [81]. Заметим, что расстояние между порами (*e*) и в  $\text{HfV}_2$  и в  $\text{ZrTi}_2$  больше  $R_k=2,03$  Å, поэтому, если механизм упорядочения по порам (*g*) может быть связан с наличием радиуса корреляции между ионами, то для описания упорядочения по порам (*e*) этот механизм не подходит. Механизм упорядочения по порам (*e*) может быть связан с нелинейным искажением пор. Такое разделение механизмов качественно согласуется с тем, что в  $\text{ZrTi}_2$  при изменении концентрации водорода не изменяется параметр решетки, а меняется процентное содержание фаз разной симметрии. Поэтому рассмотрение упорядочения по порам (*g*) и (*e*) надо проводить раздельно. Остановимся только на рассмотрении упорядочения, обусловленного корреляцией ионов водорода.

**2.8.3. Упорядочение водорода по позициям (*g*) в структуре кубических фаз Лавеса.** Поскольку в эксперименте не наблюдают сверхструктурных рефлексов [79], ограничимся рассмотрением переходов без мультиплекции ячейки. В примитивной ячейке металлической матрицы 24 позиции (*g*), следовательно, независимые флуктуации плотности вероятности распределения заряда, которые могут «замерзнуть» при фазовом переходе, обусловленном упорядочением водорода по позициям (*g*), должны зависеть от 24 переменных  $\Delta_i = n_i - c$  отклонений вероятности заполнения дырки ионом Н от концентрации водорода в матрице. Симметрические координаты, построенные из этих отклонений вероятности, образуют базис для десяти неприводимых представлений точечной группы  $O_h$  (обозначение Шенфлиса [54, 56]:  $A_{1g}, A_{1u}, E_g, E_u, 2F_{2g}, F_{1g}, F_{2u}, 2F_{1u}$ ). Сами симметрические координаты, образующие базис неприводимых представлений  $O_h$ , строятся стандартным способом и приведены в табл. 30 ( $s \equiv \sqrt{3}$ ). Используя эти координаты, можно описанным выше способом получить все упорядочения пор (*g*). Результаты расчета приведены в табл. 31. В табл. 31 указано, на какие правильные системы точек в низкосимметричной фазе расслаивается позиция (*g*), и указаны поры (*g*), которые одинаковы в одном домене данной фазы. Латинскими буквами обозначен тип расслоения позиции в низкосимметричной фазе. Верхний индекс соответствует типу точки по интернациональным таблицам [80], нижний — числу пор на одну молекулу. В правой части указаны номера позиций по типам, причем принята следующая нумерация: 1 — ( $x, x, z$ ), 2 — ( $x, x, -z$ ), 3 — ( $-x, x, -z$ ), 4 —

Табакуа 30

Коэффициенты при  $\Delta_i$  в симметрических координатах

Таблица 31

№ п/п	Тип расслоения	Прост- ранствен- ная группа	Номера эквивалентных пор в домене
1	$A_8^4 B_4^4$	$D_{4h}^{19}$	$A$ 1—4, 9—16, 21—24; $B$ 5—8, 17—20
2	$A_6^4 B_6^4$	$T_d^2$	$A$ 1—12; $B$ 13—24
3	$A_4^4 B_4^4 C_4^4$	$D_{2h}^{24}$	$A$ 1—4, 13—16; $B$ 5—8, 17—20; $C$ 9—12, 21—24
4	$A_4^9 B_4^9 C_4^9$	$D_4^{10}$	$A$ 1—4, 21—24; $B$ 5—8, 17—20; $C$ 9—12, 13—16
5	$A_4^6 B_4^6 C_4^6$	$D_{2d}^{12}$	$A$ 1, 2, 11, 12, 15, 16, 21, 22; $B$ 3, 4, 9, 10, 13, 14, 23, 24; $C$ 5—8, 17—20
6	$A_4^4 B_4^4 C_4^4$	$C_{4h}^6$	$A$ 1, 2, 11—14, 23, 24; $B$ 3, 4, 9, 10, 15, 16, 21, 22; $C$ 5—8, 17—20
7	$A_3^4 B_3^4 C_6^4$	$D_{3d}^5$	$A$ 1, 5, 9, 13, 17, 21; $B$ 4, 6, 11, 16, 18, 23; $C$ 2, 3, 7, 8, 10, 12, 14, 15, 19, 20, 22, 24
8	$A_4^4 B_4^4 C_2^4 D_2^4$	$D_{2h}^{28}$	$A$ 1, 3, 5, 7, 13, 15, 17, 19; $B$ 2, 4, 6, 8, 14, 16, 18, 20; $C$ 9, 11, 21, 23; $D$ 10, 12, 22, 24
9	$A_3^9 B_3^9 C_3^9 D_3^9$	$C_{3h}^2$	$A$ 1, 5, 9, 13, 17, 21; $B$ 2, 7, 12, 14, 19, 24; $C$ 3, 8, 10, 15, 20, 22; $D$ 4, 6, 11, 16, 18, 23
10	$A_3^4 B_3^4 C_3^4 D_3^4$	$D_3^7$	$A$ 1, 5, 9, 13, 17, 21; $B$ 2, 7, 12, 15, 20, 22; $C$ 3, 8, 10, 14, 19, 24; $D$ 4, 6, 11, 16, 18, 23
11	$A_4^4 B_4^4 C_2^4 D_2^4$	$C_{4h}^{11}$	$A$ 1, 2, 9, 10, 15, 16, 23, 24; $B$ 3, 4, 11—14, 21, 22; $C$ 5, 6, 19, 20; $D$ 7, 8, 17, 18
12	$A_4^4 B_4^4 C_2^4 D_2^4$	$D_{2d}^9$	$A$ 1—4, 9—12; $B$ 13—16, 21—24; $C$ 5—8; $D$ 17—20
13	$A_2^4 B_2^4 C_2^4 D_2^4 E_2^4 F_2^4$	$D_2^9$	$A$ 1, 2, 21, 22; $B$ 3, 4, 23, 24; $C$ 5, 6, 17, 18; $D$ 7, 8, 19, 20; $E$ 9, 10, 13, 14; $F$ 11, 12, 15, 16
14	$A_2^9 B_2^9 C_2^9 D_2^9 E_2^9 F_2^9$	$S_4^2$	$A$ 1, 2, 11, 12; $B$ 3, 4, 9, 10; $C$ 5—8; $D$ 13, 14, 23, 24; $E$ 15, 16, 21, 22; $F$ 17—20
15	$A_2^4 B_2^4 C_2^4 D_2^4 E_2^4 F_2^4$	$C_{2h}^{19}$	$A$ 1, 4, 14, 15; $B$ 2, 3, 13, 16; $C$ 5, 8, 18, 19; $D$ 6, 7, 17, 20; $E$ 9, 12, 22, 23; $F$ 10, 11, 21, 24
16	$A_2^4 B_2^4 C_2^4 D_2^4 E_2^4 F_2^4$	$C_{2h}^6$	$A$ 1, 3, 13, 15; $B$ 2, 4, 14, 16; $C$ 5, 7, 17, 19; $D$ 6, 8, 18, 20; $E$ 9, 11, 21, 23; $F$ 10, 12, 22, 24
17	$A_{1,5}^4 B_{1,5}^4 C_{1,5}^4 D_{1,5}^4 \times E_3^4 F_3^4$	$C_{3v}^5$	$A$ 1, 5, 9; $B$ 4, 6, 11; $C$ 13, 17, 21; $D$ 16, 18, 23; $E$ 2, 3, 7, 8, 10, 12; $F$ 14, 15, 19, 20, 22, 24
18	$A_2^4 B_2^4 C_2^4 D_2^4 E_2^4 F_2^4$	$D_2^7$	$A$ 1—4; $B$ 5—8; $C$ 9—12; $D$ 13—16; $E$ 17—20; $F$ 21—24
19	$A_2^4 B_2^4 C_2^4 D_2^4 E_2^4 F_2^4$	$C_4^6$	$A$ 1, 2, 23, 24; $B$ 3, 4, 21, 22; $C$ 5, 6, 19, 20; $D$ 7, 8, 17, 18; $E$ 9, 10, 15, 16; $F$ 11—14
20	$A_2^4 B_2^4 C_2^4 D_2^4 E_2^4 F^b G^b$	$C_{2v}^{22}$	$A$ 1, 4, 13, 16; $B$ 5, 12, 20, 21; $C$ 6, 10, 19, 23; $D$ 7, 11, 18, 22; $E$ 8, 9, 17, 24; $F$ 2, 15; $G$ 3, 14

Таблица 31 (окончание)

№ п/п	Тип расслоения	Пространственная группа	Номера эквивалентных пор в домене
21	$A_2^j B_2^j C_2^j D_2^j E_2^j F^i G^i$	$C_{2h}^3$	$A 1, 9, 13, 21; B 2, 10, 14, 22; C 3, 12, 15, 24; D 4, 11, 16, 23; E 7, 8, 19, 20; F 5, 17; G 6, 18$
22	$A_2^i B_2^i C_2^i D_2^i E^i F^i \times$ $\times G^d H^d$	$C_{2v}^{20}$	$A 1, 2, 9, 10; B 3, 4, 11, 12; C 13, 14, 21, 22; D 15, 16, 23, 24; E 5, 6; F 17, 18; G 7, 8; H 19, 20$
23	$A_{1,5}^b B_{1,5}^b C_{1,5}^b D_{1,5}^b \times$ $\times E_{1,5}^b F_{1,5}^b G_{1,5}^b H_{1,5}^b$	$C_8^4$	$A 1, 5, 9; B 2, 7, 12; C 3, 8, 10; D 4, 6, 11; E 13, 17, 21; F 14, 19, 24; G 15, 20, 22; H 16, 18, 23$
24	$A^e B^e C^e D^e E^e F^e \times$ $\times G^e H^e I^e J^e K^e L^e$	$C_2^3$	$A 1, 3; B 2, 4; C 5, 7; D 6, 8; E 9, 11; F 10, 12; G 13, 15; H 14, 16; I 17, 19; J 18, 20; K 21, 23; L 22, 24$
25	$A^i B^i C^i D^i E^i F^i \times$ $\times G^i H^i I^i J^i K^i L^i$	$C_1^1$	$A 1, 13; B 2, 14; C 3, 15; D 4, 16; E 5, 17; F 6, 18; G 7, 19; H 8, 20; I 9, 21; J 10, 22; K 11, 23; L 12, 24$
26	$A^a B^a C^a D^a E^a F^a \times$ $\times G^a H^a I^a J^a K^a L^a$	$C_8^4$	$A 1, 15; B 2, 16; C 3, 13; D 4, 14; E 5, 19; F 6, 20; G 7, 17; H 8, 18; I 9, 23; J 10, 24; K 11, 21; L 12, 22$
27	$A^e B^e C^e D^e E^e F^e \times$ $\times G^e H^e I^e J^e K^e L^e$	$C_2^3$	$A 1, 21; B 2, 22; C 3, 24; D 4, 23; E 5, 17; F 6, 18; G 7, 20; H 8, 19; I 9, 13; J 10, 14; K 11, 16; L 12, 15$
28	$A^b B^b C^b D^b E^b F^b \times$ $\times G^b H^b I^b J^b K_{0,5}^a \times$ $\times L_{0,5}^a M_{0,5}^a N_{0,5}^a$ $A_{0,5}^a \dots X_{0,5}^a$	$C_8^3$	$A 1, 9; B 2, 10; C 3, 12; D 4, 11; E 7, 8; F 13, 21; G 14, 22; H 15, 24; I 16, 23; J 19, 20; K 5; L 6; M 17; N 18$
29		$C_1^1$	$A 1; B 2; \dots X 24$

$(-x, -x, z), 5-(z, x, x), 6-(z, -x, -x), 7-(-z, x, -x), 8-(-z, -x, x), 9-(x, z, x), 10-(x, -z, -x), 11-(-x, z, -x), 12-(-x, -z, x)$ , номера 13–24 последовательно соответствуют перечисленному ряду, умноженному на инверсию из  $O_h^7$ . Эта информация необходима при выборе тех упорядочений, которые остаются возможными из-за наличия минимально допустимого расстояния между ионами водорода.

**2.8.4. Учет радиуса корреляции (модель).** Каждая из низкосимметричных фаз должна характеризоваться тем, что некоторый набор пор ( $g$ ), переходящий в одну правильную систему точек в низкосимметричной фазе, определяет эту фазу по симметрии полностью и отличается от всех остальных. Будем предполагать, что при низких температурах вероятность заполнения данной поры равна либо 0, либо 1. Реально скорость диффузии водорода по порам ниже температуры упорядочения падает в несколько раз, и низкими можно считать температуры непосредственно ниже температуры перехода. Тогда утверждение, что некоторые точки структуры ниже температуры упорядочения одинаковы, означает, что водород либо заполняет всю соответствующую систему пор, либо нет. Это условие определяет связь между концентра-

цией водорода и возможной симметрией: число атомов водорода на две молекулы  $\text{HfV}_2$  определяется тем, что в данной симметрии заполнена одна, две и т. д. системы правильных точек. Ограничения, накладываемые радиусом корреляции, совместно с этими условиями позволяют определить максимальное число атомов водорода, которые может абсорбировать  $\text{HfV}_2$ , если наблюдается упорядочение водорода при низкой температуре. Этого оказывается достаточно, чтобы указать, что фазы 1—5, 8, 12, 13, 18 (нумерация по табл. 31) не могут реализоваться вообще. Действительно, среди правильных систем точек в этих фазах нет ни одной, для которой расстояния между занятymi позициями были бы больше  $R_k$ .

В соответствии с принятым механизмом упорядочения оценим теперь максимальное заполнение пор ( $g$ ) в  $\text{HfV}_2$ . Эксперимент указывает, что упорядочение при низких температурах происходит без изменения трансляционной симметрии кристалла. Это означает, что и в неупорядоченном состоянии заполнение пор происходит таким образом, что трансляционная симметрия может сохраняться в каждый момент времени. Тогда простым перебором из состояний, описанных в табл. 31, выберем те, для которых расстояние между любыми двумя атомами водорода, в том числе и расположеными в разных ячейках, превышает  $R_k$ . Оказывается, что максимально возможное заполнение соответствует пяти атомам Н на молекулу  $\text{HfV}_2$ . Одно из них такое: водород расположен в позиции ( $g$ ) с номерами 1, 2, 7, 9, 10, 15—17, 23, 24. Остальные 23 варианта получаются из этого под действием элементов симметрии  $O_h^7/C_s^4$ . Сам факт того, что вариант заполнения с плотностью пять Н на молекулу (с точностью до эквивалентных) всего один, создает большие сложности в протекании водородной жидкости по порам матрицы: это движение должно быть макроскопическим, причем на микроскопическом уровне это движение осуществляется туннелированием атомов Н и возникает путем преодоления энергетического барьера, связанного с отталкиванием соседних атомов водорода. Такое состояние макроскопически упорядочено при высоких температурах.

Следующий по плотности заполнения пор атомами водорода состав  $\text{HfV}_2\text{H}_{4,5}$ . Такой состав возможен, если водород занимает позиции с номерами 1, 2, 9, 10, 15—17, 23, 24. Статистический вес состояния также равен 24. В этом случае возникает возможность течения водородной жидкости, сохраняющего симметрию матрицы, за счет скачков одного атома водорода, не требующих активации. Поэтому в принципе такая плотность водорода может реализоваться. Однако путь протекания водородной жидкости при такой концентрации жестко задан — он единственный, если исключить из рассмотрения состояния с более высокой энергией, и макроскопическая симметрия будет восстанавливаться медленно: время восстановления симметрии пропорционально полному числу эквивалентных пор в ячейке и времени единичного перескока и обратно пропорционально числу вариантов перескока.

Заполнение с плотностью четыре атома Н на молекулу возможно 13 симметрийно неэквивалентными способами. Такое заполнение имеет статистический вес 396. Энергию миграции по симметрийно неэквивалентным структурам  $\text{HfV}_2\text{H}_4$  можно оценить из простой модели, предполагающей, что все атомы водорода в  $\text{HfV}_2$  одинаковы и взаимодействуют по закону  $E = \sum_{ij} C_{ij} r_{ij}^{-n}$ .

Для  $n=1 \div 3$  эти энергии вычислены, и результаты сведены в табл. 32. Из нее видно, что семь симметрийно неэквивалентных

Таблица 32

№ п/п	Коэффициенты $C_{ij}$									Номер низкосимметричной фазы по табл. 31	Чередование энергий
	1-2	1-5	1-6	1-7	1-13	1-14	1-16	1-17	1-18		
1	4		8		4	4			8	24, 25, 6, 26, 14, 16, 19, 29	1
2	2	2	4	4		3	3	4	6	26, 29	2
3	2	2	8		4	2		2	8	25, 29	3-6
4	2	2	8	1	3	2		2	8	28, 29	3-6
5	2	2	2	6		3	3	2	7	26, 29	3-6
6	2	2	6	1	2	3	1	3	8	26, 29	3-6
7	2	2	2	6		4	2	4	6	26, 29	7, 8
8	2	2	3	4		4	3	2	8	26, 29	7, 8
9	2	4	4	3	2	2	1	4	6	28, 29	9
10	2	2	2	6	1	4	1	4	6	27, 29	10
11	2	4	4	3	1	2	2	2	8	28, 29	11, 12
12	4	4		4		3	5		8	26, 29	11, 12
13	4	4		4		4	4		8	11, 15, 19, 22, 24, 28, 29	13
14	2	3	2	6		2	3	2	8	28, 29	14
15	2	4	2	5		2	3	2	8	28, 29	15

структур имеют равную энергию (в последнем столбце меньший номер соответствует меньшей энергии), т. е. миграция водородной жидкости по этим состояниям не требует активации. Следовательно, при высоких температурах и составе  $\text{HfV}_2\text{H}_4$  симметрия матрицы может в среднем за достаточно малые времена сохраняться. Оценки статистических весов состояний и путей протекания водородной жидкости нельзя считать последовательными, однако полученные результаты находятся в согласии с экспериментальным фактом: состав  $\text{HfV}_2\text{H}_{4,5}$  наблюдается, но при высоких давлениях (когда все динамические процессы заторможены), а состав  $\text{HfV}_2\text{H}_4$  наблюдается в обычных условиях. Такое совпадение может служить аргументом в пользу выбранного механизма.

упорядочения водорода и, следовательно, основанием для того, чтобы предположить, что изменение плотности вероятности распределения заряда при фазовом переходе в  $\text{HfV}_2\text{H}_4$  в нулевом приближении реализуется в виде некоторой комбинации  $\Delta_i$  — отклонений вероятности заполнения водородом  $i$ -й поры ( $g$ ) от среднего значения. Кроме того, отмеченное согласие позволяет предположить, что в этом приближении можно считать ионы водорода взаимодействующими только друг с другом, причем потенциал этого эффективного взаимодействия (парный, тройной и т. д.) зависит от свойств матрицы только как от параметров.

Таким образом, простая модель, в которой ионы водорода взаимодействуют по закону  $r^{-n}$  с не очень большим  $n$  (между чисто кулоновским и чисто деформационным взаимодействием) в сочетании с точной классификацией уравнений состояния по симметрии, позволяет указать, что в  $\text{HfV}_2\text{H}_4$  упорядочение ионов водорода по позициям ( $g$ ) возможно только в фазы следующих симметрий:  $C_{4h}^6$  (6),  $S_4^6$  (14),  $C_{2h}^6$  (16),  $C_4^6$  (19),  $C_2^3$  (24),  $C_1^1$  (25),  $C_8^4$  (26),  $C_1^1$  (29) (в скобках указан номер по табл. 31). При этом максимальное число атомов водорода в  $\text{HfV}_2$  не может превышать 4,5 на одну молекулу.

На следующем этапе идентификации воспользуемся полученными в п. 2.8.1 результатами. Для этого заметим, что все перечисленные структуры можно рассматривать как искажения одной из них, а именно, шестой (симметрия  $C_{4h}^6$ ). Тогда согласно результатам п. 2.8.1 необходимо установить, соответствуют такие концентрации водорода области однородных пор или нет. Для этого необходим эксперимент, определяющий зависимость  $P(c)$ . Если концентрации, при которых наблюдается упорядочение, лежат за областью, в которой  $P \approx \text{const}(c)$ , то единственная возможность заключается в реализации фазы  $C_{4h}^6$ , в противном случае, наоборот,  $C_{4h}^6$  не реализуется.

Конечно, следует оговориться, что рассмотренный пример носит чисто иллюстративный характер. Это связано, в частности, с тем, что в чистом  $\text{HfV}_2$  наблюдается структурный переход, который безусловно влияет на упорядочение водорода. Другая причина, которая может помешать сравнивать выводы модельного расчета и эксперимента, связана с тем, что под давлением может начать заполняться система пор ( $e$ ) и этот процесс тоже приведет к наличию плато на зависимости  $P(c)$ . Наконец, проведенное рассмотрение ограничено предположением, что упорядочение водорода происходит без мультиликации ячейки кристалла. Легко понять, что определенные мультиликации благодаря несоизмеримости радиуса корреляции  $\text{H}^+$  и параметров решетки могут повысить допустимую плотность водорода в металле под давлением и т. д. Обсуждение же более реалистичных моделей увело бы в сторону от цели проиллюстрировать совмещение метода полного перечисления низкосимметричных фаз с модельной теорией. Заметим только, что в разобранных в п. 1.3.4 и 2.8.1

одномерных моделях переход между  $\alpha$  и  $\alpha'$  фазами при конечных температурах размывается. Вообще, в одномерных моделях при любом характере взаимодействия между ближайшими соседями (а обе модели — примерно такого типа) правильный подсчет статистической суммы приводит к монотонной зависимости деформации от давления. Однако, имея в виду, что на примере одномерной модели описывались характерные свойства, которые должны возникнуть в трехмерном кристалле, в п. 1.3.4 был применен метод самосогласования, эквивалентный аппроксимации конфигурационной энтропии полипомом второй степени. Видимо, такое согласование приводит к качественно правильным результатам. Аналогично можно описать при конечных температурах и модель изоструктурного перехода, разобранную в этом разделе.

## Выводы

Группы преобразований компонент параметра порядка, которые удалось определить для некоторых моделей в гл. 1, оказались аппаратом, позволяющим геометрически точно классифицировать решения уравнений состояния по симметрии без каких-либо предположений о виде неравновесного потенциала. В этой главе дан общий метод построения таких групп  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  и их частного случая групп  $L$  (групп  $\mathcal{G}$ , которые могут соответствовать потенциалам, описывающим переходы второго рода). Уже одно это позволило решить ряд чисто симметрийных задач. По минимальному набору экспериментальных данных и известным группам симметрии фаз с низким и высоким сопротивлением чистой двуокиси ванадия перечислены возможные группы низкосимметричных фаз в легированной двуокиси ванадия. В частности, появились аргументы в пользу идентичности некоторых фаз, проявляющихся при разных легирующих добавках, даже если вид фазовых диаграмм при этих добавках сильно различается. Указаны симметрии выделяемых условием Лифшица производных структур от вырожденных структур  $A1$ ,  $A2$ ,  $A3$ . Получены как структуры замещения, так и структуры внедрения, причем указаны и те структуры, которые описываются двумя параметрами порядка. Результаты сравниваются с полученными Лифшицем, Хачатуриным, Матысиной.

Изучая свойства групп  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  [64], можно определить возможные для данного параметра порядка антиизоструктурные фазы. Сами антиизоструктурные переходы подробно описаны только в случае изменения состава в пределах нераспадающихся твердых растворов.

Теория симметрии позволяет установить правила отбора для физической реализации параметра порядка и связь симметрических и естественных обобщенных координат кристалла (это частично обсуждалось во введении на модели тройного сплава).

Правила запрета позволяют, например, связать структуру низко-симметричных фаз в  $\text{VO}_2$  с физической природой параметра перехода, в частности можно отделить переходы типа упорядочения электронов на ионах ванадия от переходов, связанных со смещением ионов.

Геометрически точная классификация решений уравнений состояния по симметрии в сочетании с минимальными модельными предположениями о силах взаимодействия позволяет решать некоторые структурные задачи, даже не прибегая к термодинамическому анализу фазовых переходов. В частной иллюстрации такого сочетания модели с геометрической классификацией решается задача об упорядочении водорода в сложном интерметаллиде. В результате указаны возможные упорядоченные фазы и химический состав предельно насыщенного водородом состояния.

В этой главе, кроме основных работ, перечисленных во введении, частично цитировались работы [83, 84]. Использованная номенклатура для групп  $L$  в  $\epsilon_4$  и  $\epsilon_6$  взята из таблиц [85, 86].

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ

# УТОЧНЕНИЕ ВИДА УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РЕШЕНИЙ ПО СИММЕТРИИ

В этой главе принимается, что неравновесный потенциал не только целая, а целая рациональная функция. Это позволяет провести классификацию решений уравнений состояния по симметрии аналитическим методом. Аналитический метод естественным образом связывает симметрию фаз с условиями их устойчивости и определяет вид взаимодействий между разными симметрическими координатами кристалла.

### 3.1. Аналитическая формулировка и решение угловой задачи

**3.1.1. Общее рассмотрение.** Основное свойство неравновесного потенциала  $\tilde{F}_L(\Delta\rho_i)$  заключается в том, что он инвариантен относительно всех преобразований  $G$ . Это означает, что  $\tilde{F}_L$  как функция вектора  $\eta$  в  $\epsilon_m$  инвариантен относительно  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Следовательно, неравновесный потенциал может быть представлен как целая рациональная функция  $F_L(i_1, \dots, i_k)$  однородных относительно компонент ПП полиномов  $i_1(\eta_i), i_2(\eta_i), \dots, i_k(\eta_i)$ , образующих целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) относительно  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ :

$$\tilde{F}(\eta_1, \dots, \eta_m) = F[i_1(\eta_1 \dots \eta_m), i_2(\eta_1 \dots \eta_m), \dots, i_k(\eta_1 \dots \eta_m)]. \quad (3.1)$$

Уравнения состояния (2.4) с учетом (3.1) принимают вид

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \eta_i} = \sum_{r=1}^k \frac{\partial F}{\partial i_r} \frac{\partial i_r}{\partial \eta_i} \equiv \sum_{r=1}^k F_{,r} \frac{\partial i_r}{\partial \eta_i}. \quad (3.2)$$

Во втором равенстве использовано краткое обозначение производной по аргументу номер  $r$ :  $F_{,r} \equiv \partial F / \partial i_r$ . В этих обозначениях условия устойчивости фаз имеют вид условий положительной определенности матрицы

$$\left\| \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \eta_m \partial \eta_n} \right\| = \left\| \sum_{r,s}^k \frac{\partial i_r}{\partial \eta_m} \frac{\partial i_s}{\partial \eta_n} F_{,r,s} + \sum_r F_{,r} \frac{\partial^2 i_r}{\partial \eta_m \partial \eta_n} \right\| \geq 0. \quad (3.3)$$

Учет корреляционных эффектов делает функцию  $F[i_k(\{\gamma_i\})]$  неаналитической в точке потери устойчивости, точнее, неравновесный потенциал не может быть аппроксимирован рациональной функцией  $\{\gamma_i\}$  в точке перехода второго рода. Однако, как видно из дальнейших вычислений, для получаемых результатов это несущественно. Мы ограничимся здесь рассмотрением целой рациональной, а не просто целой функции, так как использование первого базиса инвариантов сопряжено со значительным усложнением выкладок. Действительно, целый базис содержит столько же функций, сколько компонент ПП, и, следовательно, при классификации решений по симметрии необходимо следить за определенными ветвями решений системы типа (3.2).

Для разделения угловой и радиальной задач теории рассмотрим сначала случай, когда переход описывается одним ПП. Выберем в  $\mathbb{S}_m$  сферическую систему координат. Поскольку компоненты ПП образуют базис для неприводимого представления группы  $G$ , то все они равноправны, и, не теряя общности, можно положить

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \eta \cos \gamma_1, \\ \eta_2 &= \eta \sin \gamma_1 \cos \gamma_2, \\ \eta_3 &= \eta \sin \gamma_1 \sin \gamma_2 \cos \gamma_3, \\ &\vdots \quad \vdots \\ &\vdots \quad \vdots \\ \eta_{m-1} &= \eta \sin \gamma_1 \sin \gamma_2 \dots \sin \gamma_{m-2} \cos \gamma_{m-1}, \\ \eta_m &= \eta \sin \gamma_1 \sin \gamma_2 \dots \sin \gamma_{m-2} \sin \gamma_{m-1}.\end{aligned}\tag{3.4}$$

Число угловых координат равно  $m-1$ . Поскольку в ЦРБИ входят однородные полиномы, то с учетом (3.4)  $i_n = \eta^{l(n)} I_n(\gamma_i)$ , где  $l$  — степень полинома номер  $n$ ,  $I_n$  — функции только угловых координат. В сферических координатах уравнения (3.2) принимают вид

$$\sum_{r=1}^k F_{,r} l(r) \eta^{l(r)-1} I_r(\gamma_1 \dots \gamma_{m-1}) = 0, \tag{3.5a}$$

$$\sum_{s=1}^k F_{,s} \eta^{l(s)} \frac{\partial I_s(\gamma_1 \dots \gamma_{m-1})}{\partial \gamma_s} = 0. \tag{3.5b}$$

В уравнении (3.5b) учтено, что  $i_1 = \eta^2$  ( $I_1 \equiv 1$ ). Среди решений системы (3.5) может быть особый класс однопараметрических, которые соответствуют тому, что (3.5b) удовлетворяется за счет

$$\frac{\partial I_s(\gamma_1 \dots \gamma_{m-1})}{\partial \gamma_s} = 0. \tag{3.6}$$

Для  $\gamma_i$ , определенных из (3.6), система (3.5) фактически переходит в одно уравнение (3.5a), которое принимает вид

$$\Psi(\eta) = 0. \tag{3.7}$$

Условия стабильности (3.3) для однопараметрических фаз, соответствующих (3.6), также упрощаются и принимают вид неравенств для функции от одной переменной  $\eta$ . Следовательно, для однопараметрических фаз, соответствующих одному ПП, радиальная и угловая задачи теории полностью разделяются. Однопараметрические решения (3.6) соответствуют группам  $H_\alpha \subset \mathcal{G}(\tau_\eta)$ , которые сохраняют одномерное подпространство (т. е. направление) в  $\epsilon_m$ . Углы в сферической системе координат, характеризующие это направление, определяются из (3.6). Для решений (3.5), которым соответствуют  $H_\beta$ , сохраняющие двухмерное подпространство в  $\epsilon_m$ , не все  $\partial I_s / \partial \gamma_i = 0$ . Соответствующим выбором системы координат можно добиться, чтобы только производная по одной угловой переменной  $\gamma_i^0$  не обращалась в нуль тождественно. В фазах, соответствующих этим решениям, угловая и радиальная задачи разделяются уже не полностью. Физические свойства таких фаз определяются двумя функциями внешних условий:  $\eta(\theta, p, x, \dots)$  и  $\gamma_i^0(\theta, p, x, \dots)$  (здесь  $\theta$  — температура,  $p$  — давление,  $x$  — концентрация примеси). Очевидно, что среди решений (3.5) всегда есть такие, для которых угловая и радиальная задачи не разделяются. В случае фаз, описываемых двумя ПП, решение уравнений состояния всегда соответствует как минимум двумерному подпространству (например, когда оба ПП однокомпонентные). Для фаз, описываемых двумя ПП, будем говорить, что угловая и радиальная задачи теории Ландау разделились, если все физические характеристики фазы (в том числе и область ее устойчивости на фазовой диаграмме) зависят от двух переменных:  $\eta = |\eta_1|$  и  $\xi = |\eta_2|$ . Обобщение на большее число ПП очевидно. Отметим, что оба описанных подхода — и геометрический, и аналитический — одинаково полно позволяют классифицировать решения системы уравнений состояния по симметрии. В частности, соглашение (2.24) всегда может служить критерием правильности найденного решения (3.5). Геометрический метод классификации несколько проще в реализации и алгоритмизации. Однако аналитический метод классификации решений позволяет обойти ряд отмеченных выше трудностей геометрического метода и найти связь между физическими характеристиками разных фаз, а следовательно, продолжить решение физической задачи. Набор инвариантов, входящих в ЦРБИ, есть просто один из способов описания симметрии  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  в пространстве  $\epsilon_m$ . Однако переход от  $\tilde{F}(\eta_i)$  к  $F(i_i)$  позволяет провести не только более полное, чем в разд. 2.2, решение угловой задачи, например, за счет автоматического выделения антиизоструктурных фаз, но и, как будет видно из дальнейшего, дает возможность естественным образом перейти к решению радиальной задачи.

**3.1.2. Построение целого рационального базиса инвариантов.** Поскольку задача о классификации решений уравнения состояния и определения областей устойчивости фаз свелась к исследованию свойств  $F(i_1 \dots i_k)$ , то естественно возникает вопрос о числе функ-

ций и виде полиномов, образующих ЦРБИ при заданной группе  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Метод построения ЦРБИ усреднением по группе, предложенный Э. Нетер [58], пригоден для любых конечных групп, в том числе и для  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Однако этот метод приводит к громоздким вычислениям. Кроме того, из теоремы Нетер следует только оценка для верхнего предела числа функций в базисе  $N \leq (m+1)[\mathcal{G}]!$ . Это число настолько велико, что важный для алгебры факт существования конечного ЦРБИ никак не облегчает решения задач теории фазовых переходов. Возможность приложений факта существования ЦРБИ к решению физических задач основана на том, что не все из полиномов, входящих в ЦРБИ, полученных по методу Нетер, независимы. Если выйти за пределы целых рациональных функций, то существует гипотеза, что независимых полиномов всего  $m$ . В интересном для физики случае целых рациональных функций число независимых полиномов тоже оказывается много меньше  $(m+1)[\mathcal{G}]!$ . Выделение минимального ЦРБИ из функций, полученных по методу Нетер, — сложная и громоздкая задача. Поэтому приведем описание метода построения минимального ЦРБИ в виде, удобном для приложений.

Для предлагаемого метода существенно, что группы  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  — разрешимые [87]. Изложению метода предпоследним пояснения терминологии.

Разрешимая группа по определению обладает тем свойством, что ее можно представить в виде вложенных друг в друга нормальных подгрупп:

$$\mathcal{G}(\tau_\eta) \supset \mathcal{G}_1 \supset \mathcal{G}_2 \supset \mathcal{G}_3 \supset \dots \supset \mathcal{G}_n = E. \quad (3.8)$$

Каждая  $\mathcal{G}_r$  есть нормальная подгруппа группы  $\mathcal{G}_{r-1}$ . Это означает, что если взять любой элемент  $g \in \mathcal{G}_{r-1}$  и рассмотреть группу элементов  $g\mathcal{G}_r g^{-1}$ , то окажется, что она в точности совпадает с  $\mathcal{G}_r$ . Для таких нормальных подгрупп можно в группе  $\mathcal{G}_{r-1}$  сопоставить другую подгруппу  $A_r$ , такую, что все элементы группы  $\mathcal{G}_{r-1}$  можно представить в виде  $a_l g_k$ , где  $a_l \in A_r$ ,  $g_k \in \mathcal{G}_r$ . По определению нормальной подгруппы набор  $\{a_l g_k a_l^{-1}\}$  составляет группу  $\mathcal{G}_r$ , следовательно, для получения  $\mathcal{G}_{r-1}$  можно взять и  $g_k a_l$ .

Группу  $A_r$  называют *фактор-группой* по нормальной подгруппе  $\mathcal{G}_r$ . Описанные свойства нормальной подгруппы и ее фактор-группы обозначают

$$\mathcal{G}_{r-1} = A_r \mathcal{G}_r = \mathcal{G}_r A_r, \quad \mathcal{G}_{r-1}/\mathcal{G}_r = A_r. \quad (3.9)$$

Для разрешимых групп ряд (3.8) можно записать так, что все  $A_r$  будут *абелевы*, т. е. все элементы группы  $A_r$  коммутируют друг с другом  $a_n a_m = a_m a_n$ .

Пример абелевой группы — это группа трансляций на основные периоды решетки. Элементы этой группы  $t = ha_1 + ka_2 + la_3$ ,  $h, k, l$  — целые числа. Ясно, что суммарная трансляция не зависит от того, в каком порядке производить трансляции вдоль  $a_1, a_2$  или

а<sub>3</sub>. Пример нетривиальной разрешимой точечной группы — группа  $D_{4h}$ . Ряд (3.8) для  $D_{4h}$  имеет вид

$$D_{4h} \supset D_4 \supset D_2 \supset C_2 \supset E, \quad (3.10)$$

причем все фактор-группы циклические, порядка 2 или 4:

$$A_1 = C_2; \quad A_2 = C_4; \quad A_3 = C_2(x); \quad A_4 = C_2(y).$$

Все группы  $L$  разрешимы. Это следует из теоремы Бернсайда [87]: группа, порядок которой представим в виде произведения степеней двух простых чисел, разрешима. Напомним, что группы  $L$  — группы различных матриц неприводимых представлений  $G$ , которые характеризуются звездами векторов  $k$ , занимающими выделенное по симметрии положение в обратной решетке. Порядок группы  $L$  есть произведение числа всех различных матриц, соответствующих поворотным элементам пространственной группы  $G$ , на число различных матриц, соответствующих трансляциям из  $G$ . Число различных матриц, соответствующих поворотным элементам  $G$ , не превосходит 48 и является делителем порядка кристаллического класса  $G$ , т. е. всегда представимо в виде  $2^p \times 3^q$ . Число различных матриц, соответствующих трансляциям, для представлений, удовлетворяющих условию Лифшица, не превосходит 32 и тоже представимо в виде  $2^p \times 3^q$ . Следовательно, группы  $L$  всегда разрешимы, их порядок можно записать в виде  $2^{p+a} \times 3^{q+b}$ , и он не превосходит 1536. Эта же теорема Бернсайда позволяет определять разрешимость других  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ . Приведем еще две интересные для нас теоремы, объясняющие, почему многие  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ , которые не удовлетворяют условиям теоремы Бернсайда, тем не менее оказываются разрешимыми.

1. Пространственная группа есть центральное расширение группы трансляций группой, изоморфной группе кристаллического класса [88].

2. Расширение разрешимой группы посредством разрешимой само разрешимо [89]. Группа трансляций разрешима, так как она абелева, а группа поворотных элементов разрешима, так как порядок ее представим в виде  $2^p \times 3^q$ .

Пусть построен ряд нормальных подгрупп (3.8), и пусть известен минимальный ЦРБИ относительно  $\mathcal{G}_k$ :

$$\tilde{J}_1(\eta_i); \quad \tilde{J}_2(\eta_i); \quad \tilde{J}_3(\eta_i); \dots; \quad \tilde{J}_l(\eta_i). \quad (3.11)$$

Поскольку  $A_k$  и  $\mathcal{G}_k$  коммутируют (следствие разрешимости  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$ ), то, построив из функций (3.11) минимальный ЦРБИ относительно  $A_k$ , получаем минимальный ЦРБИ, построенный на компонентах  $\eta$ , относительно  $\mathcal{G}_{k-1}$ . Следовательно, задача построения ЦРБИ свелась к задаче построения ЦРБИ из функций, которые разбиваются на преобразующиеся друг в друга циклы. Более того, например, для всех групп  $L$ , порядок которых представим в виде  $2^p \times 3^q$ , эти циклы состоят либо из двух, либо из трех функций.

Заметим, что в примере (3.10)  $|A_2|=4$ , однако представление  $A_2$ , базисом для которого служат функции, образующие ЦРБИ  $\mathcal{G}_2 \equiv \equiv C_4$ , имеет порядок 2. Этот факт проясняет, почему при описании групп  $\mathcal{G}$  в гл. 2 часто приводился не минимальный набор генераторов: имелось в виду, что циклы функций, образующих базис для представлений  $A_r$ , должны быть минимально возможными. Задача построения минимального ЦРБИ в этом случае легко решается, причем ответ может быть сформулирован в виде теорем [90].

1. Если  $|A_k|=2$ , то в наборе  $\{j_l(\eta_i)\}$  есть функции, которые инвариантны относительно  $A_k$ . Такие функции входят в ЦРБИ  $\mathcal{G}_{k-1}$ . Кроме этого, в наборе  $\{j_l(\eta_i)\}$  есть функции, меняющие знак под действием неединичного элемента  $a_2 \in A_k$ . Пусть это будет  $j_\alpha \dots j_\beta$ . Тогда в набор ЦРБИ  $\mathcal{G}_{k-1}$  входят

$$j_\alpha^2 \dots j_\beta^2; \quad j_\alpha j_{\alpha+1}; \quad j_\alpha j_{\alpha+2}; \dots; \quad j_{\beta-1} j_\beta. \quad (3.12)$$

Простые вычисления числа независимых инвариантов в каждой степени, начиная с минимальной, позволяют в этом случае легко отобрать минимальный ЦРБИ  $\mathcal{G}_{k-1}$ . Действительно, эти вычисления сводятся к решению систем линейных уравнений.

2. Если  $|A_k|=3$ , т. е.  $A_k$  изоморфна  $C_3$ , то набор  $\{j_l\}$  распадается на три в соответствии с тремя неприводимыми представлениями  $C_3$ . Те  $\{j_l\}$ , которые инвариантны относительно  $A_k$ , войдут в ЦРБИ  $\mathcal{G}_{k-1}$ . Рассмотрим те функции  $\{j_l''\}$  и  $\{j_r''\}$ , которые преобразуются по двум комплексно сопряженным представлениям  $A_k$ . Пусть этих функций две:  $u_1 = j_l''$  и  $v_1 = j_r''$ , тогда в набор ЦРБИ  $\mathcal{G}_{k-1}$  войдут три функции:

$$u_1^3, \quad v_1^3, \quad u_1 v_1. \quad (3.13)$$

Если этих функций четыре (сумма функций всегда четное число, так как они действительные, а соответствующие представления  $A_k$  — комплексно сопряженные), то набор ЦРБИ можно получить из (3.13) очевидным переобозначениям [58]:

$$u_1^3, \quad v_1^3, \quad u_1 v_1, \quad u_2^3, \quad v_2^3, \quad u_2 v_2, \quad u_2 v_1, \\ u_1^2 u_2, \quad u_1 u_2^2, \quad v_1^2 v_2, \quad v_1 v_2^2. \quad (3.14)$$

Действуя аналогично, можно получить ЦРБИ  $\mathcal{G}_{k-1}$  при любом числе пар  $u$  и  $v$ .

Таким образом, задача построения ЦРБИ  $\mathcal{G}_{k-1}$  свелась к построению ряда (3.8) и последовательным операциям, описанным в теоремах 1 и 2.

**3.1.3. Примеры.** 1. Поставим задачу доказать, что разложение (2.8) неравновесного потенциала, принятное в разд. 2. 1 для описания перехода в квадратной решетке, верно.

Как показано в разд. 2.1, ПП, описывающий переходы в квадратной решетке из группы  $G$  в группы  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$ , — двухкомпонентный, соответствующая группа  $L=B8\alpha$ . Явный вид матриц  $B8\alpha$ ,

соответствующих операциям в  $\varepsilon_m$ , приведен в табл. 5. Следовательно, задача состоит в том, чтобы доказать, что все члены ряда (2.8) можно представить в виде функции от полиномов, составляющих ЦРБИ  $B8\alpha$ . Для построения ЦРБИ необходимо построить нормальный ряд. Поскольку порядок  $[B8\alpha] = 2^3$ , то в качестве образующих  $B8\alpha$  можно взять три операции второго порядка, и, следовательно, все абелевы фактор-группы, соответствующие ряду нормальных вложений, можно выбрать в виде групп порядка 2, например:

$$A_1 = \{E, \sigma^x\}, \quad A_2 = \{E, \sigma^y\}, \quad A_3 = \{E, \sigma^{xy}\}. \quad (3.15)$$

Построение ЦРБИ в этом случае тривиально. Относительно  $A_1$  ЦРБИ, составленный из  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , содержит две функции:  $i_1 = \eta_1^2$ ;  $i_2 = \eta_2$ . Относительно  $A_2$  ЦРБИ, построенный на функциях  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , тоже состоит из двух функций:  $\eta_1^2$  и  $\eta_2^2$ . По неприводимым представлениям  $A_3$  преобразуются две линейные комбинации:  $\eta_1^2 + \eta_2^2$  (инвариантно относительно  $\sigma^{xy}$ ) и  $\eta_1^2 - \eta_2^2$  (знак меняется под действием  $\sigma^{xy}$ ). Следовательно, окончательно получаем, что в ЦРБИ  $B8\alpha$  входят две функции:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2; \quad I_2 = (\eta_1^2 - \eta_2^2)^2 = (\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 - 4\eta_1^2\eta_2^2. \quad (3.16)$$

Из (3.16) получаем, что разложение (2.8) правильно, если его можно записать в виде функции от  $\eta_1^2 + \eta_2^2$  и  $\eta_1^2\eta_2^2$  и если этот вид будет максимально общим, т. е. во второй степени есть один феноменологический параметр, в четвертой — два, в шестой — два, в восьмой — три и т. д. Разложение (2.8) удовлетворяет этим требованиям, следовательно, оно верно.

2. Построить ЦРБИ и перечислить аналитическим методом низкосимметричные фазы: а) для группы  $L = B6\alpha$ ; б) для группы  $L = B12\alpha$  (см. пример 2 в разд. 2.2).

а. Описание определяющих матриц  $B6\alpha$  приведено в разд. 2.2. (формула (2.25) и рис. 11, а). В соответствии с предложенным методом построения ЦРБИ запишем матрицы (2.25) в комплексном базисе:

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 + i\eta_2), \quad \xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 - i\eta_2). \quad (3.17)$$

В качестве образующих  $B6\alpha$ , удобных для аналитического метода, выберем

$$l_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad l_5 = l_2 l_4 = \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix}; \quad l_6 = l_2 l_3 \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

где  $\alpha = 2\pi/3$ . Ряд вложений (3.8) для  $B6\alpha$  имеет вид

$$B6\alpha \supset L_1 \supset L_2 \equiv E. \quad (3.19)$$

Здесь  $L_2 = \{l_1\}$  — группа, состоящая из одной-единственной матрицы  $L_1 = A_2 = \{l_1, l_5, l_6\}$ ;  $B6\alpha/L_1 = A_1 \equiv H_2 \equiv \{l_1, l_2\}$ . Согласно теореме 2 ЦРБИ  $A_2$  состоит из трех функций:

$$\xi_1^3, \xi_2^3, \xi_1 \xi_2. \quad (3.20)$$

Из набора функций (3.19) строим линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям  $A_1$ . Легко видеть, что  $\xi_1 \xi_2$  и  $\xi_1^3 + \xi_2^3$  не изменяются под действием  $l_2$ ; они входят в базис и zwar зачат в  $B6\alpha$ . Функция  $\xi_1^3 - \xi_2^3$  под действием  $l_2$  меняет знак, т. е. с гласи време 1 в ЦРБИ  $B6\alpha$  может войти функция  $(\xi_1^3 - \xi_2^3)^2$ . Однако легко видеть, что  $(\xi_1^3 - \xi_2^3)^2 = (\xi_1^3 + \xi_2^3)^2 - 4(\xi_1 \xi_2)^3$ , т. е. в минимальный базис инвариантов эта функция не входит. По построению видно, что полученный базис инвариантов полный и состоит из двух функций:  $J_1 = \xi_1 \xi_2$  и  $J_2 = \xi_1^3 - \xi_2^3$ . Если перейти к действительному базису  $\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 + \xi_2)$  и  $\eta_2 = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\xi_1 - \xi_2)$ , то

$$J_1 = \frac{1}{2}(\eta_1^2 + \eta_2^2), \quad J_2 = \frac{1+i}{2\sqrt{2}}(\eta_1^3 + 3\eta_1^2\eta_2 + 3\eta_1\eta_2^2 + \eta_2^3). \quad (3.21)$$

В соответствии с (3.4) введем сферическую систему координат  $\eta_1 = \eta \cos \varphi$ ,  $\eta_2 = \eta \sin \varphi$ . (3.22)

Тогда с точностью до несущественного постоянного множителя

$$J_1 = \eta^2, \quad J_2 = \eta^3 \cos 3\varphi. \quad (3.23)$$

Следовательно, если  $L = B6\alpha$ , то

$$\tilde{F}(\eta_1, \eta_2) \equiv \psi(\eta, \varphi) \equiv F(J_1, J_2). \quad (3.24)$$

Этот факт показывает, что вид разложений (1.94), (1.105), полученный при изучении модели Мезопа—Маттиса с квадрупольным взаимодействием, не случаен. Члены ряда любой степени представимы в виде полиномов от  $J_1$  и  $J_2$ . Уравнения состояния для определения III приобретают вид

$$\partial\psi/\partial\eta = 2\eta F_{,1} + 3\eta^2 \cos 3\varphi F_{,2} = 0, \quad (3.25)$$

$$\partial\psi/\partial\varphi = -3\eta^3 \sin 3\varphi F_{,2} = 0.$$

Здесь  $F_{,k} \equiv \partial F / \partial J_k$ . Классификацию решений по симметрии позволяет провести второе из уравнений (3.25). Его четыре решения:

1.  $\eta = 0$ ,
2.  $\sin 3\varphi = 0, \quad \cos 3\varphi = 1$ . (3.26)
3.  $2F_{,1}^{(+)} + 3\eta F_{,2}^{(+)} = 0$ ,
4.  $\sin 3\varphi = 0, \quad \cos 3\varphi = -1$ ,
5.  $2F_{,1}^{(-)} - 3\eta F_{,2}^{(-)} = 0$ ,
6.  $F_{,1} = 0, \quad F_{,2} = 0$

соответствуют разным по симметрии положениям точек на рис. 11. Здесь  $F_{,i}^{\pm}$  обозначают  $F_{,i} [\cos 3\varphi = \pm 1]$ . Точка  $\eta = 0$  (решение 1) соответствует высокосимметричной фазе. Решения 2 и 3 ( $\sin 3\varphi = 0$ ) соответствуют точкам, расположенным на плоскостях отражения. Это однопараметрические решения (3.25), так как в соответствии

с (3.6)  $\partial J_2 / \partial \varphi = 0$ . Уравнение состояния в однопараметрической фазе одно, и оно определяет значение  $\eta$ . Все термодинамические аномалии в однопараметрических фазах определяются зависимостью  $\eta$  от коэффициентов  $F$  и тем самым от внешних условий  $\theta$ ,  $p$ ,  $x$ . Наличие двух разных уравнений состояния, когда изображающая точка в  $\varepsilon_2$  лежит в плоскости  $\sigma'$  по разные стороны от точки  $\eta=0$ , отражает тот факт, что это разные антиизоструктурные фазы, хотя симметрия у них одна и та же. Двухпараметрическая фаза (решение 4 из (3.26)) изображается точкой общего положения в  $\varepsilon_2$ .

б. Определение элементов  $B12\alpha$  дано в разд. 2.2 и на рис. 11, б. Для  $L=B12\alpha$  ряд вложений (3.8) можно построить двумя способами, так как  $B12\alpha$  содержит нормальную подгруппу второго порядка  $A_1=\{l_1, l_8\}$ , определяющий элемент которой — инверсия в  $\varepsilon_2$  — коммутирует со всеми элементами  $B12\alpha$ . Учитывая, что задача построения ЦРБИ  $B6\alpha$  решена, запишем ряд вложений в виде

$$B12\alpha \supset B6\alpha \supset L_1 \supset L_2 \supset L_3 \equiv E, \quad (3.27)$$

причем  $B12\alpha/B6\alpha = A_1$ , а остальная часть ряда вложений совпадает с (3.19). Минимальный ЦРБИ  $B6\alpha$  содержит две функции, которые в комплексном базисе имеют вид

$$J_1 = \xi_1 \xi_2, \quad J_2 = \xi_1^3 + \xi_2^3.$$

Под действием  $l_8$   $J_2$  меняет знак. Следовательно, ЦРБИ  $B12\alpha$  состоит из двух функций:  $j_1 = \xi_1 \xi_2$ ,  $j_2 = \xi_1^6 + \xi_2^6$ . Легко видеть, что в сферической системе координат эти функции можно записать в виде, подобном (3.23):

$$j_1 = \eta^3, \quad j_2 = \eta^6 \cos 6\varphi. \quad (3.28)$$

Уравнения состояния для  $L=B12\alpha$ :

$$\begin{aligned} \partial\psi/\partial\eta &= 2\eta F_{,1} + 6\eta^5 \cos 6\varphi F_{,2} = 0, \\ \partial\psi/\partial\varphi &= -6\eta^6 \sin 6\varphi F_{,2} = 0, \end{aligned} \quad (3.29)$$

и классификация решений (3.29) по симметрии аналогична (3.25), (3.26):

1.  $\eta = 0$ ,
2.  $\sin 6\varphi = 0$  ( $\sin 3\varphi = 0$ ),  $\cos 6\varphi = +1$ ,  
 $2F_{,1}^{(+)} + 6\eta^4 F_{,2}^{(+)} = 0$ ,
3.  $\cos 3\varphi = 0$ ,  
 $2F_{,1}^{(-)} - 6\eta^4 F_{,2}^{(-)} = 0$ ,
4.  $F_{,1} = 0$ ,  $F_{,2} = 0$ .

В отличие от  $B6\alpha$  для  $B12\alpha$  однопараметрические решения 2 и 3, как видно из рис. 11, б, соответствуют точкам  $\varepsilon_2$ , расположенным в плоскостях отражения, принадлежащих к разным классам сопря-

жевных элементов  $B12\alpha$ , и, следовательно, могут относиться к разным пространственным группам низкосимметричных фаз (см. формулу (2.23) и разд. 2.7).

3. Определим аналитическим методом симметрию решений уравнений состояния: а) для  $L = C24\alpha$ ; б)  $L = C48\alpha$ ; в)  $L = C24\beta$ . Описание этих групп приведено в табл. 8.

а. Ряд (3.8) для  $L = C24\alpha$  можно записать в виде

$$C24\alpha \supset L_1 \supset L_2 \supset L_3 \supset L_4 \equiv E, \quad (3.31)$$

где

$$\begin{aligned} L_3 \equiv A_4 &= \{l_1, l_2\}, \quad A_3 \equiv L_2/L_3 = \{l_1, l_3\}, \\ A_2 &= L_1/L_2 = \{l_1, l_5, l_9 \equiv l_5^2\}, \quad A_1 = C24\alpha/L_1 = \{l_1, l_{11}\}. \end{aligned}$$

Построение ЦРБИ  $L_3$  и  $L_2$  проводим по теореме 1. Получаем, что ЦРБИ  $L_2$  содержит четыре привида:

$$j_1 = \eta_1^2, \quad j_2 = \eta_2^2, \quad j_3 = \eta_3^2, \quad j_4 = \eta_1 \eta_2 \eta_3. \quad (3.32)$$

Относительно  $A_2$  остаются инвариантными следующие линейные комбинации (3.32):

$$j'_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 = j_1, \quad j'_4 = \eta_1 \eta_2 \eta_3 = j_2.$$

Две другие линейные комбинации функций (3.32),  $j''_2 = \eta_3^2 + e^{-i\omega} \eta_2^2 + e^{i\omega} \eta_3^2$  и  $j''_3 = \eta_1^2 + e^{i\omega} \eta_2^2 + e^{-i\omega} \eta_3^2$ , преобразуются по комплексно сопряженным представлениям  $A_2$ . Следовательно, в ЦРБИ  $L_1$  могут войти, кроме  $j_1$  и  $j_2$ , еще три функции:

$$j''_2 j''_3 = (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) - (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_3^2 \eta_1^2), \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} j''_2^3 + j''_3^3 &= \eta_1^6 + \eta_2^6 + \eta_3^6 + 6\eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2 - \frac{3}{2} [\eta_1^2 (\eta_2^4 + \eta_3^4) + \\ &+ \eta_2^2 (\eta_3^4 + \eta_1^4) + \eta_3^2 (\eta_1^4 + \eta_2^4)], \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$j''_2^3 - j''_3^3 = \frac{3\sqrt{3}}{2} [\eta_1^2 (\eta_2^4 - \eta_3^4) + \eta_2^2 (\eta_3^4 - \eta_1^4) + \eta_3^2 (\eta_1^4 - \eta_2^4)]. \quad (3.35)$$

Если учесть наличие в ЦРБИ  $L_1$  функции  $j_1$ , то вместо (3.33) можно брать любое из двух взятых в скобки слагаемых. Пусть в ЦРБИ  $L_1$  входит

$$j_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4. \quad (3.36)$$

Тогда легко найти линейные комбинации  $j_1^3$ ,  $j_2^2$  и  $j_1 j_3$ , которые позволяют из минимального ЦРБИ  $L_1$  исключить (3.34) и показать, что  $j_4 \sim (j''_2^3 - j''_3^3)$  — независимая функция и поэтому входит в минимальный ЦРБИ  $L_1$ .

Если учесть, что  $l_{11} j_4 = -j_4$ , то из теоремы 1 следует, что в ЦРБИ  $C24\alpha$  может входить  $j_4^2$ . Однако из того, что  $j''_2^3 + j''_3^3$  зависимая функция в ЦРБИ  $L_1$  следует, что  $j_4^2$  не входит в минимальный ЦРБИ  $C24\alpha$ . Итак, ЦРБИ  $C24\alpha$  состоит из трех функций:

$$j_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad j_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3, \quad j_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4. \quad (3.37)$$

После перехода в сферическую систему координат

$$\eta_1 = \eta \sin \gamma_1 \cos \gamma_2, \quad \eta_2 = \eta \sin \gamma_1 \sin \gamma_2, \quad \eta_3 = \eta \cos \gamma_1 \quad (3.38)$$

базисные инварианты принимают вид

$$\begin{aligned} j_1 &= \eta^2, \quad j_2 = \frac{1}{2} \eta^3 \sin^2 \gamma_1 \cos \gamma_1 \sin 2\gamma_2, \\ j_3 &= \eta^4 [\sin^4 \gamma_1 (\cos^4 \gamma_2 + \sin^4 \gamma_2) + \cos^4 \gamma_1]. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Из (3.39) получаем уравнения состояния

$$\begin{aligned} 2\eta F_{,1} + \frac{\partial j_2}{\partial \eta} F_{,2} + \frac{\partial j_3}{\partial \eta} F_{,3} &= 0, \\ \eta^3 \sin \gamma_1 \left[ \frac{1}{2} F_{,2} (2 \cos^2 \gamma_1 - \sin^2 \gamma_1) \sin 2\gamma_2 + \right. \\ \left. + 4\eta F_{,3} [\sin^2 \gamma_1 (\cos^4 \gamma_2 + \sin^4 \gamma_2) - \cos^2 \gamma_1] \cos \gamma_1 \right] &= 0, \\ \eta^3 \sin^2 \gamma_1 \cos 2\gamma_2 \left[ \frac{1}{2} F_{,2} \cos \gamma_1 - 2\eta F_{,3} \sin^2 \gamma_1 \sin 2\gamma_2 \right] &= 0. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Классификацию решений (3.40) по симметрии начнем с обсуждения в соответствии с табл. 9 однопараметрической фазы:

$$1. \sin \gamma_1 = 0, \quad F_{,1} + 2\eta^2 F_{,3} = 0. \quad (3.41)$$

Этому решению (3.40) отвечают два значения  $\cos \gamma_1 = \pm 1$ . Однако легко видеть, что оба значения  $\cos \gamma_1$  описывают два домена одной фазы. Действительно, при переходе в фазу, характеризуемую (3.41), теряется элемент  $G$ , соответствующий  $l_2$  или  $l_3$  группы  $C24\alpha$ . Этот элемент переводит домен с  $\cos \gamma_1 = +1$  в домен с  $\cos \gamma_1 = -1$ .

$$2. \cos 2\gamma_2 = 0, \quad 2 \cos^2 \gamma_1 - \sin^2 \gamma_1 = 0, \quad (3.42)$$

$$2F_{,1} \pm \eta \frac{1}{\sqrt{3}} F_{,2}^{(\pm)} + \frac{4}{3} \eta^2 F_{,3}^{(\pm)} = 0.$$

В фазах с этой симметрией  $\sin 2\gamma_2 = \pm 1$ ,  $\cos \gamma_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$ ,  $\sin \gamma_1 = \pm \sqrt{\frac{2}{3}}$ . Существует всего две антиизоструктурные фазы с симметрией (3.42), остальные решения для  $\sin \gamma_1$ ,  $\cos \gamma_1$ ,  $\sin 2\gamma_2$  соответствуют доменам этих фаз. В соответствии с симметрийными результатами получаем, что всего возможно по четыре домена в каждой из антиизоструктурных фаз.

$$3. \cos 2\gamma_2 = 0,$$

$$\pm F_{,2}^{(\pm)} - 4\eta \cos \gamma_1 F_{,3}^{(\pm)} = 0, \quad (3.43)$$

$$F_{,1}^{(\pm)} + \frac{1}{2} \eta^2 (\cos^2 \gamma_1 + 1) F_{,3}^{(\pm)} = 0.$$

Такой симметрии тоже соответствуют две антиизоструктурные фазы  $\sin 2\gamma_2 = \pm 1$ . Антиизоструктурность связана с тем, что в группе  $C24\alpha$  нет элемента, переводящего  $(\eta_1, \eta_1, \eta_2)$  в  $(\eta_1, \eta_1, -\eta_2)$ .

В частности, это показывает, что упомянутые в разд. 2.4 сплавы Cu<sub>2</sub>AuPd и CuAu<sub>2</sub>Pd действительно представляют собой антиизоструктурные фазы.

Уравнения состояния, соответствующие фазе самой низкой симметрии, имеют вид

$$4. F_{,1} = 0, \quad F_{,2} = 0, \quad F_{,3} = 0. \quad (3.44)$$

б. Группу  $L = C48\alpha$  можно представить в виде прямого произведения групп:

$$C48\alpha = C24\alpha \times \{l_1, l_{25}\}. \quad (3.45)$$

Под действием  $l_{25}$  меняет знак только один из инвариантов (3.37). Следовательно, ЦРБИ  $C48\alpha$  имеют вид

$$j_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad j_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4, \quad j_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2. \quad (3.46)$$

В сферической системе координат (3.38) уравнения состояния, соответствующие (3.46), имеют вид

$$\begin{aligned} 2\eta F_{,1} + 4\eta^3 [\sin^4 \gamma_1 (\cos^4 \gamma_2 + \sin^4 \gamma_2) + \cos^4 \gamma_1] F_{,2} + \\ + \frac{3}{2} \eta^5 \sin^4 \gamma_1 \cos^2 \gamma_1 \sin^2 2\gamma_2 F_{,3} = 0, \\ \eta^4 \sin^4 \gamma_1 \sin 4\gamma_2 \left( -F_{,2} + \frac{1}{2} \eta^3 \cos^2 \gamma_1 F_{,3} \right) = 0, \\ \eta^4 \sin 2\gamma_1 \left\{ - (2 \cos 2\gamma_1 + \sin^2 \gamma_1 \sin^2 2\gamma_2) F_{,2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \eta^2 \sin 2\gamma_2 \left( \frac{1}{2} \sin^2 2\gamma_1 - \sin^4 \gamma_1 \right) F_{,3} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Из (3.46) и (3.47) видно, что ни одна из низкосимметричных фаз, которые фактически уже перечислены геометрическим методом в табл. 9, не имеет антиизоструктурных. Аналитически это связано с тем, что все функции (3.46) положительно определенные. Приведем уравнения состояния каждой из фаз в декартовых координатах:

$$\begin{aligned} 1. \eta_2 = \eta_3 = 0, \quad F_{,1} + 2\eta_1^2 F_{,2} = 0; \\ 2. \eta_1 = \eta_2 = \eta_3, \quad F_{,1} + 2\eta_1^2 F_{,2} + \eta_1^4 F_{,3} = 0; \\ 3. \eta_3 = 0, \quad \eta_1 = \eta_2, \quad F_{,1} + 2\eta_1^2 F_{,2} = 0; \\ 4. \eta_1 = \eta_2; \eta_3, \quad 2F_{,2} - \eta_1^2 F_{,3} = 0, \quad F_{,1} + \eta_1^2 (\eta_1^2 + \eta_3^2) F_{,3} = 0; \\ 5. F_{,1} = 0, \quad F_{,2} = 0, \quad \eta_3 = 0; \\ 6. F_{,1} = 0, \quad F_{,2} = 0, \quad F_{,3} = 0; \end{aligned} \quad (3.48)$$

в. Для  $L = C24\beta$  ряд вложений имеет вид

$$C24\beta \supset L_1 \supset L_2 \supset L_3 \supset L_4 \equiv E. \quad (3.49)$$

Здесь  $L_4, A_4, L_3, A_3, L_2, A_2$  полностью совпадают с  $L_4, A_4, L_3, A_3, L_2, A_2$  группы  $C24\alpha$ . Поэтому построение ЦРБИ  $C24\beta$  можно начинать с построения ЦРБИ  $A_1 \equiv \{l_1, l_{18}\}$  на функциях

$$j_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad j_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3, \quad j_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4,$$

$$j_4 = \eta_1^2 (\eta_2^4 - \eta_3^4) + \eta_2^2 (\eta_3^4 - \eta_1^4) + \eta_3^2 (\eta_1^4 - \eta_2^4).$$

Поскольку операция  $l_{18}$  меняет знак у  $j_2$  и  $j_4$ , то согласно теореме 1 в ЦРБИ  $C24\beta$  могут входить  $j_2^2$ ,  $j_4^2$  и  $j_2 \cdot j_4$ . Учитывая результаты построения ЦРБИ  $C24\alpha$ , получаем, что  $j_4^2$  — зависимая функция. Окончательный ЦРБИ относительно  $L_1$  состоит из четырех функций:

$$j_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad j_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4,$$

$$j_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2, \quad j_4 = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \cdot j_4,$$

которые в сферических координатах (3.38) можно записать в виде

$$\begin{aligned} j_1 &= \eta^2, \quad j_2 = \eta^4 \left[ 1 - \frac{1}{2} (\sin^4 \gamma_1 \sin^2 2\gamma_2 + \sin^2 2\gamma_1) \right], \\ j_3 &= \frac{1}{4} \eta^6 \sin^4 \gamma_1 \cos^2 \gamma_1 \sin^2 2\gamma_2, \\ j_4 &= \frac{1}{4} \eta^9 \cos \gamma_1 \sin^4 \gamma_1 \sin^4 \gamma_2 \left( \frac{1}{4} \sin^4 \gamma_1 \sin^2 2\gamma_2 - \cos^2 \gamma_1 \cos 2\gamma_1 \right). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Не будем приводить громоздких уравнений состояния, соответствующих (3.50). Отметим только интересный результат: низкосимметричные фазы, соответствующие  $C24\beta$  (кроме самой низкосимметричной), не могут иметь антиизоструктурных, несмотря на то, что в ЦРБИ входит знакопеременный инвариант.

4. Рассмотрим важный для приложений частный случай. Определим в обменном приближении зависимость неравновесного потенциала магнитоупорядоченного кристалла от плотности распределения магнитного момента внутри примитивной ячейки кристалла. Для простоты предположим, что магнитная спиновая плотность локализована в центре расположения ионов переходных элементов, входящих в структуру, и определяется только средним значением спина иона  $S_a$   $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_a \mu_B S_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$ , где

$\mu_B$  — магнетон Бора. Пусть кристалл имеет структуру перовскита (см. п. 2.5.2) и магнитные ионы расположены в правильной системе точек (*c*) группы  $O_h^1$ . К такого типа магнитоупорядоченным кристаллам принадлежит ряд нитридов и карбидов типа  $\text{Fe}_3\text{NiN}$ ,  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$ ,  $\text{Mn}_3\text{GaN}$ ,  $\text{Mn}_3\text{AlC}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  и т. д. Будем интересоваться теми магнитными переходами, которые происходят без мультиплексии примитивной ячейки. Тогда неравновесный потенциал можно записать как функцию трех естественных координат  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  или трех симметричных координат, называемых спиновыми плотностями: одной ферромагнитной,  $\mathbf{M} = (S_1 + S_2 + S_3)$ , и двух антиферромагнитных:

$$E_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2S_3 - S_1 - S_2), \quad E_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_1 - S_2).$$

в обменном приближении магнитная структура не взаимодействует с кристаллохимической, и неравновесный потенциал остается инвариантным при всех вращениях в спиновом пространстве и всех операциях из пространственной группы кристалла, которые не только переставляют магнитные ионы, принадлежащие к одной системе правильных точек структуры, но и действуют на векторы магнитных моментов (пропорциональные среднему спину). Группа  $L$  в данном примере бесконечная, так как содержит подгруппу вращений в спиновом пространстве, поэтому построить конечный ряд вложений вида (3.8) нельзя. Однако самим методом построения ЦРБИ легко воспользоваться, если построить конечный ряд вложений типа (3.8), но в качестве минимальной группы этого ряда взять группу вращений в спиновом пространстве. Для группы вращений в спиновом пространстве набор двенадцати компонент спинов трех атомов образует базис для трех векторных представлений, и, следовательно, минимальный ЦРБИ состоит из шести функций [58]

$$S_1^2, S_2^2, S_3^2, S_1S_2, S_1S_3, S_2S_3. \quad (3.51)$$

Набор инвариантов (3.51) образует базис для абелевой группы, которая соответствует подгруппе второго порядка ( $E, C_2^z$ ) точечной (так как переход с  $k=0$ ) группы  $O_h$  в обычном пространстве. Поэтому дальнейшее построение полностью аналогично разобранным выше примерам, и в обменном приближении базисные инварианты имеют вид

$$\begin{aligned} & S_1^2 + S_2^2 + S_3^2; \quad S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3; \quad S_1^2S_2^2 + S_1^2S_3^2 + S_2^2S_3^2; \\ & (S_2S_3)(S_1S_3) + (S_2S_3)(S_1S_2) + (S_1S_3)(S_1S_2); \quad S_1^2S_2^2S_3^2; \\ & S_1^2(S_2S_3) + S_2^2(S_1S_3) + S_3^2(S_1S_2); \quad (S_1S_2)(S_1S_3)(S_2S_3); \\ & S_1^2S_2^2(S_1S_2) + S_1^2S_3^2(S_1S_3) + S_2^2S_3^2(S_2S_3); \\ & S_1^2(S_1S_3)(S_1S_2) + S_2^2(S_2S_3)(S_1S_2) + S_3^2(S_2S_3)(S_1S_3). \end{aligned} \quad (3.52)$$

Приведенный базис полностью описывает симметрию флюктуационного потенциала, если магнитный ПП соответствует переходу без мультиплексии ячейки, и, следовательно, позволяет найти все магнитные структуры в обменном приближении стандартными методами термодинамической теории.

Сделаем только два замечания. Разобранную в гл. 1 модель Мезона—Маттиса можно рассматривать как модель магнитного перехода в кристаллах с сильной анизотропией. Условие постоянства величины отклонения иона в разных направлениях от центра соответствует тому, что величина спина атома определяется сильным внутриатомным взаимодействием и почти не зависит от изменений в структуре, происходящих при фазовых переходах (хотя кристаллическое поле на переходном ионе, конечно, может сильно изменить одноэлектронные состояния иона и, следовательно, определяет значение спина). В п. 1.5.1, 1.5.2 было пока-

зано, что в зависимости от того, дипольные взаимодействия или квадрупольные, два состояния с противоположно направленным спином следует считать разными состояниями системы или одним состоянием. Реальные взаимодействия, как видно из (3.52), более сложные, и в тех случаях, когда есть несколько магнитных атомов в примитивной ячейке кристалла или переход происходит с мультиплекцией ячейки, возможны магнитные конфигурации, когда между некоторыми спинами взаимодействия только квадрупольные. Тогда среднее значение спина такого атома в упорядоченном состоянии равно нулю, хотя сам спин, конечно, нулю не равен и определяется внутриатомным обменом. В общем случае, как и при переходах упорядочения, правильная система точек, в которой локализован магнитный момент в низкосимметричной фазе, расслаивается и средние значения спинов в низкосимметричной фазе могут сильно отличаться даже в обменном приближении (ср. [91, 92]).

### 3.2. Фазовые переходы в легированной двуокиси ванадия

**3.2.1. Постановка задачи.** В разд. 2.3 было установлено, что если все фазы в легированной двуокиси ванадия описываются одним ПП, то из трансляционной симметрии низкосимметричной фазы следует, что этот ПП четырехкомпонентный (один из двух возможных), причем возможно всего девять разных симметрий низкосимметричных фаз. Соответствующая группа  $L$  в обоих возможных случаях  $D32\bar{d}$ . При определении физической реализации ПП в п. 2.6.4 было установлено, что если ПП реализуется в виде упорядочения электронной плотности на атомах ванадия, то наблюдаемое смещение ионов [73] не может быть пропорционально ПП. Верно и обратное: если ПП реализуется в виде смещений ионов из положения равновесия в высокосимметричной фазе, то расслоение ионов ванадия по правильным системам точек низкосимметричной фазы не может быть пропорциональным ПП. Возникают следующие вопросы. Во-первых, какие из низкосимметричных фаз, возможных в  $VO_2$  (в рамках принятого в разд. 2.3 предположения об одном ПП), могут существовать в антиизоструктурных вариантах? Геометрическое решение этого вопроса хотя и возможно, но громоздко и поэтому не обсуждалось. Как видно из примеров, этот вопрос тривиально решается, если известен целый рациональный базис инвариантов, составленный из компонент ПП. Во-вторых, каковы условия существования той или иной низкосимметричной фазы на фазовой диаграмме?

**3.2.2. Построение целого рационального базиса инвариантов из компонент параметра порядка.** Группу  $L=D32\bar{d}$  можно записать в виде пяти генераторов, в качестве которых можно взять элементы второго порядка. Выберем эти генераторы так, чтобы абелевы группы второго порядка, которые определяются этими генераторами, образовывали ряд фактор-групп для последовательного

ряда вложений нормальных подгрупп (3.8). Запишем выбранные генераторы именно в такой последовательности (обозначения см. в разд. 2.3):

$$\begin{pmatrix} I & \\ & -I \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -I & \\ & I \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -q & \\ & q \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E & \\ & S \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} I & \\ & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.53)$$

Заметим, что четвертый генератор имеет порядок четыре. Однако если записать соответствующую операцию на функциях, инвариантных относительно первых трех генераторов, то квадрат этой операции равен тождественному преобразованию. Целый рациональный базис инвариантов относительно группы преобразований, определенный первым генератором и построенный из компонент  $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$ , состоит из пяти функций:  $\eta_1, \eta_2, \eta_3^2, \eta_4^2, \eta_3 \cdot \eta_4$ . Базисные инварианты относительно группы, определяемой вторым генератором, построенные на пяти перечисленных выше инвариантах

относительно операции  $\begin{pmatrix} I & \\ & -I \end{pmatrix}$ , имеют вид  $\eta_1^2, \eta_2^2, \eta_3^2, \eta_4^2, \eta_1 \eta_2, \eta_3 \eta_4$ .

Следующим шагом получаем базис из пяти функций:

$$\eta_1^2, \eta_2^2, \eta_3^2, \eta_4^2, \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4. \quad (3.54)$$

Из этих функций можно составить линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы четвертого порядка, определяемой четвертым генератором. Среди линейных комбинаций (3.54) есть  $\eta_1^2 + \eta_2^2$  и  $\eta_3^2 + \eta_4^2$ , которые остаются инвариантными под действием генератора, и функции  $\eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4, \eta_1^2 - \eta_2^2, \eta_3^2 - \eta_4^2$ , которые меняют знак. Следовательно, целый рациональный базис на предпоследнем шаге состоит из двух перечисленных инвариантных функций и пяти функций, полученных как попарные произведения функций, меняющих знак:

$$\begin{aligned} \eta_1^2 \eta_2^2; & \quad \eta_3^2 \eta_4^2; \quad \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 (\eta_1^2 - \eta_2^2); \\ (\eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 (\eta_3^2 - \eta_4^2); & \quad \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_4^2). \end{aligned} \quad (3.55)$$

При записи (3.55) было учтено, что в базисе можно оставлять только независимые инварианты. После исключения зависимых инвариантов получаем базис из семи однородных полиномов:

$$\begin{aligned} J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2; \quad J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2; \\ J_3 &= \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_4^2; \quad J_4 = \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2; \\ J_5 &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 (\eta_1^2 - \eta_2^2 + \eta_3^2 - \eta_4^2); \\ J_6 &= \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4^2; \\ J_7 &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 (\eta_1^2 \eta_3^2 - \eta_2^2 \eta_4^2). \end{aligned} \quad (3.56)$$

**3.2.3. Условия устойчивости низкосимметричных фаз.** Полученный базис инвариантов позволяет получать результаты п. 2.3.3 чисто аналитически, в частности можно получить и результаты, собранные в табл. 13. Однако аналитический метод дает возможность получить несколько более полную информацию о фазах. Рассмотрим каждую из фаз последовательно.

1. В фазе, симметрия которой описывается пространственной группой  $C_{2h}^5$  (2) и направлением  $(\eta \eta 00)$  в пространстве  $\varepsilon_4$ , величина ПП определяется уравнением:

$$2\eta_1[F_{,1} + \eta_1^2 F_{,2}] = 0, \quad (3.57)$$

производные  $F_{,i}$  являются функциями всего двух аргументов,  $J_1 = 2\eta_1^2$  и  $J_2 = \eta_1^4$ , остальные аргументы (полиномы, входящие в состав ЦРБИ) в фазе с такой симметрией тождественно равны нулю. Как отмечалось выше, соотношения между вторыми производными, которые следуют из соображений симметрии, можно получить и на чисто геометрическом этапе теории. Так, сам факт, что направление  $(\eta \eta 00)$  в  $\varepsilon_4$  инвариантно относительно  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_{17}$  и  $l_{18}$ , из табл. 12 определяет следующие равенства:

$$\partial^2 \tilde{F} / \partial \eta_1^2 = \partial^2 \tilde{F} / \partial \eta_2^2, \quad \partial^2 \tilde{F} / \partial \eta_3^2 = \partial^2 \tilde{F} / \partial \eta_4^2. \quad (3.58)$$

Аналитический метод позволяет уточнить, что для устойчивости этой фазы необходимо, чтобы

- 1)  $F_{,11} + 2\eta_1^2 F_{,12} + \eta_1^4 F_{,22} + \frac{1}{2} F_{,2} \geq 0,$  (3.59)
- 2)  $F_{,2} < 0 \quad (\equiv F_{,1} > 0),$
- 3)  $-F_{,2} + F_{,3} + F_{,4} + \eta^2 F_{,6} \geq 0.$

Первое из неравенств эквивалентно условию  $\eta^2 \geq 0$ , так как знак равенства в этом соотношении соответствует дискриминантной кривой уравнения состояния. То, что аналитический метод позволяет автоматически выделить дискриминантную кривую уравнения состояния, сильно облегчает получение некоторых точных соотношений в феноменологических моделях, разбираемых в следующих главах. Поэтому при описании других фаз условие устойчивости, которое при знаке равенства переходит в дискриминантную кривую уравнения состояния, всегда будем приводить под номером 1. Второе условие записано в двух видах, эквивалентность которых следует из уравнения состояния (3.57). Не приведенное в (3.59) условие устойчивости, которое следует из критерия Сильвестра, как легко видеть, является необходимым следствием (3.59).

2. Свойства фазы с симметрией  $C_{2h}^3$ , которой соответствует направление  $(\eta 000)$  в  $\varepsilon_4$ , определяются зависимостью неравновесного потенциала всего от одного аргумента  $J_1 = \eta_1^2$ . Уравнение состояния в этом случае

$$2\eta_1 F_{,1} = 0. \quad (3.60)$$

Условия устойчивости фазы  $(\eta 000)$  тоже имеют компактный вид:

$$1) F_{,11} \geq 0, \quad 2) F_{,2} \geq 0, \quad 3) F_{,3} \geq 0, \quad 4) F_{,4} \geq 0. \quad (3.61)$$

Из записи (3.61) видно, что формально второе условие устойчивости фазы  $C_{2h}^3$  (2) противоположно условию устойчивости фазы  $C_{2h}^5$  (2). Этому не следует придавать слишком большое зна-

чение на данном этапе исследования условий устойчивости. Но, как будет ясно из обсуждения некоторых простых феноменологических моделей, факт противоположности некоторых условий устойчивости может говорить об обязательном соседстве фаз на фазовой диаграмме.

3. Для фазы с симметрией  $C_i^1$  (2), которой соответствует в  $\varepsilon_4$  двумерная плоскость  $(\eta_1 \eta_2 00)$ , включающая в себя направления  $(\eta 000)$ ,  $(\eta \eta 00)$ , уравнений состояния два:

$$F_{,1} = 0; \quad F_{,2} = 0. \quad (3.62)$$

Эти уравнения, которые зависят от двух аргументов,  $J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$  и  $J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2$ , можно формально рассматривать как предельное значение вторых условий устойчивости фаз  $(\eta 000)$  и  $(\eta \eta 00)$  и уравнений состояния фаз  $C_{2h}^3$  (2) и  $C_{2h}^5$  (2) на этой линии. Такое совпадение говорит о том, что фаза  $C_i^1$  (2) может лежать между фазами  $C_{2h}^3$  (2) и  $C_{2h}^5$  (2) на фазовой диаграмме и граница между этими фазами может быть линией перехода второго рода, но не более. Условие устойчивости фазы  $C_i^1$  (2)

$$\Delta = (\eta_1^2 - \eta_2^2)(F_{,11}F_{,22} - F_{,12}^2) \geq 0 \quad (3.63)$$

в пределе дает дискриминантную кривую этой фазы. Два другие условия устойчивости, также простые, но более громоздкие, не приводятся, так как определяют возможную границу фазы  $C_i^1$  с  $C_{2h}^3$  (4) и неинтересны с точки зрения экспериментально наблюдаемых диаграмм (см. рис. 13).

4. Тетрагональная низкосимметричная фаза, как следует из симметрийного анализа, единственная. Она обладает симметрией  $C_{4h}^6$  (4) и не имеет антиизоструктурных. Действительно, неравновесный потенциал в этой фазе и все его производные зависят только от двух положительно определенных аргументов: первого и четвертого:  $J_1 = 2\eta^2$ ,  $J_4 = \eta^4$ . Приведем для полноты уравнение состояния и условия устойчивости фазы  $C_{4h}^6$  (4):

$$F_{,1} + \eta^2 F_{,4} = 0; \quad (3.64)$$

- 1)  $F_{,11} + 2\eta^2 F_{,14} + \eta^4 F_{,44} + \frac{1}{2} F_{,4} \geq 0,$
- 2)  $F_{,4} \leq 0 \ (\equiv F_{,1} \geq 0),$
- 3)  $-F_{,4} + F_{,2} + F_{,3} + \eta^2 F_{,6} \geq 0.$

На данном этапе рассмотрения свойств  $\text{VO}_2$  для нас существенно только то, что предположение об описании всех фаз одним ПП приводит к изоструктурности тетрагональных фаз, наблюдаемых при легировании хромом и ниобием [73].

5. Антиизоструктурные фазы соответствуют только двумерному подпространству  $\varepsilon_4$  (и тривиальному четырехмерному подпространству  $\varepsilon_4$ ), которому отвечает пространственная группа  $C_{2h}^3$  (4). Неэквивалентные двумерные подпространства  $\varepsilon_4$  — это, например,  $(\eta_1, \eta_2, \eta_1, \eta_2)$  и  $(\eta_1, -\eta_2, \eta_1, \eta_2)$ . То, что они неэкви-

валентны, можно установить, изучая операции  $D32\delta$ . Однако проще это увидеть, записав значения инвариантов, входящих в ЦРБИ (3.56), в каждом из этих подпространств. В результате получим, что два инварианта,  $J_5$  и  $J_7$ , в этих подпространствах равны по величине и противоположны по знаку, значения остальных инвариантов совпадают.

Чтобы не перегружать изложение формулами, смысл и вид которых вполне аналогичен полученным выше, обсуждение остальных фаз здесь опускаем.

### 3.3. Базисные инварианты, составленные из компонент параметра порядка при упорядочении по типу замещения в структурах $A1$ и $A2$

**3.3.1. К теории фазовых переходов упорядочения в структуре  $A1$ .** Рассмотрим переходы типа упорядочения, возможные в структуре  $A1$  со звездой вектора  $k_{10}$  (2.41). Генераторы соответствующей группы  $L=C24\alpha$  приведены в (2.43). Порядок записи генераторов в (2.43) определен теми же требованиями, которые были описаны при выборе порядка записи (3.53). Эти требования обеспечивают то, что ряд вложений подгрупп (3.8) нормальный, а абелевы фактор-группы, определенные каждым из генераторов (2.43), имеют порядок (см. разд. 2.2) два или три. Базисные инварианты для  $L=C24\alpha$  приведены в (3.37). Поэтому ниже приведем только условия существования и устойчивости низкосимметричных фаз на фазовой диаграмме. Для фазы с симметрией  $(\eta 00)$  уравнение состояния в декартовых координатах имеет вид

$$F_{,1} + 2\eta^2 F_{,3} = 0, \quad (3.66)$$

$$\begin{aligned} 1) \quad & F_{,1} > 0, \quad 2) \quad 2F_{,3} + F_{,11} + 4\eta^2 F_{,13} + 4\eta^4 F_{,33} \geq 0, \\ 3) \quad & 16\eta^2 F_{,3} - F_{,2}^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Эта фаза не имеет антиизоструктурных, так как единственный знакопеременный инвариант базиса (3.37) на направлении  $(\eta 00)$  обращается в нуль. Условия устойчивости двух антиизоструктурных фаз, которым в  $\epsilon_3$  соответствуют направления  $(\eta, \eta, \eta)$  и  $(-\eta, -\eta, -\eta)$ , имеют вид

$$\begin{aligned} 1. \quad & \pm F_{,2} + 8\eta^2 F_{,3} + 12\eta F_{,11} \pm 12\eta^2 F_{,12} + 48\eta^3 F_{,13} + \\ & + 3\eta^3 F_{,22} \pm 24\eta^4 F_{,23} + 48\eta^5 F_{,33} \geq 0, \\ 2. \quad & F_{,3} + F_{,11} \pm \eta F_{,12} + 4\eta^2 F_{,13} + \frac{1}{4}\eta^3 F_{,22} \pm 2\eta^3 F_{,23} + \\ & + 4\eta^4 F_{,33} \geq 0, \\ 3. \quad & \mp F_{,2} + 4\eta^2 F_{,3} \geq 0, \end{aligned} \quad (3.68)$$

Уравнение состояния, определяющее величину  $\eta \equiv \eta_1 = \eta_2 = \eta_3$ , если в  $\varepsilon_3$  рассматривать декартову систему координат, имеет вид

$$2F_{,1} \pm \eta F_{,2} + 4\eta^2 F_{,3} = 0. \quad (3.69)$$

Приведем в общем виде условие устойчивости одной из двух антиизоструктурных фаз с симметрией в  $\varepsilon_3$ , определяемой плоскостью  $(\eta_1 \eta_1 \eta_2)$ . Уравнений состояния в этой фазе два:

$$F_{,1} = -2(\eta_1^2 + \eta_2^2)F_{,3}; \quad F_{,2} = 4\eta F_{,3}. \quad (3.70)$$

Положительная устойчивость матрицы вторых производных по компонентам ПП определяется неравенствами

$$(\eta_2^2 - \eta_1^2)F_{,3} \geq 0, \quad (3.71)$$

$$\eta_2^2 A \geq 0, \quad \eta_2^2(\eta_1^2 - \eta_2^2) \left[ F_{,3}A + \frac{1}{4}(\eta_1^2 - 2\eta_2^2)B \right] \geq 0.$$

При записи системы неравенств (3.71) введены обозначения

$$\begin{aligned} A &= F_{,3} + F_{,11} + \eta_1 F_{,12} + \frac{1}{4} \eta_1^2 F_{,22} + 4\eta_2^2 F_{,13} + \\ &\quad + 2\eta_1 \eta_2 F_{,23} + 4\eta_2^4 F_{,23}, \\ B &= F_{,3}(F_{,22} - 8\eta_1 F_{,23} + 16\eta_1^2 F_{,33}) + M_{33} + 8\eta_1 M_{23} + 16\eta_1^2 M_{22} + \\ &\quad + 4(\eta_1^2 + \eta_2^2)M_{31} + 16\eta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)M_{12} + 4(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 M_{11}, \end{aligned}$$

где  $M_{ik}$  — миноры матрицы  $3 \times 3$ , составленной из элементов  $F_{,ik} = \partial^2 F / \partial \eta_i \partial \eta_k$ . Упорядочение структуры  $A1$ , при котором возникает сверхструктура, определяемая набором лучей звезды вектора  $k_9$ , соответствует группе  $L = D192\alpha$ , генераторы которой в необходимом порядке приведены в (2.44). Целый рациональный базис инвариантов для  $D192\alpha$  содержит четыре однородных полинома, из которых один, четвертой степени, знаконеопределенный (нейтральный относительно изменения нумерации компонент ПП):

$$\begin{aligned} J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2, & J_2 &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4, \\ J_3 &= \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4 + \eta_4^4, & J_4 &= \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4^2. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Если упорядочение  $A1$  приводит к сверхструктуре, описываемой лучами звезды  $k_8$  из (2.41), то группа  $L = E1536\alpha$  определена генераторами (2.47), а целый рациональный базис инвариантов содержит десять функций. Эти функции в связи с тем, что генераторы записаны в блочном виде, удобно записать в следующих координатах:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= x \cos \alpha, & \eta_3 &= y \cos \beta, & \eta_5 &= z \cos \gamma, \\ \eta_2 &= x \sin \alpha, & \eta_4 &= y \sin \beta, & \eta_6 &= z \sin \gamma. \end{aligned} \quad (3.73)$$

В переменных (3.73) базис инвариантов  $E1536\alpha$  имеет вид

$$J_1 = x^2 + y^2 + z^2, \quad J_2 = x^4 + y^4 + z^4,$$

$$\begin{aligned}
J_3 &= x^4 \sin^2 2\alpha + y^4 \sin^2 2\beta + z^4 \sin^2 2\gamma, \\
J_4 &= x^2 y^2 z^2 \cos 2\alpha \cos 2\beta \cos 2\gamma, \quad J_5 = x^6 + y^6 + z^6, \\
J_6 &= x^6 \sin^2 2\alpha + y^6 \sin^2 2\beta + z^6 \sin^2 2\gamma, \\
J_7 &= x^8 \sin^2 2\alpha + y^8 \sin^2 2\beta + z^8 \sin^2 2\gamma, \\
J_8 &= x^8 \sin^4 2\alpha + y^8 \sin^4 2\beta + z^8 \sin^4 2\gamma, \\
J_9 &= x^{10} \sin^4 2\alpha + y^{10} \sin^4 2\beta + z^{10} \sin^4 2\gamma, \\
J_{10} &= x^{12} \sin^6 2\alpha + y^{12} \sin^6 2\beta + z^{12} \sin^6 2\gamma.
\end{aligned} \tag{3.74}$$

**3.3.2.. К теории фазовых переходов упорядочения в структуре A2.** Фазовые переходы упорядочения по типу замещения в структуре A2 описываются ПП, для которых группы  $L$  приведены в п. 2.4.3. Для упорядочения, приводящего к сверхструктуре, характеризуемой лучами звезды вектора  $k_{10}$  (2.51), группа  $L=B8\alpha$  и ЦРБИ состоит из двух функций:

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2. \tag{3.75}$$

Для шестикомпонентного ПП, который описывает упорядочения в сверхструктуре, характеризуемые разными сочетаниями лучей звезды вектора  $k_{10}$  (2.51), группа  $L=E192\delta$ ; базис инвариантов состоит из тринадцати однородных полиномов:

$$\begin{aligned}
J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2, \\
J_2 &= \eta_1 \eta_3 \eta_5 + \eta_2 \eta_4 \eta_6, \\
J_3 &= \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_5^2 \eta_6^2, \\
J_4 &= \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_6^2 + \eta_4^2 \eta_6^2, \\
J_5 &= \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_6^2 + \eta_3^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_5^2 \eta_2^2 + \eta_5^2 \eta_4^2, \\
J_6 &= \eta_1^2 \eta_2 \eta_4 \eta_6 + \eta_2 \eta_3^2 \eta_4 \eta_6 + \eta_2 \eta_4 \eta_5^2 \eta_6 + \eta_1 \eta_2^2 \eta_3 \eta_5 + \eta_1 \eta_3 \eta_4^2 \eta_5 + \eta_1 \eta_3 \eta_5 \eta_6^2, \\
J_7 &= \eta_1^4 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_3^4 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_5^4 \eta_6^2 + \eta_5^2 \eta_4^2, \\
J_8 &= \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 \eta_6^2, \\
J_9 &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 \eta_5 \eta_6, \\
J_{10} &= \eta_1^2 \eta_2 \eta_3^2 \eta_4 \eta_5 + \eta_1^2 \eta_2 \eta_4 \eta_5 \eta_6^2 + \eta_1 \eta_2^2 \eta_3 \eta_5 \eta_6^2 + \eta_1 \eta_2^2 \eta_3 \eta_4^2 \eta_6 + \\
&\quad + \eta_2 \eta_3^2 \eta_4 \eta_5 \eta_6^2 + \eta_1 \eta_3 \eta_4^2 \eta_5 \eta_6^2, \\
J_{11} &= \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_5^2 \eta_6^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_5^2 \eta_6^2, \\
J_{12} &= \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_5^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_5^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_5^2 \eta_6^2 + \\
&\quad + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_6^2, \\
J_{13} &= \eta_1^3 \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_5 + \eta_1^3 \eta_3 \eta_5^3 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4 \eta_6^3 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_4^2 \eta_6 + \eta_1 \eta_3^3 \eta_4^2 \eta_5^3 + \\
&\quad + \eta_2^3 \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_6 + \eta_3^2 \eta_4 \eta_5^2 \eta_6^3 + \eta_2 \eta_4^3 \eta_5^2 \eta_6^3 + \eta_1^3 \eta_2^2 \eta_3 \eta_5^3 + \eta_2 \eta_3^2 \eta_4^3 \eta_6^3 + \\
&\quad + \eta_1^3 \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_5 + \eta_1 \eta_3^3 \eta_5^2 \eta_6.
\end{aligned} \tag{3.76}$$

Базис (3.76) приведен в симметризованном виде, который по табл. 18 легко позволяет определить симметрии тех фаз, для которых возможны антиизоструктурные варианты.

### 3.4. Симметрия нелинейных взаимодействий между разными параметрами порядка и вынужденное упорядочение

**3.4.1. Общее рассмотрение и примеры.** При рассмотрении переходов в фазы, описываемые двумя ПП, в разд. 2.5 было показано, что в силу чисто симметрийных причин иногда возникновение одного ПП с необходимостью приводит к появлению отличных от нуля компонент второго ПП. В этом случае симметрия полностью определяется одним ПП. Второй ПП подстраивается под симметрию фазы, и такие фазы нет необходимости рассматривать как описываемые двумя ПП. Аналитическое рассмотрение угловой задачи теории тоже приводит к подобному выводу, но в отличие от чисто геометрического оно позволяет указать, какого вида взаимодействия ответственны за вынужденное упорядочение кристалла. В общем случае можно только показать, что вынужденное упорядочение возможно, если в числе функций, составляющих целый рациональный базис инвариантов, построенный на компонентах обоих ПП, есть линейные по компонентам одного ПП и сколь угодно высокой степени по компонентам другого. Естественно, что не всегда есть необходимость рассматривать нелинейную зависимость неравновесного термодинамического потенциала от симметрических координат, описывающих вынужденное упорядочение, так как по определению обобщенная координата кристалла, соответствующая вынужденному упорядочению, может не входить в состав ПП. Однако ниже будем считать, что координата, описывающая вынужденное упорядочение, тоже входит в состав компонент ПП, и, следовательно, не будем делать никаких предположений о малости нелинейных взаимодействий между обобщенными координатами кристалла. Если в базисе инвариантов есть функция, линейная по компонентам некоторого ПП, например

$$J_p = \sum_i \eta_i \psi_i(\eta_k),$$

где  $\eta_i$  — компоненты одного, а  $\eta_k$  — компоненты второго ПП, тогда

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_i} = \sum_r' F_{,r}(\eta_i, \eta_k) \frac{\partial J_r}{\partial \eta_i} + F_{,p} \psi_i(\eta_k) = 0. \quad (3.77)$$

Штрих у знака суммы соответствует пропуску при суммировании ( $r=p$ ). Из (3.77) следует, что если  $\psi_i(\eta_k)$  в некоторой фазе не равно нулю, то и  $\sum_r' F_{,r}(\eta_i, \eta_k) \frac{\partial J_r}{\partial \eta_i}$  в общем случае не обращается в нуль тождественно. Выписанная сумма по определению обращается в нуль, если все  $\eta_i=0$ , следовательно, в той фазе, в которой  $\psi_i(\eta_k) \neq 0$ , не все  $\eta_i$  обращаются в нуль (более подробно см.

разд. 4.1). Не равные нулю  $\eta_i$  и описывают вынужденное упорядочение. Рассмотрим два простых примера.

*Пример 1.* В п. 2.5.1 рассматривался пример переходов в  $D_2^3$  с двумя двухкомпонентными ПП, каждому из которых в  $\varepsilon_2$  соответствует группа  $L=B8\alpha$ , т. е.  $\mathcal{G}(\tau_1(g) \cdot \tau_2(g))=B8\alpha \times B8\alpha$ . Геометрическое рассмотрение показало, что есть такие сложные искажения кристалла, которые можно описать двумя ПП, но они не могут соответствовать минимуму неравновесного потенциала, несмотря на то что каждое из составляющих искажений в отдельности может осуществляться в качестве равновесного состояния кристалла. Фактически взаимодействия между ПП запрещают существование определенных типов искажений. Например, определим, какого типа нелинейные взаимодействия запрещают существование решения уравнений состояния вида  $(\eta_1, 0, \eta_3, 0)$ . Группа  $\mathcal{G}(\tau_1 \times \tau_2)$  описана в п. 2.5.1. Ряд вложений для  $\mathcal{G}(\tau_1 \times \tau_2)$  имеет вид

$$\mathcal{G}(\tau_1 \times \tau_2) \supset L_1 \supset L_2 \supset L_3 \supset L_4 \equiv E, \quad (3.78)$$

где  $L_4 = \{l_1, l_2\}$ ,  $L_3 = \{l_1, l_3\}$ ,  $L_2 = \{l_1, l_4\}$ ,  $L_1 = \{l_1, l_5\}$ . Последовательно применяя теорему 1 из п. 3.1.2, получаем ЦРБИ

$$\begin{aligned} J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2; \quad J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2; \quad J_3 = \eta_3^2 + \eta_4^2; \quad J_4 = \eta_3^2 \eta_4^2; \\ J_5 &= \eta_3 \eta_4 (\eta_1^2 - \eta_2^2); \quad J_6 = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 (\eta_3^2 - \eta_4^2); \\ J_7 &= \eta_1 \eta_2 (\eta_1^2 - \eta_2^2) (\eta_3^2 - \eta_4^2). \end{aligned} \quad (3.79)$$

Уравнения состояния, соответствующие (3.79), имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta_1} &= 2\eta_1 F_{,1} + 2\eta_1 \eta_2^2 F_{,2} + 2\eta_1 \eta_3 \eta_4 F_{,5} + \eta_2 \eta_3 \eta_4 (\eta_3^2 - \eta_4^2) F_{,6} + \\ &\quad + (3\eta_2 \eta_1^2 - \eta_2^3) (\eta_3^2 - \eta_4^2) F_{,7} = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_2} &= 2\eta_2 F_{,1} + 2\eta_1^2 \eta_2 F_{,2} - 2\eta_2 \eta_3 \eta_4 F_{,5} + \eta_1 \eta_3 \eta_4 (\eta_3^2 - \eta_4^2) F_{,6} - \\ &\quad - (3\eta_1 \eta_2^2 - \eta_1^3) (\eta_3^2 - \eta_4^2) F_{,7} = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_3} &= 2\eta_3 F_{,3} + 2\eta_3 \eta_4^2 F_{,4} + \eta_4 (\eta_1^2 - \eta_2^2) F_{,5} + \eta_1 \eta_2 \eta_4 (3\eta_3^2 - \\ &\quad - \eta_4^2) F_{,6} + 2\eta_1 \eta_2 \eta_3 (\eta_1^2 - \eta_2^2) F_{,7} = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_4} &= 2\eta_4 F_{,3} + 2\eta_3^2 \eta_4 F_{,4} + \eta_3 (\eta_1^2 - \eta_2^2) F_{,5} - \eta_1 \eta_2 \eta_3 (3\eta_4^2 - \\ &\quad - \eta_3^2) F_{,6} - 2\eta_1 \eta_2 \eta_4 (\eta_1^2 - \eta_2^2) F_{,7} = 0. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Из (3.80) видно, что из-за нелинейного взаимодействия шестой степени по компонентам ПП, описываемого  $J_7$ , система уравнений состояния не может иметь решения с симметрией  $(\eta_1, 0, \eta_3, 0)$ , так как  $\eta_2=0$  только, если  $F_{,7}=0$ .

*Пример 2.* Допустим, что произошел сегнетоэлектрический переход с понижением симметрии от  $O_h^1$  до  $C_{2v}^{14}$ , описанный в п. 2.6.2. Известно, что ПП преобразуется по  $F_{2u}$ , т. е. это вынужденный, или, как говорят в теории сегнетоэлектриков, несобственный

сегнетоэлектрический переход (см. рис. 19, б). Какие нелинейные взаимодействия связывают поляризацию  $\mathbf{P}$  с  $\{\eta_i\}$ ?

Поскольку  $C_{2p}^{14}$  принадлежит к полярному классу, то в разложение  $\Delta_P$  войдут функции, преобразующие по векторному представлению  $O_h^1$ , следовательно, возникает и пропорциональная им поляризация. Выведем необходимые аналитические условия этого. Неравновесный потенциал как функцию  $\{P_i\}$  и  $\{\eta_k\}$  запишем, выделив линейную по  $P_i$  часть:

$$\tilde{F}(\mathbf{P}, \eta) = \tilde{F}^{(1)}(\eta) + F^{(2)}(\mathbf{P}) + \sum_i P_i f_i(\eta) + F^{(3)}(P_i, \eta_k). \quad (3.81)$$

Одно из уравнений состояния в соответствии с (3.81) имеет вид

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = \frac{dF^{(2)}}{dP_i} + \frac{dF^{(3)}}{dP_i} + f_i(\eta) = 0. \quad (3.82)$$

Из того, что  $L(F_{1u}) = C48\alpha$ , следует, что (см. п. 3.1.3)

$$\tilde{F}^{(2)}(\mathbf{P}) = F^{(2)}\left(\sum_i P_i^2; \sum_i P_i^4; P_x^2 P_y^2 P_z^2\right), \quad (3.83)$$

а  $\partial F^{(3)}/\partial P_i \sim P_k$  по определению. Таким образом, наличие в  $\tilde{F}(\mathbf{P}, \eta)$  членов, линейных по  $P_i$ , есть необходимое условие того, что некоторые низкосимметричные фазы будут полярными. В тех фазах, в которых  $f_i(\eta) = 0$ , обращается в нуль и поляризация, т. е. для рассматриваемого ПП возможны и неполярные фазы. Функции  $f_i(\eta)$  не могут линейно зависеть от  $\{\eta_i\}$ , так как по определению  $\{P_i\}$  и  $\{\eta_k\}$  преобразуются по разным представлениям, а  $\sum_k P_k f_k(\eta)$  — инвариант. Следовательно, задача состоит в том, чтобы определить все функции

$$J_i = \sum_i P_i \psi_i(\eta), \quad (3.84)$$

входящие в базис инвариантов  $\mathcal{G}(F_{1u} \times F_{2u})$ . В табл. 29 в порядке, удобном для построения ряда вложений (3.8), приведены матрицы  $\mathcal{G}(F_{1u} \times F_{2u})$ .

Последовательно применяя теоремы 1 и 2 п. 3.1.2, получаем, что ответственным за проявление поляризации в несобственно-сегнетоэлектрической фазе  $C_{2p}^{14}$  (рис. 19, б) является нелинейное взаимодействие вида

$$P_x \eta_1(\eta_2^2 - \eta_3^2) + P_y \eta_2(\eta_3^2 - \eta_1^2) + P_z \eta_3(\eta_1^2 - \eta_2^2). \quad (3.85)$$

Из (3.82), (3.85), в частности, следует, что если  $|\eta| \rightarrow 0$ , то  $P_x = P_y \sim |\eta|^3$ .

**3.4.2. Переходы типа смятия в первовскитах.** В п. 2.5.2 рассматривались фазовые переходы в первовскитах, при которых ПП пропорционален углам разворота октаэдр. Такие переходы типа смятия могут описываться двумя ПП, которые образуют базис приводимого представления  $\tau_5(\mathbf{k}_{11}) \oplus \tau_8(\mathbf{k}_{13})$  группы симметрии

высокосимметричной фазы  $O_h^1$ . Соответствующая группа  $\mathcal{G}$  приведена в (2.65). По (2.65) строим целый рациональный базис инвариантов, составленный из компонент  $\eta$  и  $\xi$ . Базис содержит 14 функций:

$$\begin{aligned}
 J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2; \quad J_2 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2; \quad J_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4; \\
 J_4 &= \xi_1^4 + \xi_2^4 + \xi_3^4; \quad J_5 = \eta_1^2 \xi_2^2 + \eta_2^2 \xi_3^2 + \eta_3^2 \xi_1^2; \quad J_6 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2; \\
 J_7 &= \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2; \quad J_8 = \eta_1^4 \xi_2^2 + \eta_2^4 \xi_3^2 + \eta_3^4 \xi_1^2; \\
 J_9 &= \eta_1^2 \xi_1^4 + \eta_2^2 \xi_2^4 + \eta_3^2 \xi_3^4; \quad J_{10} = \eta_1 \eta_2 \eta_3 [\eta_1^2 (\xi_3^2 - \xi_2^2) + \\
 &\quad + \eta_2^2 (\xi_1^2 - \xi_3^2) + \eta_3^2 (\xi_2^2 - \xi_1^2)]; \\
 J_{11} &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 [\eta_1^4 (\eta_3^2 - \eta_2^2) + \eta_2^4 (\eta_3^2 - \eta_1^2) + \eta_3^4 (\eta_1^2 - \eta_2^2)]; \\
 J_{12} &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 [\eta_1^4 (\xi_2^2 - \xi_3^2) + \eta_2^4 (\xi_3^2 - \xi_1^2) + \eta_3^4 (\xi_1^2 - \xi_2^2)]; \\
 J_{13} &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 [\xi_1^4 (\eta_3^2 - \eta_1^2) + \xi_2^4 (\eta_3^2 - \eta_2^2) + \xi_3^4 (\eta_1^2 - \eta_2^2)]; \\
 J_{14} &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 [\xi_1^4 (\xi_2^2 - \xi_3^2) + \xi_2^4 (\xi_3^2 - \xi_1^2) + \xi_3^4 (\xi_1^2 - \xi_2^2)]. 
 \end{aligned} \tag{3.86}$$

Запишем уравнения состояния с учетом (3.86):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \eta_i} &= 2\eta_i F_{,1} + 4\eta_i^3 F_{,3} + 2\eta_i \xi_i^2 F_{,5} + 2\eta_i \eta_j^2 \eta_k^2 F_{,6} + 4\eta_i^3 \xi_i^2 F_{,8} + \\
 &\quad + 2\eta_i \xi_i^4 F_{,9} + \eta_i \eta_k \{ [3\eta_i^2 (\xi_j^2 - \xi_k^2) + \eta_j^2 (\xi_i^2 - \xi_k^2) + \\
 &\quad + \eta_k^2 (\xi_j^2 - \xi_i^2)] F_{,10} + [5\eta_i^4 (\xi_j^2 - \xi_k^2) + \eta_j^4 (\xi_k^2 - \xi_i^2) + \\
 &\quad + \eta_i^4 (\xi_i^2 - \xi_j^2)] F_{,12} + [5\eta_i^4 (\eta_j^2 - \eta_k^2) + \eta_j^4 (\eta_k^2 - 3\eta_i^2) + \\
 &\quad + \eta_k^4 (3\eta_i^2 - \eta_j^2)] F_{,11} + [\xi_i^4 (\eta_j^2 - \eta_k^2) + \xi_j^4 (\eta_k^2 - 3\eta_i^2) + \\
 &\quad + \xi_k^4 (3\eta_i^2 - \eta_j^2)] F_{,13} + [\xi_i^4 (\xi_j^2 - \xi_k^2) + \xi_j^4 (\xi_k^2 - \xi_i^2) + \\
 &\quad + \xi_k^4 (\xi_i^2 - \xi_j^2)] F_{,14} \} = 0, 
 \end{aligned} \tag{3.87}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \xi_i} &= 2\xi_i F_{,2} + 4\xi_i^3 F_{,4} + 2\xi_i \eta_j^2 F_{,5} + 2\eta_i^4 \xi_i F_{,8} + 2\xi_i \xi_j^2 \xi_k^2 F_{,7} + \\
 &\quad + 4\eta_i^2 \xi_i^3 F_{,9} + \eta_i \eta_j \eta_k \{ 2\xi_i (\eta_j^2 - \eta_k^2) F_{,10} + 2\xi_i (\eta_k^4 - \eta_j^4) F_{,12} + \\
 &\quad + 3\xi_i^3 (\eta_j^2 - \eta_k^2) F_{,13} + [3\xi_i^3 (\xi_j^2 - \xi_k^2) + 2\xi_i (\xi_j^4 - \xi_k^4)] F_{,14} \} = 0. 
 \end{aligned}$$

Остальные уравнения состояния получаются из (3.87) циклической перестановкой индексов, принимающих значение 1–3.

Из (3.87) видно, что, например, искажение кристалла, которому в  $\varepsilon_6$  соответствует трехмерное подпространство  $(\eta_1 \eta_2 000 \xi_3)$ , запрещено взаимодействиями, описываемыми  $J_{10}$ ,  $J_{11}$ ,  $J_{12}$  и  $J_{13}$ . Внешние условия, при которых может осуществиться эта фаза, должны одновременно обеспечивать  $F_{,10}=F_{,11}=F_{,12}=F_{,13}=0$ .

Пусть  $\xi_3 \neq 0$ . Рассмотрим переход с возникновением на этом фоне ПП  $\{\eta_i\}$ . Из (3.87) видно, что взаимодействия, описываемые  $J_5$ ,  $J_8$  и  $J_9$ , нарушают равноправие компонент  $\eta_3$ ,  $\eta_2$  и  $\eta_1$ , а взаимодействия  $J_{10}$ ,  $J_{11}$  и  $J_{13}$  дополнительно нарушают равноправие  $\eta_2$  и  $\eta_3$ .

Также легко видеть, что взаимодействия, описываемые  $J_{10}$ ,  $J_{12}$  и  $J_{13}$ , приведут к тому, что нельзя искажить кристалл так,

чтобы  $\Delta\rho$  в  $\varepsilon_6$  соответствовала плоскость  $(00\eta_3\zeta_1\zeta_1\zeta_1)$ . Описанное нарушение симметрии непременно дополнительно усилится и перейдет в  $(00\eta_3\zeta_1\zeta_2\zeta_3)$ . Примеры можно продолжить, пользуясь табл. 28.

**3.4.3. Нелинейные взаимодействия между симметрическими координатами и уточнение физической реализации параметра порядка в двуокиси ванадия.** В п. 2.6.4 было установлено, что если ПП в двуокиси ванадия реализуется в виде смещений катионов, то компоненты ПП преобразуются по представлению  $\tau_2(k_{16})D_{4h}^{14}$  (см. также разд. 2.3). Если же основное искажение плотности вероятности распределения заряда, определяющее симметрию низкосимметричной фазы, связано с упорядочением электронной плотности на ионах ванадия, то компоненты ПП образуют базис для представления  $\tau_1(k_{16})$ . Возможные симметрии низкосимметричных фаз в обоих случаях одинаковы, но могут ли эти два вклада в плотность вероятности распределения заряда существовать одновременно, например подобно тому, как это описано на примере переходов  $O_h^1 - C_{2v}^{14}$  с двумя разными ПП?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим группу  $\mathcal{G}[\tau_1(k_{16}) \oplus \tau_2(k_{16})]$  и построим базис инвариантов из компонент ИП, пропорциональных смещению и упорядочению катионов. Легко видеть, что базис не может содержать инвариантов, линейных по компонентам одного из ПП. Этот результат связан с тем, что функции, инвариантные относительно подгруппы диагональных матриц  $\mathcal{G}(\tau_1 \oplus \tau_2)$ , не содержат таких комбинаций. Следовательно, вынужденного, дополнительного упорядочения, описываемого  $\tau_1(k_{16})$ , при переходе типа смещения не происходит.

Однако при понижении симметрии правильная система точек (a)  $D_{4h}^{14}$ , занятая ионами ванадия, расслаивается, даже если происходит переход типа смещения. С чем же связано это расслоение и как оно отличается от описанного в п. 2.6.4 при реализации ПП в виде упорядочения анионов? Ответить на поставленный вопрос можно, конечно, и из геометрических соображений, но при этом теряется полезная информация о характере связи вынужденного упорядочения со смещениями ионов. Для полного ответа на вопрос о возможном вынужденном упорядочении необходимо построить целый рациональный базис инвариантов из компонент ПП, построенных на смещениях и на  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\gamma$  из (2.80)–(2.81).

Линейные по  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\gamma$  функции в этом базисе инвариантов имеют вид

$$\begin{aligned}
 & (\eta_1^2 + \eta_3^2 - \eta_2^2 - \eta_4^2)(\eta_1\eta_3\nu_1 - \eta_2\eta_4\nu_2), \\
 & (\eta_1^2\eta_3^2 - \eta_2^2\eta_4^2)(\eta_1\eta_3\nu_1 - \eta_2\eta_4\nu_2), \\
 & \eta_1\eta_2\eta_3\eta_4(\eta_1\eta_3\nu_1 - \eta_2\eta_4\nu_2), \\
 & (\eta_1^2 + \eta_3^2 - \eta_2^2 - \eta_4^2)(\eta_1\eta_3\nu_2 + \eta_2\eta_4\nu_1), \\
 & (\eta_1^2\eta_3^2 - \eta_2^2\eta_4^2)(\eta_1\eta_3\nu_2 + \eta_2\eta_4\nu_1), \\
 & \eta_1\eta_2\eta_3\eta_4(\eta_1\eta_3\nu_2 + \eta_2\eta_4\nu_1), \\
 & (\eta_1^2 + \eta_3^2 - \eta_2^2 - \eta_4^2)\gamma, \quad (\eta_1^2\eta_3^2 - \eta_2^2\eta_4^2)\gamma, \quad \eta_1\eta_2\eta_3\eta_4\gamma.
 \end{aligned} \tag{3.88}$$

Из (3.88) следует, что в фазе  $C_{2h}^5$  (2), характеризуемой в  $\varepsilon_4$  направлением  $(\eta \eta 0 0)$ ,  $\nu_1 = \nu_2 = 0$ ,  $\gamma \neq 0$ . Таким образом, в фазе  $C_{2h}^5$ , симметрия которой определяется смещением ионов, есть два типа ионов ванадия, поскольку

$$\Delta_1 = \Delta_3 = \Delta_5 = \Delta_7 \sim k\eta^2, \quad \Delta_2 = \Delta_4 = \Delta_6 = \Delta_8 \sim -k\eta^2. \quad (3.89)$$

В фазе с симметрией  $C_{2h}^3$  (2), которой соответствует в  $\varepsilon_4$  направление  $(\eta 0 0 0)$ , расслоение правильной системы точек (a)  $D_{4h}^{14}$  тоже описывается (3.89). Эти результаты отличают структуры изосимметрийных фаз, которые определяются смещением ионов ванадия или их упорядочением (ср. формулы (2.82) и (2.83)). Справедливо и обратное утверждение: если ПП обусловлен упорядочением электронов, то разложение смещения ионов  $V^{4+}$  по симметрическим координатам не будет содержать функций, входящих в базис для представления  $\tau_2(k_{16})$ . Поскольку в полученных экспериментально картинках [73] такие смещения присутствуют, то можно однозначно сказать, что физическая реализация ПП в  $VO_2$  не связана с упорядочением электронов на ионах  $V^{4+}$ , упорядочение формфакторов  $V^{4+}$  в низкосимметрических фазах  $VO_2$  в соответствии с симметрией существует, но оно вынужденное. Описывается вынужденное упорядочение функциями  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\gamma$  из (2.80)–(2.81). В некоторых доменах низкосимметрических фаз  $VO_2$  должно наблюдаться одинаковое упорядочение формфакторов ионов  $V^{4+}$ .

## Выводы

Предположение о том, что неравновесный потенциал — целая рациональная функция компонент параметра порядка, позволяет указать, что он функция минимального целого рационального базиса векторных инвариантов в пространстве  $\varepsilon_m$ . В связи с тем, что рассматриваемые группы  $\mathcal{G}(\tau_\eta)$  разрешимы, существует довольно простой способ построения целого рационального базиса инвариантов. По базису инвариантов удается: 1) установить общий вид взаимодействия между разными симметрическими координатами; 2) аналитически решить задачу перечисления низкосимметрических фаз; 3) указать, для каких фаз кристалла существуют антиизоструктурные; 4) определить вынужденные дополнительные искажения структуры; 5) описать без каких-либо предположений области устойчивости фаз.

Все это создает предпосылки для того, чтобы установить критерий полноты модельных теорий. Модель аппроксимирующего неравновесного потенциала логически полна, если степень полинома от компонент параметра порядка  $2n+2$ , где  $n$  — максимальная степень полинома, составляющего целый рациональный базис инвариантов.

Целый рациональный базис инвариантов строится для представления, описывающего переход в двуокиси ванадия. На этом

примере показан анализ вида фазовых диаграмм (без модельных предположений о виде неравновесного потенциала). Из полученных соотношений и возникают дополнительные аргументы в пользу идентичности структуры некоторых фаз при разных легирующих добавках. По виду нелинейных взаимодействий между смещениями ионов ванадия и упорядочением электронов на ионах показано, какой тип вынужденного упорядочения электронов возникает при переходах, обусловленных смещением ионов  $V^{4+}$  в  $VO_2$ . Доказано, что если общепринятые представления о смещениях ионов  $V^{4+}$  в низкосимметричных фазах верны, то сам переход обусловлен смещением ионов, а не упорядочением электронов.

Вычисляются целые рациональные базисы инвариантов из компонент параметров порядка, описывающих переходы упорядочения в структурах  $A1$ ,  $A2$  и  $A3$ . Установлен вид нелинейных взаимодействий между ПП и симметрической координатой, пропорциональной поляризации при несобственно-сегнетоэлектрических переходах в перовскитах, и между двумя ПП при переходах типа смятия. Глава написана в основном по работам [19–23]. Метод решения угловой задачи, основанный на построении минимального базиса инвариантов, был впервые предложен в [19]. Целый рациональный базис инвариантов тензоров и векторов неоднократно строился при формулировке общих задач нелинейной механики сплошной среды (см., например, [94]) и электродинамики [31]. Новым, кроме приложения, является такая переформулировка задачи построения базиса инвариантов из функций Блоха, образующих базис для представлений пространственных групп, которая свела эту задачу к построению базиса векторных инвариантов относительно точечных групп, но в  $m$ -мерном пространстве. Сам метод построения целого рационального базиса инвариантов был по предложению Винберга опубликован в качестве приложения в [95] и распространен на переходы, описываемые несколькими параметрами, при решении конкретных задач теории магнитных фазовых переходов (см., например, [96, 97]).

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА. ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ И АНОМАЛИЙ ОБОБЩЕННЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ

В этой главе принимается основная гипотеза феноменологической теории фазовых переходов второго рода: низкосимметричные фазы описываются малыми решениями уравнений состояния. Это позволяет многие ответы на вопросы теории представить в виде рядов разложения по степеням малого параметра. Подробно разбирается случай, когда в теории есть два малых параметра. Рассмотрена теория фазовых диаграмм вблизи  $N$ -фазных точек перехода второго рода и аномалии восприимчивостей на линиях перехода между фазами.

Предположение о том, что фазы описываются малыми решениями, — это модельное предположение. На разбираемых конкретных примерах подробно обсуждаются основные минусы этой простейшей феноменологической модели.

### 4.1. Переходы первого и второго рода

**4.1.1. Классификация по Эренфесту, условия Ландау и переходы первого рода, близкие к переходам второго рода.** Будем интересоваться равновесными состояниями системы. Фазовый переход происходит при изменении внешних условий тогда, когда сравниваются термодинамические потенциалы двух фаз. Пусть для определенности изменяющееся внешнее условие — температура  $\theta$ . Тогда равновесный термодинамический потенциал  $F(\theta)$  каждой из фаз ( $\alpha$  и  $\beta$ ) можно разложить вблизи температуры перехода  $\theta_n$  по  $\theta - \theta_n$ :

$$F_\alpha = F_\alpha^0 + \lambda_1(\theta - \theta_n) + \lambda_2(\theta - \theta_n)^2 + \lambda_3(\theta - \theta_n)^3 + \dots, \quad (4.1)$$
$$F_\beta = F_\beta^0 + \mu_1(\theta - \theta_n) + \mu_2(\theta - \theta_n)^2 + \mu_3(\theta - \theta_n)^3 + \dots$$

Если  $\lambda_1 \neq \mu_1$ , то потенциалы фаз при температуре перехода равны, но значения первых производных в точке перехода отличаются:  $\partial F_\alpha / \partial \theta \neq \partial F_\beta / \partial \theta$ . В этом случае говорят о переходах первого рода по классификации Эренфеста. Если же  $\lambda_1 = \mu_1$  и только  $\lambda_2 \neq \mu_2$ , то фазового перехода при  $\theta = \theta_n$  в общем случае произойти не должно.

Действительно, при  $F_\alpha^0 = F_\beta^0, \lambda_1 = \mu_1$

$$F_\alpha - F_\beta = (\lambda_2 - \mu_2)(\theta - \theta_\alpha)^2 + (\lambda_3 - \mu_3)(\theta - \theta_\alpha)^3 + \dots, \quad (4.2)$$

т. е. по обе стороны от точки  $\theta = \theta_\alpha$  потенциал одной из фаз ниже потенциала другой фазы. Однако может оказаться, что одна из фаз (для определенности та, у которой потенциал ниже) по одну сторону от  $\theta = \theta_\alpha$  (например, при  $\theta < \theta_\alpha$ ) неустойчива относительно малых флуктуаций некоторого внутреннего параметра. Тогда при уменьшении  $\theta$  произойдет фазовый переход второго рода. Все сказанное легко обобщить на любое число внешних параметров  $\theta, p, x$ . Нужно только иметь в виду, что вдоль определенного термодинамического пути все внешние параметры можно считать функцией одного параметра  $\xi$ , и разложение (4.1) проводить по  $\xi - \xi_\alpha$ .

В изложенной общей постановке возможность переходов второго рода выглядит маловероятным случайным событием. Однако оказывается, что если две фазы описываются единым неравновесным потенциалом (2.1), то переходы второго рода становятся закономерным явлением. Это связано с тем, что коэффициенты разложения (4.1)  $\lambda_i$  и  $\mu_i$  выражаются через феноменологические параметры одного и того же неравновесного потенциала. Через эти же параметры выражаются и условия устойчивости обеих фаз относительно флуктуаций компонент ПП. Поэтому одновременное выполнение независимых с точки зрения термодинамики равенств может оказаться следствием одного условия, наложенного на параметры неравновесного потенциала. Выясним условия того, что (2.1) приводит к переходам второго рода из высокосимметричной фазы.

Поскольку представление, по которому преобразуется ПП, не содержит инвариантного, то линейных по  $\{\eta_i\}$  инвариантов в целом рациональном базисе нет. Следовательно,  $\partial F / \partial \eta_i$  при малых  $\eta$  всегда пропорционально величине ПП:  $\eta_i \Psi(\eta_i, \gamma_i^2)$ . Это соответствует тому, что уравнение состояния для величины ПП всегда имеет нулевое решение, описывающее высокосимметричную фазу. Так как  $F$  целая рациональная функция  $\{\eta_i\}$ , то в общем случае ее можно записать в виде полинома сколь угодно высокой степени.

$$F = F_0 + P_{II}(\eta_i) + P_{III}(\eta_i) + P_{IV}(\eta_i) + \dots \quad (4.3)$$

Здесь  $P_j(\eta_i)$  — однородные полиномы степени  $j$ . Для упрощения записи предположим, что компоненты ПП образуют базисы двух неприводимых представлений  $G$ , обобщение на большее число ПП очевидно. В каждом подпространстве  $\epsilon_m$  введем сферическую систему координат. Выделив в  $F(\eta_i)$  величину ПП с номером  $\alpha$   $|\gamma^\alpha|$ , ряд (4.3) можно записать в виде

$$F - F_0 = \sum_\alpha a_\alpha |\gamma^\alpha|^2 + \sum_\alpha b_\alpha^{(1)} \eta_\alpha^3 P_\alpha^{III}(\gamma^\alpha) + \sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha\beta}^{(2)} |\gamma^\alpha|^2 |\gamma^\beta|^2 \times \\ \times P_{\alpha\beta}^{III}(\gamma^\alpha, \gamma^\beta) + \sum_\alpha d_\alpha^{(1)} |\gamma^\alpha|^4 P_\alpha^{IV}(\gamma^\alpha) +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\alpha\beta} d_{\alpha\beta}^{(2)} |\eta^\alpha|^3 |\eta^\beta| P_{\alpha\beta}^{IV}(\gamma_i^\alpha, \gamma_j^\beta) + \\
& + \sum_{\alpha\beta} d_{\alpha\beta}^{(3)} |\eta^\alpha|^2 |\eta^\beta|^2 P_{\alpha\beta}^{IV}(\gamma_i^\alpha, \gamma_j^\beta) + \dots
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Поскольку каждый из ПП  $\{\gamma_i\}$  преобразуется по неприводимому представлению, то  $a_\alpha = P_\alpha(\gamma_i^\alpha) = \text{const}(\gamma_i^\alpha)$ . Из вида (4.4) ясно, что в высокосимметричной фазе  $a_\alpha$  играют роль обобщенных модулей упругости для флюктуаций  $\{\eta^\alpha\}$ . Если  $a_\alpha > 0$ , то для флюктуаций с симметрией  $\{\eta^\alpha\}$  в высокосимметричной фазе возникает возвращающая сила, которая заставляет релаксировать это возбуждение (движение ПП вблизи точки перехода второго рода чисто диссипативное, если ПП инвариантен относительно инверсии времени). Если  $a_\alpha < 0$ , то высокосимметричная фаза теряет устойчивость по отношению к таким флюктуациям. Для того чтобы произошел переход второго рода из высокосимметричной фазы в низкосимметричную, необходимо, чтобы коэффициент  $a_\alpha$  в высокосимметричной фазе уменьшался с изменением внешних условий и чтобы в точке перехода  $a_\alpha = 0$ , т. е. фаза с симметрией  $G$  теряла устойчивость. В этой же точке энергии высокосимметричной и низкосимметричной фаз должны уравниваться, т. е. нужно приравнять нулю (4.4). Будем предполагать, что между коэффициентами ряда (4.4) нет специальных соотношений, которые следуют при  $a_\alpha = 0$  устойчивыми фазы с большим значением  $\eta$ . Достаточные условия для этого обсуждаются ниже, здесь же для наглядности предположим, что все коэффициенты при членах разложения высокого порядка больше нуля. Тогда требование  $F - F_0 = 0$  выполняется только при  $|\eta_\alpha| = 0$ , т. е. в низкосимметричной фазе при переходе второго рода  $\eta_\alpha$  должна расти из нуля (соответствующее решение уравнения состояния мало вблизи линии  $a_\alpha(\theta, p) = 0$  на плоскости  $\theta - p$ ).

Во всех рассуждениях полагалось, что есть только высокосимметричная и одна низкосимметричная фаза. Однако, как отмечалось выше, из аналитической классификации решений уравнений состояния следует, что если целый рациональный базис инвариантов содержит законопредeterminedные инварианты, то могут существовать «низкосимметричные» антиизоструктурные фазы, совпадающие по симметрии. Пусть, например, симметрия не запрещает  $b_\alpha^{(1)}$  в разложении (4.4). Это означает, что целый рациональный базис инвариантов, построенный на компонентах  $\{\eta_i^\alpha\}$ , имеет законопредeterminedный инвариант третьей степени, и решению уравнений состояния соответствует низкосимметричная фаза, для которой возможна антиизоструктурная. Легко видеть из (4.4), что при  $a_\alpha = 0$  энергия, соответствующая одному из решений, описывающих антиизоструктурные фазы (для которого  $b_\alpha^{(1)} |\eta^\alpha|^3 P_\alpha^{III} < 0$ ), ниже энергии высокосимметричной фазы. Следовательно, при  $a_\alpha = 0$  и  $\eta = 0$  сравниваются энергии, соответствующие решениям уравнений состояния, которые могут описывать только метастабильные фазы. Приведенные рассуждения показывают, что

переход второго рода из высокосимметричной фазы при  $b_\alpha^{(1)} \neq 0$  в фазу, для которой существует антиизоструктурная, за счет инварианта третьей степени в целом рациональном базисе может происходить только в одной точке на плоскости  $\theta - p$ ; в этой точке должны одновременно выполняться два равенства:  $a_\alpha^{(1)}(p, \theta) = 0$  и  $b_\alpha^{(1)}(p, \theta) = 0$ .

Рассмотрим возможность перехода второго рода в фазу, которая не имеет антиизоструктурной при  $b_\alpha^{(1)} \neq 0$ . Потребуем, чтобы такая фаза была устойчива при малых  $|\eta_\alpha|$ . Для того чтобы фазе нельзя было поставить в соответствие антиизоструктурную, в ней должно выполняться равенство  $P_\alpha^{\text{III}} = 0$ .

Если  $P_\alpha^{\text{III}} = 0$ , то всегда существует координата  $\gamma_{i0}^\alpha$ , такая, что  $\partial P_\alpha^{\text{III}} / \partial \gamma_{i0} \neq 0$ . Максимальные члены  $\partial^2 F / \partial |\eta^\alpha|^2$  и  $\partial^2 F / \partial \gamma_{i0}^2$  при  $|\eta^\alpha| \rightarrow 0$  начинаются с  $|\eta^\alpha|^2$  или  $|\eta^\beta|$ , а  $\partial^2 F / \partial |\eta^\alpha| \partial \gamma_{i0}$  — с  $|\eta^\alpha|$ . Из уравнений состояния для  $|\eta^\beta|$  в состоянии с (4.4) получаем, что если  $P_{\alpha\beta}^{\text{III}} \neq 0$ , то  $|\eta^\beta| \sim |\eta^\alpha|^2$ ; если  $P_{\alpha\beta}^{\text{III}} = 0$ , то либо  $|\eta^\beta| = 0$ , либо  $|\eta^\beta| \ll |\eta^\alpha|^2$  при  $|\eta^\alpha| \rightarrow 0$ . Поэтому одно из условий устойчивости фазы, не имеющей антиизоструктурной:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial |\eta^\alpha|^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma_{i0}^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial |\eta^\alpha| \partial \gamma_{i0}} \right)^2 \geq 0 \quad (4.5)$$

в первом приближении по  $|\eta^\alpha|$  приобретает вид

$$-(\text{const})^2 b_\alpha^{(1)2} |\eta^\alpha|^2 + 0(|\eta^\alpha|^4) \geq 0,$$

т. е. при  $b_\alpha^{(1)} \neq 0$  такое неравенство не может выполняться: при малых  $|\eta^\alpha|$  фаза неустойчива. На это впервые указал Л. Д. Ландау.

Таким образом, если две фазы, высоко- и низкосимметричные, описываются неравновесным потенциалом, то, для того чтобы потеря устойчивости высокосимметричной фазой влекла за собой равенство энергий обеих фаз (т. е. мог произойти переход второго рода), необходимо, чтобы:

1) коэффициент  $a_\alpha$  обращался в нуль, меняя после этого знак (первое условие Ландау);

2) уравнение состояния для низкосимметричной фазы имело малое решение при  $a_\alpha \rightarrow 0$ , а сама эта фаза была устойчива по отношению к малым флуктуациям при  $a_\alpha < 0$  и малых  $|\eta_\alpha|$  (второе условие Ландау);

3) чтобы при выполнении первых двух условий для рассматриваемых фаз не существовало третьей фазы с более низкой энергией при  $a_\alpha = 0$ .

В связи с п. 3 условий перехода второго рода возникает вопрос о разделении пространства коэффициентов потенциала  $F$  на области, в которых устойчивы те или иные решения уравнений состояния.

Реально условия, налагаемые на потенциал (4.4) из соображений симметрии, довольно часто приводят к тому, что высокосимметрическая фаза может граничить с низкосимметрической по линии

$a_\alpha(p, \theta) = 0$  переходов второго рода. Так, например, если группа  $L$  содержит инверсию в  $\varepsilon_m$ , то нечетных по степеням  $\{\eta_i\}$  полиномов в ЦРБИ не содержится и, следовательно,  $b_\alpha^{(1)} = 0$ . Часто  $b_\alpha^{(1)} = 0$  и в тех случаях, когда инверсия координат в  $L$  отсутствует, но «вращений» достаточно, чтобы нечетные инварианты были только высокой степени. Пример такой группы  $L = C243$  (см. п. 3.1.3).

Характерная черта переходов второго рода, а именно то, что ПП в низкосимметричной фазе растет из нуля, сильно облегчает математическое решение радиальной задачи. В этом случае фактически приходится изучать свойства «малых» решений нелинейных уравнений состояния. Понятие «малый» для корня нелинейного уравнения состояния подразумевает, что решение  $|\eta^*| = \sqrt{\sum_i (\eta_i^*)^2}$ , соответствующее рассматриваемой фазе  $\alpha$ , меньше всех остальных решений уравнений состояния симметрии  $G_\alpha$  (в том числе и неустойчивых в термодинамическом смысле). Поскольку ПП можно всегда выбрать так, что его величина будет меняться от 0 до 1, то ясно, что малость решения никакого отношения не имеет к величине реальных смещений атомов или других различий в вероятностях распределения заряда, на которых реализуется ПП.

Большая часть известных переходов — это переходы первого рода. Поэтому основная цель нашего рассмотрения радиальной задачи — обсудить методы описания фаз, соответствующих немалым решениям уравнений состояния. Характерные свойства таких фаз, их взаимосвязь с фазами, описываемыми малыми решениями, при предварительном обсуждении в этом разделе разберем на примере однокомпонентного ПП. Естественно, что при этом обсуждении знаки и величины всех коэффициентов разложения произвольны.

Для однокомпонентного ПП целый рациональный базис инвариантов состоит всего из одной функции  $J_1 = \eta^2$ ,

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + a_4 J_1^4 + \dots, \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2\eta(a_1 + 2a_2 J_1 + 3a_3 J_1^2 + 4a_4 J_1^3 + \dots) = 0, \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} &= 2(a_1 + 2a_2 J_1 + 3a_3 J_1^2 + 4a_4 J_1^3 + \dots) + \\ &+ 4\eta^2(2a_2 + 6a_3 J_1 + 12a_4 J_1^2 + \dots) \geq 0. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Уравнение состояния (4.7) имеет, вообще говоря, бесконечное число решений, причем все фазы, соответствующие  $\eta \neq 0$ , имеют одну и ту же симметрию. Для физики представляют интерес только действительные положительные решения  $J_1 = \eta^2$ . Такие решения могут возникать, если хотя бы один из коэффициентов  $a_i < 0$ . Пусть  $a_i > 0$  при  $i \neq 1$  и  $a_1 < 0$ , тогда по известным теоремам алгебры [98] возможно только одно действительное положительное решение (4.7), малое при малых  $a_1$ . Это и есть то решение

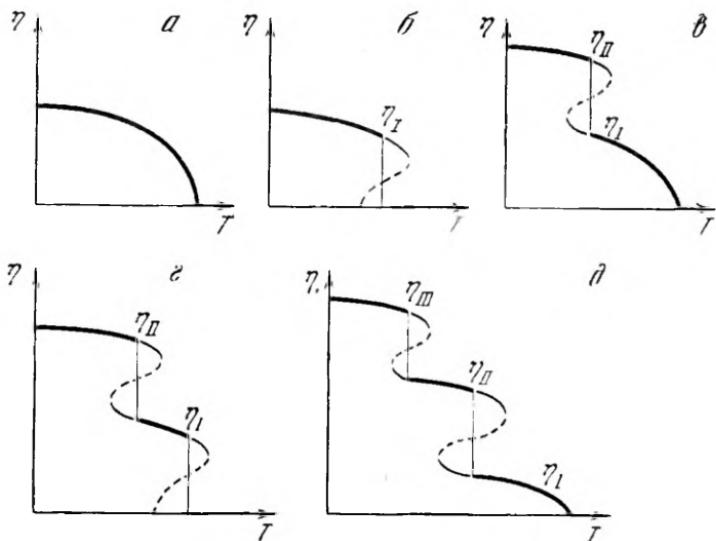


Рис. 25. Качественный вид зависимости  $\eta(T)$  в различных моделях  $F(\eta)$   
 $a - a_2 < 0, a_3, a_4 \dots > 0$ ,  $b - a_2 > 0, a_3 < 0, a_4, a_5 \dots > 0$ ,  $c - a_2, a_4 < 0, a_3, a_5, a_6 \dots > 0$  и далее в соответствии с текстом

уравнения состояния, которое описывает низкосимметричную фазу при переходах второго рода. Если в (4.4) отрицателен любой другой коэффициент  $a_j < 0$  (но  $a_k > 0, k \neq j$ ), то в некоторых областях пространства коэффициентов потенциала  $a_i$  могут возникать положительные решения уравнений состояния. Возникают они всегда парами, причем условие устойчивости (4.8) указывает, что только одно из этих решений (большее) соответствует низкосимметричной фазе. Второе решение описывает неустойчивое состояние системы. Переход в фазу с конечным значением  $\eta$  из высокосимметричной — всегда первого рода. Однако можно говорить, что он близок к переходу второго рода, так как большее решение уравнения (4.7), соответствующее устойчивому состоянию, при непрерывном изменении феноменологических параметров непрерывно переходит в решение, пропорциональное  $a_1$ . Заметим, что путь аналитического продолжения большего решения уравнения состояния проходит через области пространства феноменологических параметров  $a_i$ , в которых несколько рядом стоящих коэффициентов  $a_i, a_{i-1}, a_{i-2}, \dots, < 0$ . В этих областях тоже существует не более двух положительных решений, из которых только большее устойчиво.

В тех областях пространства коэффициентов (4.6), где два не рядом стоящих  $a_i < 0$  (например,  $a_i < 0$  и  $a_{i+2} < 0$ ), есть участки, где существуют четыре положительных решения (4.7). Из них согласно (4.8) два соответствуют устойчивым и два неустойчивым состояниям системы. Между устойчивыми состояниями

низкой симметрии возможны фазовые переходы (первого рода!). Вблизи областей пространства коэффициентов, где происходят такие *изоструктурные* переходы, имеет смысл отличать фазовый переход из высокосимметричной фазы в низкосимметричную, близкий ко второму роду (переход в фазу с меньшим значением величины ПП), от перехода существенно первого рода (в фазу с большим значением ПП). Все сказанное удобно проиллюстрировать на рисунке. Будем изображать  $|\eta|$  как функцию внешнего параметра  $\theta$  в разных областях феноменологических параметров. Под рис. 25,  $a-d$  указаны те коэффициенты (4.6), которые должны существенно зависеть от  $\theta$ , т. е. проходить через свои критические значения (в том числе и менять знак), чтобы осуществлялась изображенная зависимость  $\eta(\theta)$ .

Отметим характерную особенность рис. 25, связанную с тем, что в целом рациональном базисе нет нечетных инвариантов. Из (4.7)

$$\frac{\partial a_1}{\partial \theta} + 2 \frac{\partial a_2}{\partial \theta} J_1 + \dots + 2\eta \frac{\partial \eta}{\partial \theta} (2a_2 + 6a_3 J_1 + \dots) = 0, \quad (4.9)$$

откуда видно, что при  $\eta \rightarrow 0$   $\partial \eta / \partial \theta \rightarrow \infty$ . Этот результат справедлив только в отсутствие внешних полей, сопряженных ПП.

**4.1.2. Аналитические свойства малых решений и переходы второго рода.** Решение радиальной задачи для переходов второго рода, если низкосимметричной фазе соответствует одномерное подпространство  $\epsilon_n$ , формально сводится к нахождению малого решения  $\eta \neq 0$  уравнения состояния

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta (\alpha_0 + \alpha_1 \eta + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_3 \eta^3 + \dots) = 0 \quad (4.10)$$

вблизи линии  $\alpha_0 = 0$ . Если все коэффициенты  $\alpha_i$  ( $i > 1$ ) полинома в скобках величины одного порядка, то решение этого вопроса хорошо известно в теории рядов:

$$\eta = -A\alpha_0 + B\alpha_0^2 - C\alpha_0^3 + D\alpha_0^4 - E\alpha_0^5 + \dots, \quad (4.11)$$

причем

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\alpha_1}, & B &= -\frac{\alpha_2}{\alpha_1^3}, & C &= \frac{2\alpha_2 - \alpha_1 \alpha_3}{\alpha_1^5}, \\ D &= \frac{5\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 - \alpha_1^2 \alpha_4 - 5\alpha_2^3}{\alpha_1^7}, \\ E &= \frac{1}{\alpha_1^9} (6\alpha_1^2 \alpha_2 \alpha_4 + 3\alpha_1^2 \alpha_3^2 + 14\alpha_2^4 - \alpha_1^3 \alpha_5 - 21\alpha_1 \alpha_2^2 \alpha_3). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Полученные после подстановки (4.11) бесконечные ряды в ответах на вопросы радиальной задачи сходятся к правильному ответу во всей области значений коэффициентов уравнения (4.5), в которой нет решений  $\eta_i$ , отвечающих непосредственно от наименьшего. За границами этих областей ряды к точному ответу не сходятся. Однако наиболее интересные вопросы в теории фазовых переходов возникают в связи с описанием свойств вещества в тех областях фазовой диаграммы, в которых два или большее число коэффициентов ряда  $F$  имеют один и тот же порядок малости.

В этом случае на фазовой диаграмме существуют особые точки и даже целые линии ветвления решений уравнений состояния, вблизи которых аномалии физических характеристик существенно зависят от термодинамического пути.

Проиллюстрируем сказанное на простом примере описания перехода с однокомпонентным ПП. В этом случае из (4.7) с учетом (4.11), (4.12) следует, что вблизи линии  $a_1=0$  при  $a_2 > 0$  малое решение  $\eta^2 \sim |a_1|$ . Однако на термодинамическом пути, проходящем через точку  $a_1=a_2=0$ , ряд (4.11) теряет сходимость, и зависимость  $\eta^2$  от расстояния до этой точки определяется траекторией точки, изображающей систему на плоскости  $(a_1, a_2)$ . Пусть эта траектория имеет вид  $a_2 = \pm \lambda (-a_1)^\mu$ . Если  $0 \leq \mu \leq 1/2$ , то  $\eta^2 \sim a_1^{1-\mu}$ . Если же  $\mu \geq 1/2$ , то  $\eta^2 \sim a_1^{1/2}$ . Следовательно, вдоль особой линии  $a_1=0$  индекс Плюзо обратного ряда, определяющий зависимость  $\eta$  от внешних условий, меняется непрерывно в интервале  $[1/4, 1/2]$ . Соответственно изменяется характер аномалий всех физических свойств.

Решение радиальной задачи в случае фаз, которым соответствует двумерное или более многомерное подпространство  $\varepsilon_m$ , тоже нельзя свести к переходу от (4.10) к (4.11), так как возникает необходимость в вычислении малых решений системы двух уравнений типа (4.10), причем два коэффициента, допустим  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$ , малы. Подчеркнем, что перечисленные трудности возникают даже при описании физических свойств тех фаз, которые граничат с высокосимметричной по линии переходов второго рода.

В этом разделе рассмотрен простой способ обойти отмеченные трудности. Идейной основой служит такая переформулировка радиальной задачи, которая дает возможность, не решая уравнений состояния, сразу получить аналитические выражения для границ фаз и аномалий физических свойств вычислять уже на этих границах. При описании конкретных переходов необходимо сравнить предсказанные аномалии или виды фазовых диаграмм с наблюдаемыми и на этой основе выбрать аналитическую аппроксимацию термодинамического пути. Если термодинамический путь задан, математическая сторона радиальной задачи получает полное решение в теории рядов. Излагаемый метод использует свойства малых решений только в несущественной своей части и поэтому допускает обобщение на случай переходов первого рода, которое проводится в следующей главе.

Пусть есть уравнение состояния (4.10) и условие устойчивости низкосимметричной фазы

$$\beta_0 + \beta_1 \eta + \beta_2 \eta^2 + \beta_3 \eta^3 + \beta_4 \eta^4 + \dots \geq 0. \quad (4.13)$$

Граница фазы соответствует знаку равенства в (4.13). При переходах второго рода, если  $\beta_0$  не мало, (4.13) сводится к  $\beta_0 \geq 0$ . Следовательно, граница низкосимметричной фазы на плоскости  $p=0$  проходит через точку  $\alpha_0(p, 0) = \beta_0(p, 0) = 0$ . Проследим за тем, как расположена эта граница в плоскости критических для рассматриваемого случая параметров  $(\alpha_0, \beta_0)$  в зависимости от других коэффициентов (4.10) и (4.13), если  $\beta_0$  тоже мало. На этой

границе должно существовать решение  $\eta_0$ , которое обращает в нуль (4.10) и (4.13). Этот факт аналитически записывается в виде равенства нулю результанта двух уравнений. Поскольку уравнения бесконечные, то результанты этих уравнений — определители бесконечного порядка. Для наглядности запишем результант (4.10) и (4.14) в форме

$$\left| \begin{array}{cccccc} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \dots & \dots \\ 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \dots \\ \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \dots & \dots \\ \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \dots & \dots \\ 0 & \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right| = 0. \quad (4.14)$$

В (4.14)  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  равноправны. Пусть  $\beta_1 \neq 0$  (или  $\alpha_1 \neq 0$ ). Тогда для границы фазы, описываемой малым решением, можно положить

$$\alpha_0 = \lambda_1 \beta_0 + \lambda_2 \beta_0^2 + \lambda_3 \beta_0^3 + \lambda_4 \beta_0^4 + \dots \quad (4.15)$$

Подставив (4.15) в (4.14) и раскрыв определитель по столбцам получим ряд по степеням  $\beta_0$ :

$$\begin{aligned} & (\alpha_1 - \lambda_1 \beta_1) \beta_0 + (\alpha_2 - \lambda_1 \beta_2 + \lambda_2 \beta_1^2) \beta_0^2 + (\alpha_3 - \lambda_1 \beta_3 + \\ & + 2\lambda_2 \beta_1 \beta_2 - \lambda_3 \beta_1^3) \beta_0^3 + \dots = 0. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Тождество (4.16) и решает поставленную задачу: последовательно приравнивая нулю коэффициенты при  $\beta_0$ ,  $\beta_0^2$ ,  $\beta_0^3$  и т. д., получаем  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3, \dots$ .

В модели (4.6) условие устойчивости (4.13) принимает вид

$$2a_2 + 6a_3\eta^2 + 12a_4\eta^4 + \dots \geq 0. \quad (4.17)$$

Для того чтобы можно было непосредственно применить результат (4.16), заменим (4.10) на эквивалентное уравнение, но содержащее только один малый коэффициент. Воспользовавшись уравнением, которое возникает при равенстве нулю левой части (4.17), получим

$$\alpha_1 - 3a_3\eta^4 - 8a_4\eta^6 - 15a_5\eta^8 + \dots = 0. \quad (4.18)$$

В математической формулировке поставленного вопроса могут возникать отклонения, например в (4.10) и (4.13)  $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ . В этом случае при малых  $\alpha_2$  разложение (4.11) для малого решения идет по степеням  $\alpha_0^{1/2}$ . Соответственно (4.15) заменяется на

$$\alpha_0 = \lambda_1 \beta_0 + \lambda_2 \beta_0^{3/2} + \lambda_3 \beta_0^2 + \dots \quad (4.19)$$

Результа́нт (4.14) после подстановки (4.19) можно записать по степе́ням  $\beta_0^{\frac{1}{2}}$ :

$$(\alpha_2 - \lambda_1 \beta_2) \beta_0 + [(\alpha_3 - \lambda_1 \beta_3)^2 + \lambda_{3,1}^2 \beta_2^3] \beta_0^{\frac{3}{2}} + \\ + [\alpha_4 - \lambda_4 \beta_4 + \frac{3}{2}(-\beta_2)^{\frac{1}{2}} \lambda_{3,2} \beta_3 + \lambda_2^2 \beta_2] \beta_0^2 + \dots = 0. \quad (4.20)$$

Формально приравнивая нуль коэффициенты при разных степе́нях в (4.20) при  $\beta_2 > 0$ , получаем мнимое значение для  $\lambda_{3,2}$ ,  $\lambda_{5,2}$ . Однако полная запись ряда (4.19) имеет действительный вид, так как при  $\beta_2 > 0$  граница лежит в области  $\beta_0 < 0$ .

Ясно, что рассмотренный вопрос математически идентичен вопросу о границе высокосимметричной и низкосимметричной фаз при переходе первого рода. В этом случае равенство энергий низкосимметричной и высокосимметричной фаз заменяет (4.13), и все рассуждения остаются в силе. Это замечание имеет смысл для переходов первого рода, происходящих вблизи точки перехода второго рода. Например, вблизи точки, описанной в п. 11, перехода второго рода в одну из антизоструктурных фаз решение уравнения состояния, соответствующее низкосимметричной фазе, мало. Поэтому все приведенные рассуждения остаются в силе, хотя высоко- и низкосимметричные фазы граничат по линии переходов первого рода.

В заключение обсудим вопрос о связи полученных результатов с экспериментом. Все коэффициенты неравновесного потенциала зависят от внешних условий, например  $p$  и  $\theta$ . На плоскости  $p-\theta$  вблизи линии  $\alpha_0(p, \theta)=0$ , на которой малое решение обращается в нуль, эту зависимость можно представить в виде степенных рядов по  $(p-p_0)/p_0$  и  $(\theta-\theta_0)/\theta_0$ , где  $p_0$  и  $\theta_0$  — координаты точки пересечения термодинамического пути  $p=p(0)$  и  $\alpha_0(p, \theta)=0$ . Естественно, что разложение всех коэффициентов, кроме  $\alpha_0(p, \theta)$  ( $\alpha_0$  и  $\beta_0$ , если термодинамический путь проходит вблизи особой точки на плоскости  $p-\theta$ ), будет начинаться с нулевого члена. Таким образом, все полученные в приведенном методе ответы можно записать в виде соотношения между непосредственно измеряемыми величинами. Поэтому ниже под фазовой диаграммой будем подразумевать без оговорок фазовую диаграмму в пространстве коэффициентов потенциала. Экспериментальная фазовая диаграмма есть некоторая двумерная поверхность  $\sigma$  в этом пространстве. Аналитические соотношения между коэффициентами, определяющие границы фаз, — это гиперповерхности в пространстве коэффициентов  $F$ . Пересечение этих гиперповерхностей с  $\sigma$  дает линии на  $\sigma$ , которые соответствуют реальным границам фаз. Вычисление зависимости коэффициентов потенциала  $F$  от  $p$  и  $\theta$  — дело микроскопической теории. Однако в описание разных экспериментальных результатов входят одни и те же коэффициенты потенциала, и это позволяет найти соотношения между реально измеримыми величинами, которые следуют из самого наличия  $F$ , без конкретизации вида поверхности  $\sigma$  в пространстве коэффициентов. Определение этих соотношений и есть цель феноменологической теории. Поэтому

в дальнейшем, оставляя в стороне вопрос о восстановлении  $F$  из эксперимента, ограничимся обсуждением результатов теории в виде соотношений между коэффициентами потенциала.

**4.1.3. Иллюстрирующие примеры. Пример 4.** Установить взаимное расположение на фазовой диаграмме низкосимметричных фаз, описываемых малыми решениями уравнений состояния, и высокосимметричной фазы, если: а) группа  $L=B6\alpha$ ; б)  $L=B12\alpha$ .

Группы  $B6\alpha$ ,  $B12\alpha$  и симметрия соответствующих низкосимметричных фаз описаны в п. 2.2.2, ЦРБИ построен в п. 3.1.3.

а) Если  $L=B6\alpha$ , то ЦРБИ состоит из двух функций:

$$J_1 = \eta^2, \quad J_2 = \eta^3 \cos 3\varphi.$$

Следовательно, для фаз, описываемых малыми решениями, неравновесный потенциал можно представить в форме ряда вида (4.3), (4.4). (4.4):

$$F = a_1\eta^2 + b_1\eta^3 \cos 3\varphi + a_2\eta^4 + c_{12}\eta^5 \cos 3\varphi + \\ + a_3\eta^6 + b_2\eta^6 \cos^2 3\varphi + \dots \quad (4.21)$$

Соответствующие (4.21) уравнения состояния

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta (2a_1 + 3b_1 \eta \cos 3\varphi + 4a_2\eta^2 + 5c_{12}\eta^3 \cos 3\varphi \dots) = 0, \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = -3\eta^3 \sin 3\varphi (b_1 + c_{12}\eta^2 + 2b_2\eta^3 \cos 3\varphi + c_{12}\eta^4 + \dots) = 0$$

для однопараметрической фазы, в которой  $\cos 3\varphi = +1$  (фаза I), переходят в уравнение для величины  $\eta$ :

$$2a_1 + 3b_1\eta + 4a_2\eta^2 + 5c_{12}\eta^3 + 6(a_3 + b_2)\eta^4 + \dots = 0. \quad (4.23)$$

Уравнение (4.23) соответствует (4.10). Условия устойчивости этой фазы распадаются на два неравенства:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = \eta [3b_1 + 8a_2\eta + 15c_{12}\eta^2 + 24(a_3 + b_2)\eta^3 + \dots] \geq 0, \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} = -9\eta^3 [b_1 + c_{12}\eta^2 + 2b_2\eta^3 + c_{12}\eta^4 + \dots] \geq 0. \quad (4.25)$$

Рассмотрим устойчивость этой фазы относительно флюктуаций величины ПП. При малых  $\eta$  устойчивость по отношению к этим флюктуациям нарушается при  $b_1 \sim \eta$ . Очевидно, что вблизи  $a_1 = b_1 = 0$  непосредственно применять соотношение (4.11) нельзя, так как зависимость  $\eta$  ( $a_1, b_1, \dots$ ) существенно определяется видом термодинамического пути в эту точку. Однако можно записать линию границы фазы I в параметрическом виде:

$$a_1 - 2a_2\eta^2 - 10c_{12}\eta^3 - 18(a_3 + b_2)\eta^4 + \dots = 0, \\ b_1 + \frac{8}{3}a_2\eta + 5c_{12}\eta^2 + 8(a_3 + b_2)\eta^3 + \dots = 0. \quad (4.26)$$

В такой форме вопрос о границе полностью сводится к (4.10), (4.13), и его решение дается в (4.16). После переобозначений получаем

$$a_1 = \frac{9}{32a_2} b_1^2 + \frac{3}{2^{10}a_2^3} b_1^3 - \frac{3^6}{2^{17}a_2^5} \left[ \frac{2^5 a_2}{3} (a_3 + b_2) - 5^2 c_{12}^2 \right] b_1^4. \quad (4.27)$$

Поскольку устойчивость высокосимметричной фазы относительно малых флуктуаций ограничена только условием  $a_1 \geq 0$ , то области существования фазы  $\eta=0$  (фазы 0) и (фазы I)  $\eta \neq 0$ ,  $\cos 3\varphi = +1$  перекрываются. Граница между этими фазами идет по линии переходов первого рода, определяемой уравнением

$$F = \eta^2 [a_1 + b_1 \eta + a_2 \eta^2 + c_{12} \eta^3 + (a_3 + b_2) \eta^4 + \dots] = 0. \quad (4.28)$$

Поскольку  $\eta \neq 0$ , то систему уравнений (4.28) и (4.23) снова можно рассматривать как параметрическую запись линии. Переход к явному виду записи этой линии сводится к вычислению (4.16). Простым переобозначением коэффициентов в (4.10), (4.13) получаем, что граница между этими фазами на плоскости  $(a_1, b_1)$  идет по линии

$$a_1 = \frac{1}{2^2 a_2} b_1^2 + \frac{c_{12}}{2^3 a_2^3} b_1^3 + \frac{3c_{12}^2 - 2^2 (a_3 + b_2) a_2}{2^6 a_2^5} b_1^4. \quad (4.29)$$

Чтобы определить границу между фазой 0 ( $\eta=0$ ) и фазой II ( $\eta \neq 0$ ,  $\cos 3\varphi = -1$ ), заметим, что уравнение состояния для величины  $\eta$  в этой фазе, условие устойчивости и равенство энергии нулю получаются из (4.23)–(4.25) путем замены  $b_1 \rightarrow -b_1$ ,  $c_{12} \rightarrow -c_{12}$  и т. д.

Аналитические выражения для линий (4.27) и (4.29) инвариантны относительно этой подстановки. Поэтому линии лабильности и стабильности фазы II при  $c_{12} > 0$ ,  $c_{112} > 0 \dots$  на плоскости  $(a_1, b_1)$  есть просто зеркальное отражение в  $b_1=0$  соответствующих линий для фазы I при  $c_{12} < 0$ ,  $c_{112} < 0 \dots$  Устойчивость фазы I (II) относительно флуктуаций  $\varphi$  определяется неравенством

$$b_1 \pm 2b_2 x^3 + c_{12} x^2 + c_{112} x^4 + \dots \leq 0. \quad (4.30)$$

С учетом (4.22) получаем, что линию границы можно записать в виде разложения

$$a_1 = 2 \frac{a_2}{c_{12}} b_1 \pm \frac{\Delta}{c_{12}^{5/2}} (-b_1)^{3/2} + \\ + \frac{3\Delta b_2 + 2a_2 c_{12} c_{112} - 3a_3 c_{12}^2}{c_{12}^4} b_1 + \dots, \quad (4.31)$$

где  $\Delta = 4a_2 b_2 - c_{12}^2$ . Из (4.31) следует, что линии границ для фаз I и II, определяемые по устойчивости относительно флуктуаций  $\varphi$ , подходят с общей касательной  $a_1 = 2 \frac{a_2}{c_{12}} b_1$  к точке  $a_1 = b_1 = 0$ . Эти линии либо расходятся при удалении от этой точки, если

$\Delta > 0$ , причем  $a_1^I - a_1^{II} \sim (-b_1)^{\eta_1}$ , либо области существования фаз I и II перекрываются ( $\Delta < 0$ ), и тогда между фазами I и II возможен фазовый переход первого рода (антиизоструктурный фазовый переход). Линия этого перехода легко записывается в параметрической форме в виде трех уравнений от двух параметров,  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Для получения аналитического выражения этой линии в явном виде требуется последовательное вычисление двух результаントв типа (4.14). Однако ее легко вычислить и более простым путем; из (4.31) ясно, что линия границы фаз I и II имеет вид

$$a_1 = 2 \frac{a_1}{v_{12}} b_1 + k_1 b_1^{\eta_1} + k_2 b_1^2 + \dots, \quad (4.32)$$

где коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  не представляет труда вычислить по теории возмущений.

В самой низкосимметричной фазе III (в которой  $\cos 3\varphi \neq \pm 1$ ) уравнений состояния два. Вопрос о границах этой фазы сводится к уже решенному вопросу о границах фаз I и II следующим рассуждением. Одно из условий устойчивости фазы III, даже без предположения о разложимости  $F$  в ряд по малым  $\eta$ , можно записать в виде

$$\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \eta^2} \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \varphi^2} - \left( \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \eta \partial \varphi} \right)^2 \equiv 9\eta^2 \sin^2 3\varphi (F_{,11}F_{,22} - F_{,12}^2) \geq 0, \quad (4.33)$$

где  $F_{,lm} = \partial^2 F / \partial J_l \partial J_m$ .

Неравенство (4.33) распадается на три:

$$\eta^2 \geq 0, \quad \sin^2 3\varphi \geq 0, \quad F_{,11}F_{,22} - F_{,12}^2 \geq 0. \quad (4.33a)$$

Если не предполагать, что  $\Delta = 4a_2b_2 - c_{12}^2$  мало, то  $F_{,11}F_{,22} - F_{,12}^2 \geq 0$  при малых  $\eta^2$  переходит в  $\Delta > 0$ . Если это условие выполнено, то границы фазы III на плоскости  $(a_1, b_1)$  определяются неравенством  $\sin^2 3\varphi \geq 0$  или  $-1 \leq \cos 3\varphi \leq 1$ . Это фактически граница существования действительного решения для  $\varphi$  в уравнениях состояния (3.26), определяющих ПП в фазе III. Запишем эту границу в виде

$$F_{,1}(J_1, \pm J_1^{\eta_1}) = 0, \quad F_{,2}(J_1, \pm J_1^{\eta_1}) = 0, \quad (4.34)$$

который полностью идентичен записанной без разложения по  $\eta$  границе устойчивости фазы I (или II) относительно флуктуаций  $\varphi$ . Действительно,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \Big|_{I, II} \equiv \mp 4\eta^3 F_{,2}(J_1, \pm J_1^{\eta_1}) \geq 0,$$

а уравнение состояния этих фаз имеет вид

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} \Big|_{I, II} = 2F_{,1}(J_1 \pm J_1^{\eta_1}) \mp 3\eta F_{,2}(J_1, \pm J_1^{\eta_1}) = 0.$$

Следовательно, аналитическая запись границы устойчивости фаз I и II относительно флуктуаций  $\varphi$  всегда совпадает с записью од-

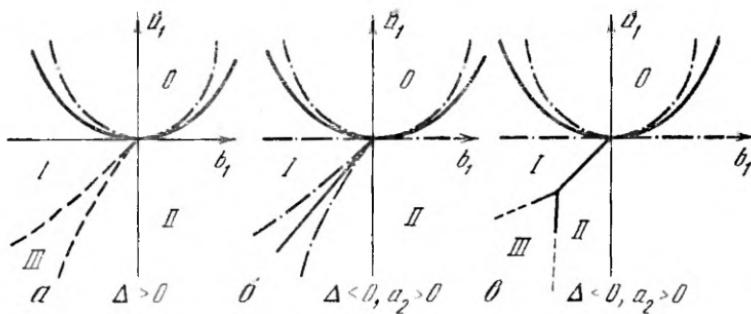


Рис. 26. Вид фазовых диаграмм в пространстве коэффициентов феноменологического потенциала для группы  $L=B6a$

$a, b$  — малые решения,  $c$  — модель восьмой степени

ной из границ действительности решений уравнения состояния фазы III (см. рис. 26,  $a, b$ ). Если физические свойства фазы определяются малым решением уравнения состояния, то условие (4.33) и есть самое сильное ограничение, определяющее область существования фазы III. Следовательно, если  $\Delta > 0$  и  $\eta$  мало, то из (4.31) получаем, что в области

$$-\frac{\Delta}{c_{12}^{5/2}} (-b_1)^{5/2} < a_1 - 2 \frac{a_1}{c_{12}} b_1 < \frac{\Delta}{c_{12}^{5/2}} (-b_1)^{5/2}$$

существует фаза III, граничащая с фазами I и II по линии переходов второго рода. При больших  $\Delta < 0$  фаза III, описываемая малым решением уравнений состояния, не существует (рис. 26,  $a, b$ ).

б) Если  $L=B12a$ , то ЦРБИ состоит из двух функций,  $J_1 = \eta^2$ ,  $J_2 = \eta^6 \cos 6\varphi$ ,

$$F(J_1, J_2) = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + a_4 J_1^4 + b_1 J_2 + b_2 J_2^2 + c_{12} J_1 J_2. \quad (4.35)$$

Соответствующее (4.25) уравнение состояния для фаз I ( $\cos 6\varphi = +1$ ) и II ( $\cos 6\varphi = -1$ ) имеет вид

$$a_1 = 2a_2\eta^2 + 3(a_3 \pm b_1)\eta^4 + (a_4 \pm c_{12})4\eta^6 + \dots = 0. \quad (4.36)$$

Условие устойчивости фаз I и II относительно флуктуаций  $\varphi$ , как и в случае  $B6a$ , совпадает с одним из условий действительности решений фазы III. Поэтому при не малых  $\Delta = 4a_2b_2 - c_{12}^2 > 0$  и малых  $\eta$  линию перехода второго рода между фазами I  $\rightarrow$  III и II  $\rightarrow$  III можно записать в виде

$$a_1 = \frac{2a_2}{c_{12}} b_1 + \frac{4a_2c_{12} - 6c_{12}a_3}{c_{12}^3} b_1^2 + Rb_1^3 \mp \frac{2}{c_{12}^4} \frac{4a_2b_2 - c_{12}^2}{c_{12}^4} b_1^3 + \dots \quad (4.37)$$

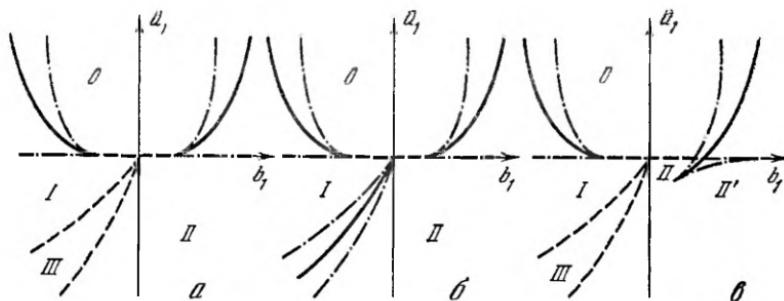


Рис. 27. Вид фазовых диаграмм в пространстве коэффициентов потенциала для группы  $L=B12\alpha$

$a - \Delta > 0, a_3 > a_2 > 0$ ,  $b - \Delta < 0, a_2 > 0, a_3 > a_2$ ,  $b' - \Delta > 0, a_2 > 0, a_3 < b_1$

Здесь  $R$  — некоторое громоздкое выражение из коэффициентов, которое легко получить из (4.21). Отметим характерную для  $B12\alpha$  особенность: линии (4.37) переходов 2-го рода, ограничивающие область существования фазы III, если  $\Delta > 0$  (или линии, определяющие максимальный гистерезис при переходе первого рода между фазами I и II, если  $\Delta < 0$ ), расположены вдоль кубической кривой, причем отклонения от нее в обе стороны вблизи  $b_1=0$  пропорциональны  $b_1^3$ .

Условие устойчивости относительно флюктуаций  $\eta$  для фаз I и II определяются выражением

$$2a_2 + 6(a_3 \pm b_1)\eta^2 + 12(a_4 \pm c_{12})\eta^4 + \dots \geq 0. \quad (4.38)$$

При не малых  $a_2 > 0$  и малых  $\eta^2$  переход между фазой 0 и фазами I и II всегда может протекать как переход второго рода (см. рис. 27, а, б).

Аналогично можно описать границу между фазами I и 0 при малом  $a_1, a_2$  и не малых  $b_1 < 0, a_3 + b_1 > 0$  (или между фазами II и 0 при  $b_1 < 0, a_3 - b_1 > 0$ ). Результат будет мало отличаться от результата для однокомпонентного ПП (см. п. 4.1.1).

*Пример 2.* В п. 2.2.2 показано, что если ПП соответствует  $C48\alpha$ , то возможны шесть разных по симметрии низкосимметричных фаз. Определить, какие из этих фаз могут граничить с высокосимметричной хотя бы в точке перехода второго рода на плоскости двух термодинамических переменных (например,  $p=0$ ). Какое максимальное число фаз может подходить к одной точке на фазовой диаграмме? Какая очередность смены низкосимметричных фаз при последовательных фазовых переходах? Каковы аномалии обобщенных восприимчивостей при последовательных переходах?

По результатам п. 3.1.3 запишем неравновесный потенциал для  $C48\alpha$  в виде

$$F = F(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4, \quad \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2). \quad (4.39)$$

Уравнения состояния в общем случае имеют вид (3.47), а для конкретных фаз (3.48). Уже из вида (3.48) легко заключить, что малые решения для фаз I—III существуют только вдоль линии на плоскости  $p-\theta$ , определяемой уравнением  $F_{,1}(0, 0, 0)=0$ . Малые решения для фаз IV и V могут существовать только вблизи точек  $F_{,1}(0, 0, 0)=0$ ,  $F_{,2}(0, 0, 0)=0$ . Вероятность экспериментального обнаружения малых решений для фазы VI на плоскости  $p-\theta$  пренебрежимо мала. Действительно, если область малых решений для фазы с симметрией VI существует на плоскости  $p-\theta$ , то она расположена вблизи точки, координаты которой должны удовлетворять трем независимым уравнениям  $F_{,1}(p, \theta)=F_{,2}(p, \theta)=F_{,3}(p, \theta)=0$ . Условия устойчивости фазы I при малых  $\eta^2$

$$\begin{aligned} 2F_{,2} + 3F_{,11} &> 0, \quad 2F_{,2} + F_{,11} > 0, \\ 4F_{,2}^2 + 4F_{,2}F_{,11} - 2\eta^2 F_{,3}F_{,11} &> 0 \end{aligned} \quad (4.40)$$

не вносят каких-либо ограничений на возможность перехода второго рода вдоль линии  $F_{,1}(\eta^2=0)=0$ . Условия устойчивости малых решений для фазы II

$$2F_{,2} + F_{,11} > 0, \quad F_{,2} < 0 \quad (4.41)$$

тоже не противоречивы. Однако уже для фазы III условия устойчивости

$$F_{,11} > 0, \quad F_{,2} > 0, \quad -2F_{,2} + \eta^2 F_{,3} > 0 \quad (4.42)$$

противоречивы при конечных  $F_{,2}$ ,  $\eta=0$  и малых  $\eta^2$ . Это означает, что переход второго рода в эту фазу может осуществляться только в точке на плоскости  $p-\theta$ , в которой  $F_{,1}=F_{,2}=0$ .

Для фазы IV условия устойчивости

$$\begin{aligned} F_{,11} &> 0, \quad (\eta_1^2 - \eta_3^2) F_{,3} > 0, \\ (\eta_3^2 - \eta_1^2) [F_{,11}F_{,3} + F_{,3}^2\eta_1^2 + \eta_3^2 F_{,3}F_{,12} + 4(\eta_1^2 - \eta_3^2) + o(\eta^2)] &\geq 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

всегда противоречивы при малых  $\eta^2$ .

Условия устойчивости фазы V

$$F_{,11} \geq 0, \quad F_{,11}F_{,22} - F_{,12}^2 \geq 0, \quad F_{,3} \geq 0 \quad (4.44)$$

не содержат ограничений на возможность перехода второго рода.

После этого предварительного анализа условий задачи можно ответить на первый вопрос: четыре низкосимметричные фазы могут граничить с высокосимметричной хотя бы в точке перехода второго рода. Координаты этой точки на плоскости  $p-\theta$  определяются двумя уравнениями  $F_{,1}(0)=F_{,2}(0)=0$ .

Рассмотрим потенциал вблизи этой точки

$$\begin{aligned} F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + \dots + b_1 J_2 + b_2 J_2^2 + \dots \\ \dots + d_1 J_3 + \dots + c_{12} J_1 J_2 + \dots + c_{12} J_1^2 J_2 + c_{13} J_1 J_3. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Применяя описанную в предыдущем разделе методику, получаем, что при  $a_2 > 0$ ,  $b_1 + a_2 > 0$  фаза II существует, если  $a_1 < 0$  или

$$a_1 < \frac{-1}{3(a_3 + c_{12})} (b_1 + a_2)^2 + \frac{4(a_4 + c_{112} + b_2)}{3^3(a_3 + c_{12})^3} (b_1 + a_2)^3 + \dots \quad (4.46)$$

при  $b_1 + a_2 < 0$ . Второе условие устойчивости (4.41) определяет линию

$$a_1 = \frac{2a_2}{c_{12}} b_1 + \frac{4a_2 b_2 - c_{12}^2 + 2a_2 c_{112} - 3a_3 c_{12}}{c_{12}^3} b_1^2 + \dots \quad (4.47)$$

Эта линия при  $\Delta = 4a_2 b_2 - c_{12}^2 > 0$  есть линия перехода второго рода в фазу V. Если  $\Delta < 0$ , то линия (4.47) определяет границу устойчивости фазы II и проходит по области, где стабильна либо фаза III  $d_1 > 0$ , либо фаза I при  $d_1 < 0$ . Фаза III существует на фазовой диаграмме  $(a_1, b_1)$ , только если  $d_1 > 0$ . Одна граница устойчивости этой фазы

$$a_1 = -\frac{2a_2}{c_{12}} b_1 + \left( \frac{2a_2 c_{112} - 3a_3 c_{12}}{c_{12}^3} + \frac{4a_1 b_2 - c_{12}^2}{2c_{12}^3} \right) b_1^2 + \dots \quad (4.48)$$

представляет собой либо границу перехода второго рода в фазу V (если  $\Delta > 0$ ), либо проходит в области стабильности фазы II. Из (4.47) и (4.48) видно, что максимальный гистерезис при переходе первого рода между фазами II и III вблизи точки  $a_1 = b_1 = 0$  аномально мал. Обсуждение границ существования фазы V при малых  $\eta^2$ ,  $d_1 > 0$ ,  $\Delta > 0$  вполне аналогично приведенному выше обсуждению границ фазы III для B6a.

Линии переходов второго рода, ограничивающие область существования фазы V, имеют в точке  $a_1 = b_1 = 0$  общую касательную.

Вторая линия, граница устойчивости фазы III,

$$b_1 = \frac{4c_{12} - d_1}{8a_2} a_1 + \frac{(4c_{12} - d_1)(d_1 + 12a_3 + 2c_{12}) - 4a_2(8c_{112} + 8b_2 + c_{13})}{16a_2^3} a_1^2 + \dots \quad (4.49)$$

проходит по области стабильности фазы I.

Одна из границ устойчивости фазы I проходит по области стабильности фазы III

$$b_1 = \frac{6c_{12} - d_1}{12a_2} a_1 + \frac{18a_2(4b_2 + 6c_{112} - c_{13}) - (27a_3 + 3c_{12} - 2d_1)(6c_{12} + d_1)}{16 \cdot 27a_2^3} a_1^2 + \dots \quad (4.50)$$

под углом к (4.48) и (4.49). Из этого видно, что область существования фазы III углом подходит к точке  $a_1 = b_1 = 0$ . Гистерезис, который должен наблюдаваться на границе фаз III и I, много больше гистерезиса на границе с фазой II и III.

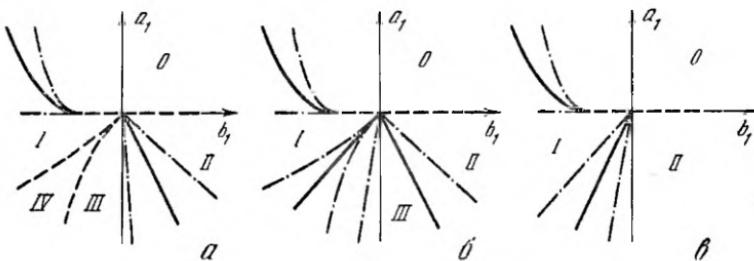


Рис. 28. Вид фазовых диаграмм в пространстве коэффициентов потенциала для  $L = C48\alpha$ ,  $a_2 > 0$

$\alpha = \Delta > 0$ ,  $\gamma > 0$ ,  $\beta = \Delta < 0$ ,  $\gamma > 0$ ,  $\epsilon = \Delta < 0$ ,  $\gamma < 0$

Переход в фазу I при  $a_2 > 0$  в рассматриваемом сечении фазовой диаграммы всегда второго рода.

Полученные результаты изображены на рис. 28. Этот рисунок отвечает на все вопросы о последовательности фазовых переходов вблизи  $N$ -фазной точки, если ПП характеризуется  $C48\alpha$ .

Для того чтобы рассмотреть аномалии физических свойств при переходах, описываемых  $C48\alpha$ , обратим внимание, что, как следует из рис. 28, для вычисления всех аномальных характеристик можно принять, что на границах фаз  $a_1 \sim b_1$ . В этом предположении во всех фазах легко получить ряды для  $\eta^2$  по  $a_1 \sim b_1$ .

Значения ПП в фазах I—III имеют вид

$$\text{I. } \eta_1^2 = -\frac{a_1}{6a_2} + \frac{a_1 b_1}{18a_2^2} - \frac{27a_3 + 9c_{12} + d_1}{8 \cdot 27a_2^3} a_1^2 + \dots \quad (4.51)$$

$$\text{II. } \eta_1^2 = -\frac{a_1}{2a_2} + \frac{a_1 b_1}{2a_2^2} - \frac{3(a_3 + c_{12})}{8a_2^3} a_1^2 + \dots \quad (4.52)$$

$$\text{III. } \eta_1^2 = -\frac{a_1}{2a_2} + \frac{a_1 b_1}{8a_2^2} - \frac{3(2a_3 + c_{12})}{32a_2^3} a_1^2 + \dots \quad (4.53)$$

Ряды для определения компонент ПП в фазе V «удобно» построить не для самих компонент ПП, а для отличных от нуля в этой фазе инвариантов ЦРБИ:

$$\begin{aligned} J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 = \frac{c_{12}b_1 - 2b_2a_1}{\Delta} + \frac{c_{12}d_1 - 6a_3b_2}{\Delta^3} (c_{12}b_1 - 2b_2a_1)^2, \\ \text{V. } J_2 &= \eta_1^4 + \eta_2^4 = \frac{c_{12}a_1 - 2a_2b_1}{\Delta} + \frac{3a_3c_{12} - 2a_2d_1}{\Delta^3} (c_{12}b_1 - 2b_2a_1)^2. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Легко подсчитать свободную энергию этих фаз:

$$\text{I. } F = -\frac{a_1^2}{4a_2} + b_1 \frac{a_1^2}{12a_2^2} - \frac{27a_3 + 9c_{12} + d_1}{8 \cdot 27a_2^3} a_1^3, \quad (4.55)$$

$$\text{II. } F = -\frac{a_1^2}{4a_2} + b_1 \frac{a_1^2}{4a_2^2} - \frac{a_3 + c_{12}}{8a_2^3} a_1^3, \quad (4.56)$$

$$\text{III. } F = -\frac{a_1^4}{4a_2} + b_1 \frac{a_1^4}{8a_2^2} - \frac{2a_3 + c_{12}}{16a_2^3} a_1^3. \quad (4.57)$$

Из (4.55)–(4.57) определим линии границ фаз

$$\text{II–III. } b_1 = \frac{c_{12}}{2a_2} a_1, \quad (4.58)$$

$$\text{III–I. } b_1 = \left( c_{12} - \frac{2d_1}{9} \right) \frac{a_1}{2a_2}. \quad (4.59)$$

Когда известны уравнения линий равенства энергий фаз и значения ПП на этих линиях, определение физических характеристик, таких, как скрытая теплота переходов, аномалия теплоемкости и других обобщенных восприимчивостей, скачки ПП при переходах первого рода и т. д., не представляет труда. Поэтому покажем только, что некоторые вопросы радиальной задачи допускают решение еще до того, как по экспериментальным данным установлены коэффициенты неравновесного потенциала. Пусть получена фазовая диаграмма типа изображенной на рис. 28, б. Какова максимальная ширина гистерезиса при переходе между фазами III и I? Ответ получаем, объединяя (4.46), (4.48)–(4.50) с (4.58) и (4.59). Если косинус угла между линией перехода второго рода из фазы 0 в фазу II ( $a_1=0$ ) и линией перехода между фазами II и III обозначить  $\nu_1$ , а косинус угла между линиями  $a_1=0$  и (4.59) —  $\nu_2$ , то косинусы  $\nu_3$  и  $\nu_4$  углов между  $a_1=0$  и линиями (4.48), (4.49) на фазовой диаграмме равны соответственно

$$\nu_3 = -\frac{1}{3}\nu_1 + \frac{9}{8}\nu_2, \quad \nu_4 = -\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{3}{2}\nu_2. \quad (4.60)$$

*Пример 3.* Экспериментальные данные указывают, что произошел сегнетоэлектрический переход без мультиликации примитивной ячейки с понижением кристаллического класса симметрии от  $T_d$  до  $C_{2v}$ . Наблюдаемая скрытая теплота при переходе мала. При дальнейшем понижении температуры наблюдается второй переход, тоже без мультиликации ячейки.

Предполагая, что низкосимметричная фаза описывается малым решением уравнения состояния, определить аномалии диэлектрической восприимчивости  $\chi$  при первом переходе и возможную группу симметрии самой низкотемпературной фазы.

При переходе  $T_d \rightarrow C_{2v}$  ПП преобразуется по трехмерному не-приводимому представлению точечной группы  $T_d$  (векторному), причем  $L=C24\alpha$  (для второго трехмерного представления  $T_d$   $L=C24\beta$ ). Возникающая при переходе поляризация пропорциональна ПП, и для вычисления аномалий  $\chi$  достаточно установить аномалии  $d^2F/d\eta_i d\eta_k$  вдоль термодинамического пути, проходящего из фазы с симметрией  $T_d$  в фазу  $C_{2v}$ . Действительно, если считать, что коэффициент пропорциональности  $\mu$  между  $P_i$  и  $\eta_i$  ( $P_i = \mu \eta_i$ ) не имеет аномалий, то формально можно вести разложение  $F$  по компонентам  $P$ , заменяя  $a_1 \mu^2$  на  $\tilde{a}_1$ ;  $a_2 \mu^4 = \tilde{a}_2$  и т. д.

Для рассматриваемого ПП термодинамический потенциал  $F$  — функция трех полиномов (3.37) (см. п. 3.1.3). В соответствии с (3.37) одно из уравнений состояния имеет вид

$$\partial F / \partial \eta_1 = 2\eta_1 F_{,1} + \eta_2 \eta_3 F_{,2} + 3\eta_1^3 F_{,3} = 0. \quad (4.61)$$

Два другие уравнения получаются из (4.61) заменой  $\eta_1 \rightarrow \eta_2 \rightarrow \eta_3$ . Для разных по симметрии низкосимметричных фаз, перечисленных в табл. 9, эти уравнения принимают вид

$$\text{I. } \eta_1 = \eta_2 = \pm \eta_3, \quad 2F_{,1} + \eta_1 F_{,2} + 4\eta_1^2 F_{,3} = 0, \quad (4.62)$$

$$\text{II. } \eta_2 = \eta_3 = 0, \quad F_{,1} + 2\eta_1^2 F_{,3} = 0, \quad (4.63)$$

$$\text{III. } \eta_2 = \eta_3, \quad F_{,1} = -2(\eta_1^2 + \eta_2^2)F_{,3}, \quad F_{,2} = 4\eta_1 F_{,3}, \quad (4.64)$$

$$\text{IV. } F_{,1} = 0, \quad F_{,2} = 0, \quad F_{,3} = 0. \quad (4.65)$$

Симметрия  $C_{2v}$  соответствует фазам, описываемым уравнением (4.63) (фазы II). Однако необходимо определить, как расположены на фазовой диаграмме все фазы, которые могут возникнуть из высокосимметричной при малом  $\eta^2$ , в противном случае полученные границы могут разделять метастабильные фазы. Проанализируем, какие фазы могут граничить с высокосимметричной в точке перехода второго рода (см. разд. 4.1, 4.2). Именно эти фазы в некоторой области феноменологических параметров описываются малыми решениями уравнений состояния. Из уравнений состояния (4.65) видно, что фаза VI не может граничить с высокосимметричной даже в точке перехода второго рода на плоскости  $p=0$ . Для того чтобы такая точка существовала, необходимо, чтобы три независимые функции от  $p$ ,  $\theta$  (три феноменологических параметра теории),  $F_{,1}(\eta=0)$ ,  $F_{,2}(\eta=0)$ ,  $F_{,3}(\eta=0)$ , обращались в этой точке в нуль. Из (4.64) видно, что уравнения состояния фазы III допускают существование точки перехода второго рода на плоскости  $p=0$ . Координаты этой точки определяются из системы уравнений  $F_{,1}/_{\eta=0} = F_{,2}/_{\eta=0} = 0$ . Фазы с симметрией I и II, если судить только по уравнениям состояния, могут граничить с высокосимметричной по линии переходов второго рода (ср. разд. 4.2).

Условия устойчивости фазы с симметрией I относительно флуктуаций ПП имеют вид

$$-F_{,2} + 4\eta_1^2 F_{,3} \geq 0, \quad (4.66)$$

$$F_{,3} + F_{,11} + \eta_1 F_{,12} + 4\eta_1^2 F_{,13} + \frac{1}{4} \eta_1^2 F_{,22} + 2\eta_1^3 F_{,23} + \\ + 4\eta_1^4 F_{,33} \geq 0, \quad (4.67)$$

$$F_{,2} + 8\eta_1 F_{,3} + 12\eta_1 F_{,11} + 12\eta_1^2 F_{,12} + 48\eta_1^3 F_{,13} + 3\eta_1^3 F_{,22} + \\ + 24\eta_1^4 F_{,23} + 48\eta_1^5 F_{,33} \geq 0.$$

Условие (4.66) вместе с уравнением состояния (4.62) показывает, что при  $\eta_1 \rightarrow 0$  фаза с симметрией I может существовать

только вблизи точки  $F_{,1}(\eta=0)=F_{,2}(\eta=0)=0$ , причем в этой точке перехода второго рода становятся неразличимы две фазы с симметрией I:  $\eta_1 > 0$  и  $\eta_1 < 0$ .

Условия устойчивости фазы II относительно малых флюктуаций сводятся к системе трех неравенств:

$$2F_{,3} + F_{,11} + 4\eta_1^2 F_{,13} + 4\eta_1^4 F_{,33} \geq 0, \quad (4.68)$$

$$F_{,1} \geq 0, \quad 16\eta_1^2 F_{,3}^2 - F_{,2}^2 \geq 0. \quad (4.69)$$

Из этих неравенств следует, что та же точка есть точка перехода второго рода между высокосимметричной фазой I и фазой II.

Условия устойчивости фазы III при малых  $\eta_1^2$  и  $\eta_2^2$  противоречивы. Переход второго рода в фазу с такой симметрией из высокосимметричной может произойти только при выполнении трех условий:

$$F_{,1}(\eta=0) = F_{,2}(\eta=0) = F_{,3}(\eta=0) + F_{,11}(\eta=0) = 0. \quad (4.70)$$

Из условий устойчивости фазы III, в частности, следует, что в той области пространства феноменологических параметров, где  $F_{,3}(\eta=0) < 0$ ,  $\eta_1^2 - \eta_2^2 > -F_{,3} \frac{A}{B}$ , где  $\frac{A}{B} \sim 1$ , и следовательно, в общем случае  $\eta_1^2 \geq \eta_2^2$  (если  $F_{,3} > 0$ , то, наоборот,  $\eta_1^2 \geq \eta_2^2$ ). Из этого следует, что переход между фазой III и I всегда первого рода, так как даже на границе устойчивости фазы III  $\eta_1^2 \neq \eta_2^2$ . Одно из уравнений состояния (4.64) при  $\eta_1^2 \rightarrow 0$  совпадает по виду с условием устойчивости (4.69) фазы II. Поэтому при больших  $\eta^2$  фаза II может граничить с фазой III по линии переходов второго рода. Переход между фазами I и II всегда первого рода, так как подгруппы  $H_a \subset C24a$ , которые описывают фазы I и II, не являются подгруппами друг друга. Следовательно, и соответствующие группы  $G_a$  не связаны соподчинением.

Для фаз, описываемых малыми решениями уравнений состояния, конкретизируем  $F$ :

$$\begin{aligned} F = & a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + a_4 J_1^4 + \dots + b_1 J_2 + b_2 J_2^2 + \dots \\ & \dots + d_1 J_3 + d_2 J_3^2 + \dots + c_{12} J_1 J_2 + \dots + c_{112} J_1^2 J_2 + \dots \\ & + c_{13} J_1 J_3 + \dots \end{aligned} \quad (4.71)$$

В соответствии с проведенным анализом точка, вблизи которой будем рассматривать фазовую диаграмму, имеет координаты  $a_1 = b_1 = 0$ . Условия устойчивости фазы II относительно флюктуаций  $\eta_1^2$  (4.68) приводят к  $d_1 < 0$ ,  $a_2 + d_1 > 0$ . Устойчивость по отношению к флюктуациям  $\eta_2$  и  $\eta_3$  ограничивает область существования фазы с симметрией II неравенством

$$a_1 \leq \frac{a_2 + d_1}{2^3 d_1^2} b_1^2 - \frac{(a_2 + d_1) c_{12}}{2^6 d_1^4} b_1^4 + \dots \quad (4.72)$$

Поскольку высокосимметричная фаза устойчива по отношению к малым флюктуациям  $\eta$  только при  $a_1 > 0$ , то в узкой области

$0 \geq a_1 \geq \frac{a_2 + d_1}{2^9 d_1^2} b_1^2$  должна существовать фаза I. Действительно, фаза I устойчива по отношению к флуктуациям величины  $\eta$

$$a_1 \leq \frac{1}{2^5 (3a_2 + d_1)} b_1^2 + \frac{5c_{12}}{2^9 (3a_2 + d_1)^3} b_1^3 + \dots \quad (4.73)$$

Условия устойчивости по отношению к флуктуациям компонент  $\eta$ , перпендикулярным  $\eta_0$ :

$$a_1 \geq -\frac{3a_2 + 2d_1}{8d_1^2} b_1^2 - \frac{(9a_2 + 7d_1) c_{12}}{2^6 d_1^4} b_1^3 + \dots \quad (4.74)$$

ограничивают часть плоскости  $(a_1, b_1)$ , перекрывающую область между фазами 0 и II. Область максимального гистерезиса между фазой 0 и I определяется (4.73), а между фазой I и II — разностью (4.72) и (4.74). Видно, что гистерезис между этими фазами всегда существует, если устойчива фаза II.

Из (4.72)–(4.74) видно, что почти все термодинамические пути из фазы 0 в фазу II (кроме тех, которые проходят через точку  $a_1 = b_1 = 0$ ) пересекают область существования фазы I (см. рис. 29). Более того, при достаточном удалении от точки перехода в фазу II почти все пути (кроме  $b_1 = \text{const}$ ) ведут снова в фазу I. Такой результат наводит на мысль, что второй переход осуществляется в фазу с симметрией  $C_{3v}$ . Однако в рамках приведенных рассуждений это предположение можно рассматривать только как рабочую гипотезу. Действительно, при удалении от точки перехода  $T_d - C_{2v}$  уже, возможно, существует фаза с симметрией  $C_s$ , которой соответствует  $\eta_1 = \eta_2, \eta_3$ . То, что при втором переходе наблюдается малая скрытая теплота, как показывает проведенный предварительный общий анализ, не противоречит такой возможности. Поэтому необходимо указать те соотношения между измеримыми параметрами, выполнение которых может быть независимым аргументом в пользу симметрии  $C_s$  для низкосимметричной фазы.

Рассмотрим границу между фазами I и II. Для получения уравнения линии равенства энергий этих фаз нельзя непосредственно воспользоваться (4.15). Однако из (4.72) и (4.74) ясно, что на границе

$$a_1 = \nu_2 b_1^2 + \nu_3 b_1^3 + \dots \quad (4.75)$$

Условие равенства энергий позволяет определить  $\nu_i$ , например:

$$\nu_2 = -\frac{q}{2} [1 + 4q(d_1 + 3a_2)], \quad (4.76)$$

где

$$q = \frac{a_2 - \sqrt{a_2^2 + \frac{1}{2}(d_1 + 3a_2)d_1}}{4d_1(d_1 + 3a_2)}.$$

Пусть термодинамический путь

$$a_1 = k_1(b_1 - \delta). \quad (4.77)$$

Тогда область существования фазы I на этом пути пропорциональна  $\delta^2$  и заключена между  $a_1 = -k_2 b_1^2$  и  $a_1 = -k_3 b_1^2$ . Для качественных оценок можно взять  $k_1$  и  $k_3$  или из условий устойчивости фазы I, или из условий равенства энергий фаз  $(0; 1)$  и  $(1; 11)$ . В первом приближении все линии, ограничивающие фазы вблизи четырехфазной точки  $a_1 = b_1 = 0$ , имеют вид  $a_1 \sim b_1^2$ . Отношение областей существования фазы I между фазой 0 и II и фазы II до низкотемпературного перехода в фазу I не зависит от наклона термодинамического пути (4.77)

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{2^3 (2a_2 + d_1) d_1^2}{(2d_1 + 3a_2)(a_2 + d_1)} v_2. \quad (4.78)$$

В этом приближении легко вычисляются скачки обратных восприимчивостей  $d^2\bar{F}/d\tau_i d\tau_k$  на границах фаз, скрытые теплоты переходов, аномалии теплоемкости и т. д. Только сравнение всех результатов таких вычислений с экспериментом и доказательство того, что количественные соотношения между экспериментальными данными не противоречат гипотезе, по которой низкотемпературная фаза обладает симметрией  $C_{3v}$  и описывается малым решением уравнения состояния, могут служить аргументом в пользу гипотезы. Пусть в соответствии с постановкой задачи измерения на пути (4.72) производится так неточно, что не обнаруживается фаза I, непременно лежащая между 0 и II, если II описывается малым решением уравнения состояния. Тогда скачок обратных восприимчивостей по отношению к полям, параллельным выделенной оси низкосимметричной фазы,

$$\Delta(\chi_{11}^{-1})|_{0 \rightarrow II} = \mu^2 \delta^2 (k_2 - k_3). \quad (4.79)$$

Если для оценок взять  $\delta$  из уравнений верхней границы устойчивости фазы II (4.72), то при  $-0,9 a_2 < d_1 < 0$   $\Delta(\chi_{11}^{-1})|_{0 \rightarrow II} > 0$ . Если же переход в фазу II происходит на линии равенства энергии фаз I и II (4.76) или на границе устойчивости фазы I (линия (4.73)), то  $\Delta(\chi_{11}^{-1})|_{0 \rightarrow II}$  всегда больше 0. Следовательно, в принятой схеме вычислений (в которой рассмотрение перехода из  $T_d$  в  $C_{3v}$  заменено рассмотрением серии переходов  $T_d - C_{3v} - C_{2v}$  вблизи критической точки перехода второго рода на линии переходов первого рода) получаем, что поведение диэлектрической восприимчивости может быть такое же, как и при несобственно сегнетоэлектрическом переходе. Однако в принятой модели при переходе  $T_d - C_{3v}$  должен наблюдаться закон Кюри—Вейса в фазе  $T_d$ . Иначе говоря, если предположение о том, что переход идет

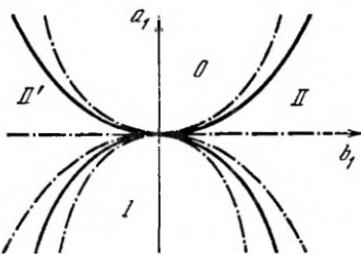


Рис. 29. Фазовая диаграмма с критической точкой перехода второго рода по линии переходов первого рода при  $L=C24a$

через промежуточную фазу  $C_{3v}$ , верно, то при уточнении эксперимента должны явно прооступить характерные черты собственно-сегнетоэлектрического перехода. Понижение восприимчивости при переходе в фазу  $C_{2v}$ , когда серия переходов экспериментально-видна как один, связано с тем, что  $\Delta(\chi_{11}^{-1})_{II \rightarrow I}$  всегда больше: пуля:

$$\Delta(\chi_{11}^{-1})|_{II \rightarrow I} = \mu^2 \frac{k_1^2 + 2k_1 \delta \nu_2}{-\nu_2} \frac{2a_2}{d_1 + 3a_2}. \quad (4.80)$$

Приведем интересные для анализа второго перехода значения компонент тензора диэлектрической восприимчивости в главных осях для фаз I и II в том случае, когда эти фазы описываются малыми решениями уравнений состояния (см. (4.79)):

$$(\chi_{\perp}^{-1})|_{II} = -\eta_{II}^0 \left[ b_1 + d_1 \left( \frac{-2a_1}{d_1 + a_2} \right)^{1/2} \right], \quad (4.81)$$

$$(\chi_{\perp}^{-1})|_I = -\eta_I^0 [b_1 + 4(d_1 + 3a_2)^{1/2}(-a_1)^{1/2}], \quad (4.82)$$

$$(\chi_{\perp}^{-1})|_I = -2\eta_I^0 \left[ b_1 + 2d_1 \left( -\frac{2a_1}{d_1 + 3a_2} \right)^{1/2} \right]. \quad (4.83)$$

Подчеркнем, что аналитическая зависимость ПП от  $a_1$  и  $b_1$  в фазах I и II ( $\eta_I^0$  и  $\eta_{II}^0$ ) в значительной степени определяется тем, на какой линии вблизи  $a_1 = b_1 = 0$  ищется решение. Так, на параболах, ограничивающих фазы I и II,  $\eta_I^0$  вычисляется в виде ряда по степеням  $b_1$ ; на прямых вблизи  $a_1 \sim b_1$   $\eta_I^0$  разлагается по степеням  $b_1^{1/2}$ .

Дополним приведенное рассмотрение одним замечанием. Описание фазовой диаграммы  $L=C24\alpha$  в рамках модели восьмой степени методами, изложенными в следующей главе, приводит к такому результату: почти во всех областях пространства феноменологических параметров область существования фазы  $(x, 0, 0)$  на плоскости  $(a_1, b_1)$  со всех сторон ограничена линиями переходов первого рода в фазу  $(x, x, x)$  и  $(0, 0, 0)$ .

## 4.2. Фазовые диаграммы легированной двуокиси ванадия в модели переходов второго рода

В п. 3.2.1 был построен целый рациональный базис инвариантов из компонент ПП, описывающего низкосимметричные фазы двуокиси ванадия. Затем было показано, как по набору базисных инвариантов можно сделать общие заключения об условиях существования низкосимметричных фаз. Внешний вид этих условий вместе с предположением о малой величине ПП во всех фазах позволяет конкретизировать некоторые выводы теории. Из общего рассмотрения (см. разд. 3.4) условий устойчивости фаз, которым в  $\epsilon_4$  соответствуют двумерные подпространства  $(\eta_1 \eta_2 00)$ ,  $(\eta_1 0 \eta_2 00)$  или  $(\eta_1 00 \eta_2)$ , следует, что эти фазы можно описать только

в модели не менее чем восьмой степени по компонентам ПП. Фаза симметрии  $C_{2h}^3(4)$ , которой в  $\epsilon_4$  соответствует плоскость ( $\eta_1 \eta_2 \eta_1 \eta_2$ ), расположена рядом с орторомбической фазой симметрии  $D_{2h}^{18}$ , и ее можно описать в рамках модельного потенциала не ниже чем шестой степени. Между фазой  $R$ , симметрия которой  $C_{4h}^5(4)$ , и фазой  $M_2$  ( $C_{2h}^3(2)$ ) должна лежать фаза с симметрией  $C_{2h}^5(4)$  (фаза  $M_4$ ). Эти предсказания не могут считаться абсолютно достоверными, так как вид диаграмм, который следует из предположения, что ПП во всех фазах мал (в описанном выше смысле), не совпадают с экспериментально наблюдаемыми (см. по [66]). Однако некоторые наводящие соображения о виде правильной феноменологической модели переходов можно сделать уже на этом этапе построения теории. Для этого обсудим область фазовой диаграммы, на которой есть фазы  $M_1$  ( $C_{2h}^5(2)$ ),  $M_2$  ( $C_{2h}^3(2)$ ) и  $T$  ( $C_1^1(2)$ ). Рассмотрим нулевое приближение модели переходов второго рода, в котором неравновесный потенциал считается полиномом четвертой степени по компонентам ПП:

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + d_1 J_3 + e_1 J_4. \quad (4.84)$$

Согласно общему правилу потенциал любого приближения должен быть устойчив относительно бесконечно больших флуктуаций  $\eta$ . Поэтому потребуем, чтобы в (4.84)  $a_2$  было большим (больше всех остальных коэффициентов при полиномах четвертой степени) и положительным. Тогда фазовую диаграмму можно рассматривать в четырехмерном пространстве коэффициентов  $a_1, b_1, d_1, e_1$ . Заметим, что потенциал (4.84) был впервые рассмотрен Брювсом [99] как модельный потенциал для описания переходов в  $\text{VO}_2$ . В модели потенциала четвертой степени предполагать зависимость от внешних условий констант  $b_1, d_1$  и  $e_1$ , вообще говоря, нельзя, так как это является превышением точности теории. По этой же причине нельзя предполагать линейную зависимость феноменологических параметров от внешних условий. Будем иметь в виду, что (4.84) — это только нулевое приближение, и поставим вопрос о том, в каких областях изменения  $b_1, d_1$  и  $e_1$  расположена та или иная низкосимметричная фаза из перечисленных в табл. 13. Подставляя в общие условия устойчивости значения  $F_{11} = a_1 + 2a_2 J_1$ ;  $F_{111} = 2a_2$ ;  $F_{12} = b_1$ ;  $F_{13} = d_1$ ;  $F_{14} = e_1$  (остальные  $F_{ijk} = 0$ ;  $F_{iij} = 0$  при  $i \geq 5$ ), получаем, что в соответствии с общими выводами в нулевом приближении фазы 5—9 из табл. 13 неустойчивы. Область устойчивости фазы  $C_{2h}^5(M_1)$ , наблюдаемой в чистом  $\text{VO}_2$  при понижении температуры, определяется условием  $a_1 < 0$  ( $b_1 < 0$ ,  $b_1 \leq d_1 + e_1$ ). Область существования фазы  $M_2$  ( $C_{2h}^3$ ) определяется неравенствами  $b_1 > 0$ ,  $d_1 > 0$ ,  $e_1 > 0$ . Следовательно, если рассматривать переходы между низкосимметричными фазами, например  $M_1 - M_2$ , наблюдаемые при легировании  $\text{VO}_2$  титаном, германием или оловом, то необходимо считать, что  $b_1$  сильно зависит от концентрации легирующей добавки и, возможно, меняет знак в точке, близкой к фазовому пе-

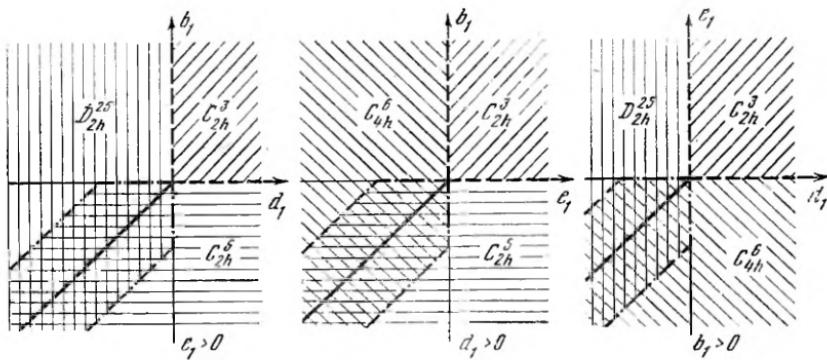


Рис. 30. Взаимное расположение областей устойчивости низкосимметричных фаз в модели переходов второго рода (4.84)  $\text{VO}_2$

Штрихпунктирные линии ограничивают область максимального гистерезиса при переходах между фазами. Сплошные линии — линии переходов первого рода, штриховые — второго рода

реходу. Оговорки «возможно» и «в точке, близкой» подчеркивают, что описание такого перехода в модели (4.84) является превышением точности модели. Поэтому приведенные соображения интересны только тем, что упрощают выбор модели следующего приближения.

Продолжим выбор коэффициентов модели четвертой степени. Рассмотрим сечение четырехмерного пространства коэффициентов  $a_1, b_1, d_1, e_1$  плоскостями, перпендикулярными  $a_1$  и пересекающими ось  $a_1$  при  $a_1 < 0$ . В этих областях высокосимметричная фаза неустойчива. Три разных типа двумерных сечений подпространства коэффициентов потенциала приведены на рис. 30. Из рисунка видно, что для описания твердых растворов  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ , в которых по мере увеличения концентрации хрома наблюдается смена фаз  $M_1 \rightarrow T \rightarrow M_2 \rightarrow M_4$ , а при концентрациях, соответствующих фазе  $M_4$ , и высокой температуре наблюдается фаза  $R'$  (см. рис. 30), следует предположить  $d_1 > 0, b_1 = b_1(x, T), e_1 = -e_1(x, T)$ . То, что на экспериментальной фазовой диаграмме температура перехода в фазу  $M'_2$  не зависит от концентрации хрома, может быть аргументом в пользу предположения о том, что  $a_1$  не зависит от концентрации хрома и т. д.

Рассмотрим более подробно ту часть фазовой диаграммы, в которой находятся фазы  $M_1, M_2$  и  $T$ . Из вида сечения фазовой диаграммы в плоскости изменения коэффициентов  $b_1$  и  $e_1$  следует, что в простейшем случае  $a_1 = a_1(T); b_1 = b_1(x)$ . Запишем неравновесный потенциал в виде бесконечного ряда:

$$\begin{aligned}
 F = & a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + a_4 J_1^4 + \dots + b_1 J_2 + \\
 & + b_2 J_2^2 + \dots + d_1 J_3 + d_2 J_3^2 + \dots + e_1 J_4 + e_2 J_4^2 + \dots \\
 & \dots + c_{12} J_1 J_2 + c_{112} J_1^2 J_2 + \dots
 \end{aligned} \tag{4.85}$$

Уравнения состояния в трех рассматриваемых фазах имеют вид

$$M_1: F_{,1} + \eta^2 F_{,2} = a_1 + 2a_2 J_1 + 3a_3 J_1^2 + c_{12} J_2 + \\ + 2c_{112} J_1 J_2 + \dots + \eta^2 b_1 + 2\eta^2 J_2 + c_{12} \eta^2 J_1 + \dots = 0, \quad (4.86)$$

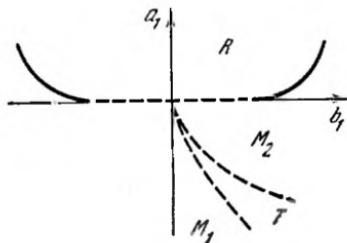
$$M_2: F_{,1} = a_1 + 2a_2 J_1 + 3a_3 J_1^2 + \dots + c_{12} J_2 + \\ + 2c_{112} J_1 J_2 + \dots = 0, \quad (4.87)$$

$$T: \begin{aligned} a_1 + 2a_2 J_1 + 3a_3 J_1^2 + \dots + c_{12} J_2 + 2c_{112} J_1 J_2 + \dots = 0, \\ b_1 + 2b_2 J_2 + \dots + c_{12} J_1 + c_{112} J_1^2 + \dots = 0. \end{aligned} \quad (4.88)$$

Конечно, зависимость  $J_1$  и  $J_2$  от компонент ПП во всех трех фазах разная: в фазе  $M_1$   $J_1 = 2\eta^2$ ,  $J_2 = \eta^4$ , в фазе  $M_2$   $J_1 = \eta^2$ ,  $J_2 = \eta^4$ , в фазе  $T$   $J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$ ,  $J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2$ . Условия устойчивости фаз такой симметрии, как это подробно показано на примерах при разборе фазовых диаграмм  $B6\alpha$  и  $B12\alpha$ , приводят к выводу, что переходы  $M_1 \rightarrow T$  и  $M_2 \rightarrow T$  всегда второго рода (рис. 31). Этот вывод противоречит экспериментальному факту наличия гистерезиса при фазовом переходе  $M_2 \rightarrow T$  [66, 73]. Следовательно, не все фазы в легированной хромом двуокиси ванадия описываются малыми решениями уравнений состояния.

Выше показано, что определенная феноменологическая модель фазового перехода в двуокиси ванадия должна быть отвергнута на основании того, что некоторые выводы модели противоречат эксперименту. Естественно, что критике подвергается самое сильное предположение модели, для которого нет аргументов никаких оснований: все фазы двуокиси ванадия описываются наименьшим решением уравнений состояния. Такое направление критики правильно только в определенных пределах. Дело в том, что при построении модели была выделена определенная подсистема в кристалле. Включение в модели других степеней свободы, даже тех,

Рис. 31. Схематическое расположение фаз на фазовой диаграмме  $VO_2$ , предсказываемое теорией, основанной на предположении о малых значениях параметра порядка в низкосимметричных фазах



относительно которых при заданных внешних условиях структура кристалла устойчива, может существенно изменить все выводы теории. Поэтому вполне возможно, что для согласования с экспериментом модель следует дополнить включением других степеней свободы или, например, учетом других факторов, таких, как разноупорядоченность в локализации ионов хрома. Имеет смысл указать еще логически слабые стороны рассмотренной модели переходов в фазы, описываемые малыми решениями уравнений состояния. Эти трудности легче всего проиллюстрировать на мо-

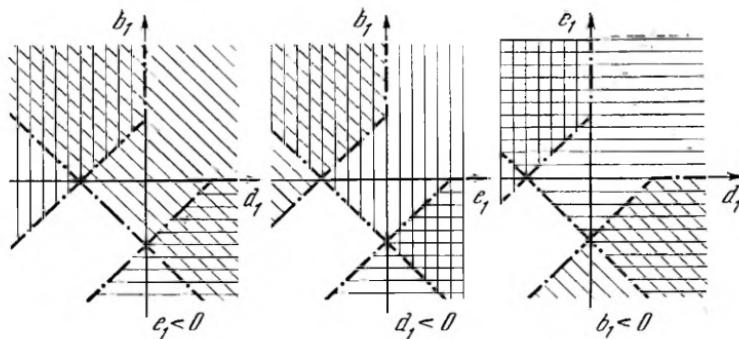


Рис. 32. Некоторые сечения фазовой диаграммы  $D32\delta$  в теории переходов второго рода

дели нулевого приближения. Конечно, некоторые слабые стороны нулевого приближения по мере уточнения модели естественно устраняются. Так, в нулевом приближении получаем, что линии переходов первого рода между фазами  $M_1$  и  $M_2$  (а переход может быть только переходом первого рода, так как соответствующие подгруппы  $D_{4h}^{14}$  не связаны соподчинением [4]) совпадают с линиями устойчивости этих фаз, т. е. должен происходить безгистерезисный переход первого рода. При учете в модели сколь угодно малых положительных членов следующего приближения отмеченный результат нулевого приближения переходит в термодинамически правильный: на фазовой диаграмме рис. 30 появляется гистерезис. Однако в модели переходов в фазы, описываемые только малыми решениями, есть и трудности, устранить которые в рамках самой модели невозможно. В нулевом приближении эти трудности станут явными, если вместо сечений фазовой диаграммы в пространстве феноменологических коэффициентов потенциала, приведенных на рис. 30, рассмотреть сечения, приведенные на рис. 32. В некоторых областях этих сечений не может существовать ни одной фазы из тех, которые получены в точной феноменологической теории (их симметрии перечислены в табл. 13). Более того, поскольку табл. 13 содержит все разные по симметрии фазы, которые возможны, если симметрия равновесного отклонения плотности вероятности распределения заряда определяется компонентами рассмотренного ПП, то в выделенных на рис. 32 областях изменений коэффициентов неравновесного потенциала не может быть вообще никаких минимумов неравновесного потенциала. С другой стороны, во введении показано, что ограничения на области изменения коэффициентов разложения неравновесного потенциала возникают только в сильно идеализированных моделях (см. разд. 1.5). Поэтому есть все основания ожидать, что в некоторых веществах значения коэффициентов неравновесного потенциала в рамках адекватной статистической модели попадут в незаштрихованные области рис. 32. Таким образом,

получаем, что существуют целые классы статистических моделей перехода, которые в принципе не могут соответствовать феноменологическим моделям, описывающим фазы вещества с помощью малых решений уравнений состояния. Трудности феноменологических моделей, связанные с предположениями о малости ПП, необходимо иметь в виду при обсуждении и других результатов, приведенных в этой главе.

### 4.3. К теории переходов типа упорядочения

**4.3.1. Фазовые переходы второго рода при упорядочении по типу замещения в структуре A1.** Поставим вопрос о том, какие из перечисленных в табл. 16 низкосимметричных фаз могут граничить с высокосимметричной по линии переходов второго рода. Этот вопрос, как отмечено в разд. 2.4, впервые поставил и решил Е. М. Лифшиц [5]. В данном разделе результат Лифшица подвергается подробному анализу с целью прояснить и уточнить те трудности, которые типичны для модели переходов второго рода (см. также п. 2.1.3). Рассмотрим неравновесный потенциал, предполагая малость величины ПП. В нулевом приближении этот потенциал имеет вид

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + d_1 J_3. \quad (4.89)$$

Вид  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_3$  определен в разд. 3.3. Для удобства ниже эти три функции записаны в координатах:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= X \cos \alpha, & \eta_2 &= X \sin \alpha, & \eta_3 &= Y \cos \beta, \\ \eta_4 &= Y \sin \beta, & \eta_5 &= Z \cos \gamma, & \eta_6 &= Z \sin \gamma. \end{aligned} \quad (4.90)$$

В координатах (4.90)

$$\begin{aligned} J_1 &= X^2 + Y^2 + Z^2, & J_2 &= X^4 + Y^4 + Z^4, \\ J_3 &= X^4 \sin^2 2\alpha + Y^4 \sin^2 2\beta + Z^4 \sin^2 2\gamma. \end{aligned} \quad (4.90a)$$

Соответствующая (4.89) система уравнений состояния в координатах (4.90) имеет вид

$$\begin{aligned} \partial F / \partial \alpha &= 2d_1 x^4 \sin 4\alpha = 0, \\ \partial F / \partial x &= 2x(a_1 + 2a_2 J_1 + 2b_1 x^2 + 2d_1 x^2 \sin 2\alpha) = 0. \end{aligned} \quad (4.91)$$

Остальные четыре уравнения системы получаются согласно (4.90) из приведенных в (4.91) естественной заменой переменных ( $x \rightarrow y \rightarrow z$ ,  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ ). Уравнения (4.91), вообще говоря, имеют много решений; среди них на устойчивость необходимо исследовать только те, которые получены на пути точной классификации уравнений состояния по симметрии. Граница высоко- и низкосимметричной фазы может проходить по линии переходов второго рода на плоской фазовой диаграмме, например на плоскости температура—давление, только в том случае, если есть независимые

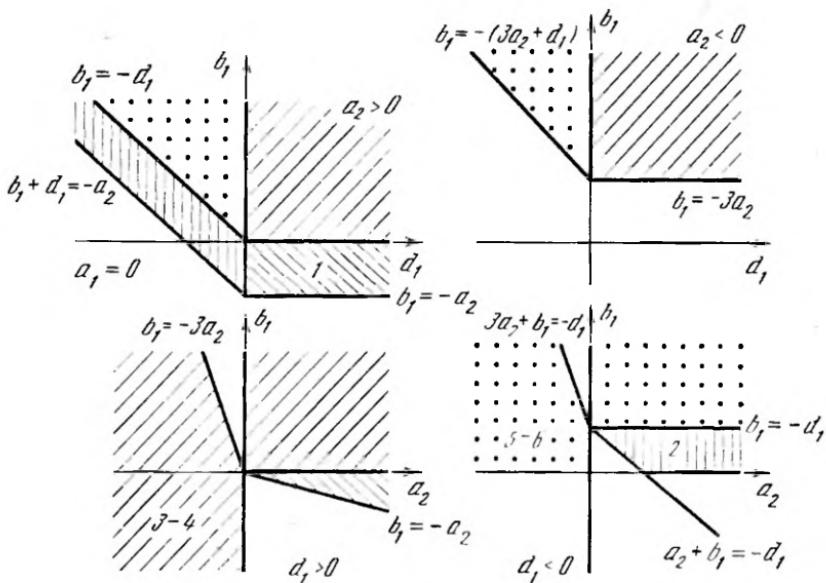


Рис. 33. Области устойчивости решений уравнений состояния (4.91) в пространстве коэффициентов потенциала (4.89)

области изменения коэффициентов неравновесного потенциала (кроме  $a_1$ ), в которых низкосимметричная фаза устойчива. Следовательно, плоское сечение трехмерного пространства  $b_1$ ,  $d_1$  и  $a_2$  может разделиться на области, в которых устойчивы фазы, граничащие с высокосимметричной по линии переходов второго рода.

Всего в табл. 16 таких фаз шесть (см. также [5]). Уравнения состояния этих фаз имеют вид

- 1)  $y = z = 0, \quad a_1 + 2x^2(a_2 + b_1) = 0, \quad \alpha = 0,$   
 $F^{(1)} = -\frac{a_1}{4(a_2 + b_1)};$
- 2)  $y = z = 0, \quad a_1 + 2x^2(a_2 + b_1 + d_1) = 0, \quad \alpha = \frac{\pi}{4},$   
 $F^{(2)} = -\frac{a_1^2}{4(a_2 + b_1 + d_1)};$
- 3)  $x = y = z, \quad a_1 + 2x^2(3a_2 + b_1) = 0, \quad \alpha = \gamma = 0,$   
 $\beta = \frac{\pi}{2}, \quad F^{(3)} = -\frac{3a_1^2}{4(3a_2 + b_1)}; \quad (4.92)$
- 4)  $x = y = z, \quad a_1 + 2x^2(3a_2 + b_1) = 0, \quad \alpha = \beta = \gamma = 0,$   
 $F^{(4)} = F^{(3)};$
- 5)  $x = y = z, \quad a_1 + 2x^2(3a_2 + b_1 + d_1) = 0,$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{4}, \quad F^{(5)} = \frac{3a_1^2}{4(3a_2 + b_1 + d_1)};$$

$$6) \quad x = y = z, \quad a_1 + 2x^2(3a_2 + b_1 + d_1) = 0,$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{3\pi}{4}, \quad F^{(6)} = F^{(5)}.$$

$F^{(i)}$  — равновесная энергия каждой фазы. Пары решений 3—4 и 5—6 имеют в приближении (4.89) не только равные энергии, но и совпадающие области существования в пространстве коэффициентов  $a_1, a_2, b_1, d_1$  (рис. 33). Решения (4.92) перечислены в [6], легко привести еще решения (4.91), например, следующего вида:

$$7) \quad x = y, \quad z = 0, \quad a_1 + 2x^2(2a_2 + b_1 + d_1) = 0,$$

$$\alpha = \beta = \frac{\pi}{4}, \quad F^{(7)} = -\frac{a_1^2}{2(2a_2 + b_1 + d_1)},$$

$$8) \quad x = y, \quad z = 0, \quad a_1 + 2x^2(2a_2 + b_1) = 0, \quad \alpha = \beta = 0,$$

$$F^{(8)} = -\frac{a_1^2}{2(2a_2 + b_1)},$$

$$9) \quad x = y, \quad 2(2a_2 + b_1 + d_1)x^2 + 2a_2z^2 = -a_1,$$

$$4a_2x^2 + 2(a_2 + b_1)z^2 = -a_1, \quad \alpha = \beta = \frac{\pi}{4}, \quad \gamma = \frac{\pi}{2},$$

$$F^{(9)} = -\frac{a_1^2(3b_1 + d_1)}{4(3a_2b_1 + a_2d_1 + b_1^2 + b_1d_1)}, \quad (4.93)$$

$$10) \quad x = y, \quad 2(2a_2 + b_1 + d_1)x^2 + 2a_2z^2 = -a_1,$$

$$4a_2x^2 + 2(a_2 + b_1)z^2 = -a_1, \quad \alpha = -\beta = \frac{\pi}{4},$$

$$\gamma = 0, \quad F^{(10)} = F^{(9)},$$

$$11) \quad \alpha = \beta = \frac{\pi}{4}, \quad \gamma = 0, \quad 12) \quad \alpha = \beta = \gamma = 0.$$

В решениях 11 и 12 не указаны энергии состояния, так как в приближении (4.89) решения действительны только в точке  $b_1 = d_1 = 0$ . Предположения, принятые при записи (4.89), не позволяют ответить на ряд вопросов<sup>1</sup>.

1. Поскольку пары решений (4.91) 3—4, 5—6 и 9—10 имеют попарно одинаковые энергии и совпадающие области существования, то не описывают ли эти решения разные домены одной фазы?

2. Если пары решений 3—4, 5—6 и 9—10 описывают разные фазы, то как проходит граница между этими фазами? (Обратим внимание на то, что решения 3—6 могут граничить с высокосимметричной фазой по линиям переходов второго рода.)

3. Какая структура возникает, если высокосимметричная фаза теряет устойчивость ( $a_1 < 0$ ), но при этом  $a_2 < 0$  и  $b_1 < -3a_2 - d_1$ ,

<sup>1</sup> Естественно предполагается, что общий анализ, выходящий за рамки теории с малым параметром, например тот, который приведен в гл. 2 и 3, не проводился.

т. е. какие фазы существуют на незаштрихованных областях рис. 33?

4. Если учесть более высокие степени в разложении  $F$ , не возникнут ли решения иного типа, чем (4.92) (или (4.93))?

5. Где будут расположены на фазовой диаграмме возможно существующие в таком случае новые решения?

6. Все ли решения будут отвечать экстремумам более точного  $F$ ? Если нет, то во что перейдут соответствующие фазы, как разобьются области их существования?

7. Сколько доменов возможно в той или иной фазе и какого типа?

Все эти вопросы нетривиальны в том смысле, что неравновесный потенциал (4.89) описывает не только переходы, связанные с  $\tau_1$  ( $k_8$ ) группы  $O_h^5$ , но и переходы, индуцированные представлением  $\tau_1$  ( $k_8$ ) в группе  $O^3$  и представлением  $\tau_1$  ( $k_8$ ) в группе  $T_h^3$ , а ответы во всех трех случаях оказываются разными. Можно, конечно, пойти по пути обобщения (4.89), учитывая следующие члены разложения, и на каком-то шаге такого усложнения некоторые вопросы могут получить положительное решение. Например, фазы, описываемые решениями 3 и 4, имеют разные энергии, если в потенциале учесть члены шестого порядка. Однако отрицательный ответ, а именно отсутствие различий между симметриями фаз, их энергиями и областями существования, не может служить основанием для утверждения, что это домены одной фазы: различия между фазами может выявить более высокая степень разложения.

Перечисленные на конкретных примерах трудности модели переходов второго рода заставляют перейти к изучению более сложных феноменологических моделей, отказавшись от основного предположения о малой величине ПП. Однако прежде чем перейти к изучению феноменологических моделей переходов первого рода, рассмотрим некоторые безусловно правильные результаты, которые останутся в любой более точной теории, так как фактически являются следствиями соображений симметрии.

**4.3.2. Упорядочение в структуре  $A_2$ .** Правила отбора для матричных элементов энергии взаимодействия частиц. Цель рассмотрения состоит в том, чтобы показать, как из соображений симметрии установить, какие из нелинейных (или, на другом языке, многочастичных) взаимодействий необходимо учитывать, чтобы описать существование той или иной упорядоченной фазы среди простейших сверхструктур  $A_2$ , например описанных в табл. 17, тех, которые могут граничить с высокосимметричной фазой по линии переходов второго рода.

Фактически, как и в разд. 2.6, здесь на конкретном примере будет рассмотрена та связь, которая существует между статистической и термодинамической теориями. В термодинамической теории сверхструктура, описываемая  $k$ , определена всего двумя независимыми компонентами ПП. Значит, можно указать определенные симметрией связи между формально независимыми  $\Delta_{\alpha}(i)$ .

Отличия от разд. 2.6 начнутся с формулы (4.96), в которой учитывается возможность изменения полного числа атомов, занимающих определенную правильную систему точек. Для прояснения связей между  $\Delta_a$  (i) и  $\{\eta_1, \eta_2\}$  рассмотрим подробнее структуру зависимости  $F$  от  $\{\eta_1, \eta_2\}$  и других ПП, которые вынужденно возникают в некоторых фазах при упорядочении структуры A2 по типу замещения. Обозначим через  $\xi$  тот ПП, который соответствует сверхструктуре, описываемой вектором обратной решетки  $\mathbf{k}_{12} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ . Тогда согласно общей схеме

$$F(\eta_1; \eta_2; \xi) = F(\eta_1^2 + \eta_2^2; \eta_1^2 \eta_2^2; (\eta_1^2 - \eta_2^2) \xi; \xi^2), \quad (4.94)$$

и, следовательно, уравнения состояния имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \eta_1} &= 2\eta_1 F_{,1} + 2\eta_1 \eta_2^2 F_{,2} + 2\eta_1 \xi F_{,3} = 0; \\ \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \eta_2} &= 2\eta_2 F_{,1} + 2\eta_1^2 \eta_2 F_{,2} - 2\eta_2 \xi F_{,3} = 0; \\ \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \xi} &= (\eta_1^2 - \eta_2^2) F_{,3} - 2\xi F_{,4} = 0, \end{aligned} \quad (4.95)$$

где

$$F_{,i} = \partial F / \partial J_i, \quad J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2, \quad J_3 = (\eta_1^2 - \eta_2^2) \xi, \quad J_4 = \xi^2.$$

Разных по симметрии решений (4.95) всего четыре, они выписаны в столбце 1 табл. 17. Четвертое решение соответствует упорядочению с ПП  $\xi$ , но из третьего уравнения системы (4.95) ясно, что если  $\eta_1^2 \neq \eta_2^2$ , то  $\xi$  никогда не обращается в нуль. Ответственным за факт дополнительного «вынужденного» упорядочения является нелинейное взаимодействие в системе, описываемое через компоненты ПП в виде  $J_3 = (\eta_1^2 - \eta_2^2) \xi$ . Основное свойство этого нелинейного взаимодействия, которое привело к  $\xi \neq 0$  при  $\eta_1^2 \neq \eta_2^2$ , заключается в том, что оно линейно по  $\xi$  и нелинейно по  $\eta_i$ . Простой анализ, основанный на трансляционной инвариантности термодинамического потенциала, показывает, что для других ПП таких взаимодействий (линейных по какому-либо ПП и нелинейных по  $\eta_i$ ) не существует. Этот факт близок по содержанию ко второму правилу теории статических концентрационных волн [71]. Следовательно, другие ПП могут быть равны 0 во всех фазах со структурой, описанной в табл. 17, но для нахождения связи между ПП и  $\Delta_a$  (i) в фазах с симметрией  $O_h^1$  и  $O_h^2$  необходимо рассматривать упорядочение, описываемое  $\xi$ :

$$\Delta\rho = \eta_1 \cos \mathbf{k}_{10}^{(1)} \mathbf{r} + \eta_2 \sin \mathbf{k}_{10}^{(2)} \mathbf{r} + \xi \cos \mathbf{k}_{12} \mathbf{r} + \gamma. \quad (4.96)$$

Последний член в (4.96) соответствует однородному изменению плотности вероятности распределения заряда по макроскопическому объему <sup>2</sup>. Так как такая функция преобразуется по единич-

<sup>2</sup> Изменение суммарной вероятности заполнения некоторой правильной системы точек атомами одного сорта без изменения симметрии хорошо известно для растворов внедрения. Так, плотность вероятности распределе-

ному представлению  $G_0$ , то формально в термодинамическом потенциале всегда можно записать нелинейные взаимодействия, линейные по  $\gamma$  и более высокой степени по ПП, описывающему упорядочение в структуре. В теории Ландау подобные флуктуации не учитываются, поскольку они не меняют симметрию, в частности не могут соответствовать упорядочению. В приближении самосогласованного поля в гамильтониане, учитывающем только парные взаимодействия, они тоже оказываются несущественными (см. п. 1.5.2). Однако в общем случае учета нелинейных взаимодействий в гамильтониане соответствующие константы можно вычислить, указав на связь с микроскоическими параметрами многочастичных взаимодействий (см. п. 1.5.5). Флуктуации  $\Delta_\rho$ , описываемые  $\gamma$ , соответствуют тому, что вероятность заполнения узла решетки не равна единице. То, что в (4.96) они сохранены, позволит уточнить по сравнению с разд. 2.6 заключения об эффективных потенциалах парных, тройных и т. д. взаимодействий. Поскольку при переходе в низкосимметричную фазу расслаивается одна правильная система точек, то изменение вероятности  $\Delta_d(i)$  в фазе  $T_d$  принимает вид

$$\begin{aligned}\Delta_\rho(000) &= \Delta_A(1) = \Delta_B(4) = \Delta_C(3) = \Delta_D(2) = \xi + \eta_1 + \gamma, \\ \Delta_\rho(111) &= \Delta_A(2) = \Delta_B(3) = \Delta_C(1) = \Delta_D(4) = -\xi - \eta_2 + \gamma, \\ \Delta_\rho(-111) &= \Delta_A(3) = \Delta_B(2) = \Delta_C(4) = \Delta_D(1) = -\xi + \eta_2 + \gamma, \\ \Delta_\rho(200) &= \Delta_A(4) = \Delta_B(1) = \Delta_C(2) = \Delta_D(3) = \xi - \eta_1 + \gamma.\end{aligned}\quad (4.97)$$

Первое равенство в каждой строке (4.97) возникает при подстановке в  $\Delta_\rho$  значений координат всех разных правильных систем точек, на которые расслоилась позиция (a) (000) высокосимметричной фазы при переходе в низкосимметричную. Второе равенство для выбранного домена I низкосимметричной фазы, в котором предпочтительной для атома  $A$  является позиция (000), есть просто следствие определения  $\Delta_A(i)$ . Остальные равенства следуют из факта эквивалентности разных трансляционных доменов. Так, домен II возникает при трансляции домена I на несобственную (в низкосимметричной фазе) трансляцию (111). Следовательно, в домене II атом  $C$ , координаты которого получаются из координат атома  $A$  сдвигом на (111), полностью эквивалентен атому  $A$  в домене I. Вероятность распределения по правильным системам точек для атома  $C$  в домене II совпадает с вероятностью распределения атома  $A$  в домене I по позициям, сдвинутым на (111). Таким образом, из (4.97) видно, что известные соотношения статистической теории

$$\sum_a \Delta_a(i) = 4\gamma = 0; \quad \sum_i \Delta_a(i) = 4\gamma = 0 \quad (4.98)$$

ния водорода по позициям (e) и (g) кубических фаз Лавеса меняется с температурой (см. разд. 2.8). Возможны и переходы первого рода без изменений симметрии, когда вероятность заполнения определенных позиций матрицы меняется скачком. Считают, что именно такие переходы наблюдаются в твердых электролитах.

в термодинамической теории возникают как следствия, во-первых, трансляционной инвариантности, а во-вторых, того, что однородная флуктуация, описываемая  $\gamma$ , обычно не принимается в рас-смотрение, так как не приводит к упорядочению по типу замеще-ния. Кроме соотношений (4.98), в термодинамической теории возникают как следствие соображений симметрии еще шесть со-отношений, очевидных в (4.97), но не столь очевидных в статисти-ческой теории, рассматривающей один домен упорядоченной фазы.

На основании (4.97) можно определить и природу взаимодей-ствий, приводящих к необходимости упорядочения того или иного типа. Действительно, в симметрическом виде

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{1}{4} [\Delta_A(1) + \Delta_A(2) + \Delta_A(3) + \Delta_A(4)], \\ \eta_1 &= \frac{1}{2} [\Delta_A(1) - \Delta_A(4)], \\ \eta_2 &= \frac{1}{2} [\Delta_A(3) - \Delta_A(2)], \\ \xi &= \frac{1}{4} [\Delta_A(1) - \Delta_A(2) - \Delta_A(3) + \Delta_A(4)].\end{aligned}\tag{4.99}$$

Следовательно, квадратичный по флуктуациям  $\Delta\rho$  потенциал имеет вид

$$\begin{aligned}F_{II} &= a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + b_1\xi^2 + d_2\gamma^2 = \\ &= \frac{1}{4}(2a_1 + b_1 + d_2)\{\Delta^2(1) + \Delta^2(2) + \Delta^2(3) + \Delta^2(4)\} + \\ &\quad + \frac{1}{2}(-2a_1 + b_1 + d_2)\{\Delta(1)\Delta(4) + \Delta(2)\Delta(3)\} + \\ &\quad + \frac{1}{2}(d_2 - b_1)\{\Delta(1)\Delta(2) + \Delta(1)\Delta(3) + \\ &\quad + \Delta(2)\Delta(4) + \Delta(3)\Delta(4)\}.\end{aligned}\tag{4.100}$$

В (4.100) индекс  $A$  у  $\Delta_A(i)$  опущен в соответствии с (4.97) и (4.99). То, что в высокосимметричной фазе  $V_{11} = V_{22} = V_{33} = V_{44}$ ,  $V_{12} = V_{13} = V_{24} = V_{34}$  и  $V_{23} = V_{14}$ , можно получить непосредственно, при-меняя к парам позиций преобразования группы  $G_0 = O_h^0$ . Соотно-шения (4.99) позволяют установить соответствие коэффициентов неравновесного потенциала как функций ПП коэффициентам не-равновесного потенциала как функциям других термодинамиче-ских переменных  $\Delta_A(i)$ . Так, для эффективных парных взаимо-действий из (4.100) имеем

$$\begin{aligned}a_1 &= \frac{1}{2}(2V_{11} - V_{14}), \\ b_1 &= \frac{1}{2}(2V_{11} + V_{14} - 2V_{12}), \\ d_2 &= \frac{1}{2}(2V_{11} + V_{14} + 2V_{12}).\end{aligned}\tag{4.101}$$

Соотношения (4.101) позволяют связать коэффициенты разложе-ния неравновесного потенциала со структурными характеристи-ками кристалла. Так, из геометрии структуры  $A2$  и значений  $k_i$ , характеризующих  $\Delta\rho$ , видно, что во взаимодействие, характери-зумое  $V_{11}$ , вносят вклад атомы, образующие координационные сферы 3, 6, 9, 11; 14, 17, 20, 22... Взаимодействие  $V_{12}$  обеспе-чивается атомами, принадлежащими к координационным сферам 1, 4, 7, 10; 12, 15, 18, 21..., а  $V_{14}$  — атомами, образующими ко-ординационные сферы 2, 5, 8; 13, 16, 19... Период 11 в последо-

вательности координационных сфер, отвечающих за парные взаимодействия, определяется максимальным размером примитивной ячейки низкосимметричной фазы, которая может возникнуть, если  $\Delta\rho$  соответствует (4.96). Связь между  $V_{ij}$  из (4.101) и истинными парными взаимодействиями ионов металлов в решетке описана, например, в [100]. Если произошел переход второго рода, например в фазу, описываемую  $\tau_1^2 + \tau_2^2 \neq 0$ , то в точке перехода  $a_1$  обращается в нуль. Приближенно по (4.101) можно сказать, что внутренние поля, создаваемые третьей и второй координационными сферами, в приближении первых трех сфер компенсируют друг друга, а в упорядоченной фазе взаимодействие со второй сферой превалирует (коэффициенты (4.101) отражают число атомов в сфере).

Если же в результате перехода второго рода возникло упорядочение, описываемое  $\xi$ , то приходится говорить о более сложной компенсации взаимодействий в соответствии с формулами (4.101). Как отмечалось выше,  $d_2$  должно быть всегда больше нуля. (Более точно ограничения на величину  $d_2$  можно получить из результатов следующей главы.) Интересно заметить, что если в приближении самосогласованного поля рассчитать неравновесный потенциал термодинамической теории исходя из гамильтониана, учитывающего только парные взаимодействия, то получится  $d_2 = 0$ . При таком модельном подходе естественно возникает и вывод, полученный в приближении малого радиуса взаимодействия: при переходе второго рода в фазу  $\tau = (\tau_1^2 + \tau_2^2)^{1/2} \neq 0$ , т. е. при  $a_1 = 0$ , поля второй и третьей координационных сфер компенсируют друг друга, а при переходе второго рода в фазу  $\xi \neq 0$  ( $b_1 = 0$ ) поле второй сферы проходит через 0.

Для потенциалов тройных взаимодействий в том же приближении самосогласованного поля  $2V_{111} = -2V_{112} = -2V_{114} = V_{123}$ . Эти же результаты можно получить и в термодинамической теории, не учитывая однородных флуктуаций, описываемых  $\gamma$ . Однако неясно, насколько такой вывод соответствует эксперименту, а потому в этой главе приводятся более общие соотношения, учитывающие, например, возможность выхода атомов в междоузлия.

Фаза, в которую произошел переход, всегда определяется нелинейными взаимодействиями. Даже если произошел переход упорядочения второго рода при  $a_2 > 0$  и «малом»  $c_{12}$ , то симметрия упорядоченной фазы ( $O_h^5$  или  $O_h^7$ , другими словами, какая производная структура,  $\text{Cu}_2\text{AlMn}$  или  $\text{NaTl}$ , возникнет) определяется знаком константы  $f_1$  в потенциале четвертой степени

$$F_{\text{III}} + F_{\text{IV}} = a_2(\tau_1^2 + \tau_2^2) + b_2\xi^4 + c_{12}(\tau_1^2 - \tau_2^2)\xi + f_1\tau_1^2\tau_2^2. \quad (4.102)$$

При  $f_1 < 0$  реализуется фаза ( $\tau_1 = \tau_2$ ) с симметрией  $O_h^5$ . Если  $f_1 > 0$ , то ( $\tau_1 = 0$ ,  $\tau_2 \neq 0$ ), и реализуется фаза с симметрией  $O_h^7$ .

Заметим, что фаза с симметрией  $O_h^5$  может быть полностью упорядочена только, если состав сплава выражается химической формулой  $ABC_2$ . Подчеркнем, что в статистической теории для

описания свойств такого сплава рассматривают четыре независимых ПП (см., например, [5, 7]). Из соотношений, обусловленных трансляционной эквивалентностью доменов (4.97), видно, что независимых ПП всего два,  $\xi$  и  $\eta_1$ :

$$\begin{aligned}\Delta_A(1) &= \Delta_B(4) = \gamma + \xi + \eta_1, \\ \Delta_A(2) &= \Delta_A(3) = \Delta_B(2) = \Delta_B(3) = {}^{1/2}\Delta_C(1) = \\ &= {}^{1/2}\Delta_C(4) = \gamma - \xi, \\ \Delta_A(4) &= \Delta_B(1) = \gamma + \xi - \eta_1, \\ \Delta_C(2) &= \Delta_C(3) = 2(\gamma + \xi).\end{aligned}\tag{4.103}$$

Однако если исследовать упорядоченную фазу только с точки зрения симметрии, то ПП всего один  $\eta_1$ . Упорядочение, описываемое  $\xi$ , не приводит к дополнительному по сравнению с  $\eta_1$  понижению симметрии. Поэтому в теории Ландау переходов второго рода все три фазы с симметрией  $O_h^7$ ,  $O_h^5$  и  $T_d^2$  описываются одним двухкомпонентным ПП. Естественно,  $\xi$  в рассматриваемой упорядоченной фазе  $O_h^5$ , вообще говоря, не мало (так, при  $T=0$  в полностью упорядоченном состоянии  $\gamma=0$ ,  $\xi={}^{1/4}$ ,  $\eta={}^{1/2}$ ), и для определения зависимости  $\xi$  от условий на термостате нужно решать нелинейное уравнение состояния (4.95) (само существование  $\xi$  в фазе  $O_h^5$  обусловлено трехчастичными взаимодействиями). Однако вблизи точки перехода второго рода  $\eta_1 \ll {}^{1/2}$ , а  $\xi \sim \eta_1^2$ . Именно это позволяет сказать, что вблизи перехода второго рода в фазу  $O_h^5$  упорядочение, описываемое  $\xi$ , вынужденное.

Если упорядочение является результатом перехода первого рода, то, как хорошо известно, температура перехода определяется соотношением между парными и существенно многочастичными (нелинейными) взаимодействиями. Так, переход в фазу с симметрией  $T_d^2$  всегда первого рода, и само существование такой фазы в  $\text{Li}_2\text{MgSn}$  показывает, что в этом веществе многочастичные взаимодействия между атомами, ответственные за знак  $f_1$ , не малы по сравнению с парными.

Для полноты приведем связь между феноменологическими коэффициентами неравновесного потенциала, характеризующими нелинейные взаимодействия, и потенциалами многочастичных взаимодействий (тройных и четверных) стабилизирующих кубические сверхструктуры замещения, основанные на структуре  $A2$ . Неравновесный потенциал в симметрических координатах (4.99) с учетом (4.100) имеет вид

$$\begin{aligned}F &= F_{11} + A_{21}(\eta_1^2 + \eta_2^2)\gamma + B_{12}\xi^2\gamma + C_{12}\xi(\eta_1^2 - \eta_2^2) + d_3\gamma^3 + \\ &+ a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + b_2\xi^4 + d_4\gamma^4 + f_1\eta_1^2\eta_2^2 + A_{22}\xi^2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \\ &+ B_{22}\xi^2\gamma^2 + C_{22}\gamma^2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + D_{112}\xi\gamma(\eta_1^2 - \eta_2^2).\end{aligned}$$

Тогда, принимая во внимание те соотношения между феноменологическими параметрами многочастичных взаимодействий, ко-

торые обусловлены симметрией, и (4.99), получим следующие равенства:

$$\begin{aligned}
 & V_{111} = V_{222} = V_{333} = V_{444}; \quad V_{111} = V_{441} = V_{223} = V_{332}; \\
 & V_{123} = V_{124} = V_{134} = V_{234}; \\
 & V_{112} = V_{122} = V_{133} = V_{113} = V_{224} = V_{244} = V_{334} = V_{344}; \\
 & V_{111} = \frac{1}{8} (2A_{21} + B_{21} + 2C_{21} + d_3); \\
 & V_{114} = \frac{1}{8} (-2A_{21} + 3B_{21} - 2C_{21} + 3d_3); \\
 & V_{123} = \frac{1}{8} (-4A_{21} - 2B_{21} + 4C_{21} + 3d_3); \\
 & V_{112} = \frac{1}{8} (2A_{21} - B_{21} - 2C_{21} + 3d_3); \\
 & V_{1111} = V_{2222} = V_{3333} = V_{4444}; \quad V_{1114} = V_{1444} = V_{2223} = V_{2333}; \\
 & V_{1113} = V_{1333} = V_{1112} = V_{1222} = V_{2444} = V_{2224} = V_{3334} = V_{3444}; \\
 & V_{1144} = V_{2233}; \\
 & V_{1122} = V_{1133} = V_{2244} = V_{3344}; \quad V_{1123} = V_{2344} = V_{1224} = V_{1334}; \\
 & V_{1124} = V_{1134} = V_{1223} = V_{1233} = V_{1244} = V_{1344} = V_{2234} = V_{2334}; \\
 & V_{1111} = \frac{1}{16} (4a_2 + d_4 + b_2 + 2A_{22} + B_{22} + 2C_{22} + 2D_{112}); \quad (4.104) \\
 & V_{1114} = \frac{1}{4} (-4a_2 + d_4 + b_2 + B_{22}); \\
 & V_{1113} = \frac{1}{4} (d_4 - b_2 - A_{22} + C_{22}); \\
 & V_{1122} = \frac{1}{8} (4a_2 + 3d_4 + 3b_2 + 2A_{22} - B_{22} + 2C_{22} - D_{112} + 2f_1); \\
 & V_{1144} = \frac{1}{8} (12a_2 + 3d_4 + 3b_2 - 2A_{22} + 3B_{22} - 2C_{22} - 2D_{112}); \\
 & V_{1123} = \frac{1}{4} (-4a_2 + 3d_4 + 3b_2 - B_{22} - 2f_1); \\
 & V_{1124} = \frac{1}{4} (3d_4 - 3b_2 + A_{22} - C_{22}); \\
 & V_{1234} = \frac{1}{2} (4a_2 + 3d_4 + 3b_2 - 2A_{22} + 3B_{22} - 2C_{22} + 2D_{112} + 2f_1).
 \end{aligned}$$

4.3.3. Гетерофазные флюктуации и фазовые диаграммы вблизи  $N$ -фазной точки при шестикомпонентном параметре порядка. При обсуждении результатов точной классификации решений уравнений состояния, описывающей низкосимметричные фазы в структуре  $A2$ , отмечалось, что возможно несколько структур, в том числе и соответствующих упорядочению бинарных сплавов, которые ранее не обсуждались (см. п. 2.4.5). Геометрически эти структуры ничем не выделены (рис. 17, 18). Возникает вопрос,

при каких параметрах межатомных взаимодействий устойчивы описанные в табл. 18 структуры. Приведем решение этого вопроса, предполагая, что фазы описываются малыми решениями уравнений состояния. Как показали вычисления (см. п. 3.3.2), целый рациональный базис инвариантов для соответствующего ИП содержит инвариант третьей степени, и, следовательно, среди фаз в табл. 18 нет ни одной, в которую возможен переход из высокосимметричной по линии переходов второго рода. Таким образом, малыми решениями могут описываться только те фазы, для которых симметрия допускает переход второго рода из высокосимметричной фазы хотя бы в точке на  $p-T$ -плоскости. Нуловое приближение для неравновесного потенциала имеет вид

$$F = A_1 J_1 + A_2 J_1^2 + B_1 J_2 + D_1 J_3 + E_1 J_4 + F_1 J_5, \quad (4.105)$$

где значения  $J_k$  приведены в (3.76). Рассмотрим евклидово пространство пяти измерений с декартовой системой координат, на оси которой будем откладывать значения  $A_1, B_1, D_1, E_1, F_1$ . Условие устойчивости некоторой фазы по отношению к малым отклонениям от равновесия, в том числе гетерофазным флуктуациям, — это неравенство, связывающее между собой феноменологические константы потенциала (4.105). В пятимерном евклидовом пространстве такое неравенство выделяет область (гиперплоскость), внутри которой рассматриваемая фаза устойчива. Все пространство изменения феноменологических параметров разбивается на области, в каждой из которых устойчивы одна или несколько фаз (в том числе и высокосимметричная). Все феноменологические параметры зависят от внешних условий, в частности от давления  $P$ , температуры  $T$  и (в области нераспадающихся твердых растворов) от концентрации с компонент раствором. Рассмотрим двумерную фазовую диаграмму, допустим  $p-T$  или  $T-c$ . В этом случае нужно рассмотреть все феноменологические коэффициенты потенциала как функции этих двух внешних переменных. Следовательно,  $p-T$ -диаграмма в пятимерном пространстве — это некоторая двумерная поверхность  $\sigma(p, T)$ . Поверхности, ограничивающие области устойчивости разных фаз, пересекаются с плоскостью  $\sigma(p, T)$  по некоторым (одномерным) линиям на  $\sigma$ . Эти линии ограничивают области существования устойчивых фаз на  $\sigma$ . Аналогично уравнение равенства энергий двух фаз тоже описывает гиперповерхность в пятимерном пространстве феноменологических коэффициентов и определяет линию на поверхности  $\sigma(p, T)$ . Переход к привычной плоской диаграмме  $p-T$  соответствует некоторому, вообще говоря, сложному нелинейному преобразованию поверхности  $\sigma(p, T)$ . При этом сохраняются определенные соотношения между фазами: так, если две фазы граничили или сосуществовали на  $\sigma(p, T)$ , то они граничат или сосуществуют на плоской  $p-T$ -диаграмме.

В конкретном случае фазовой диаграммы, соответствующей (4.105), все вычисления существенно упрощаются, поскольку

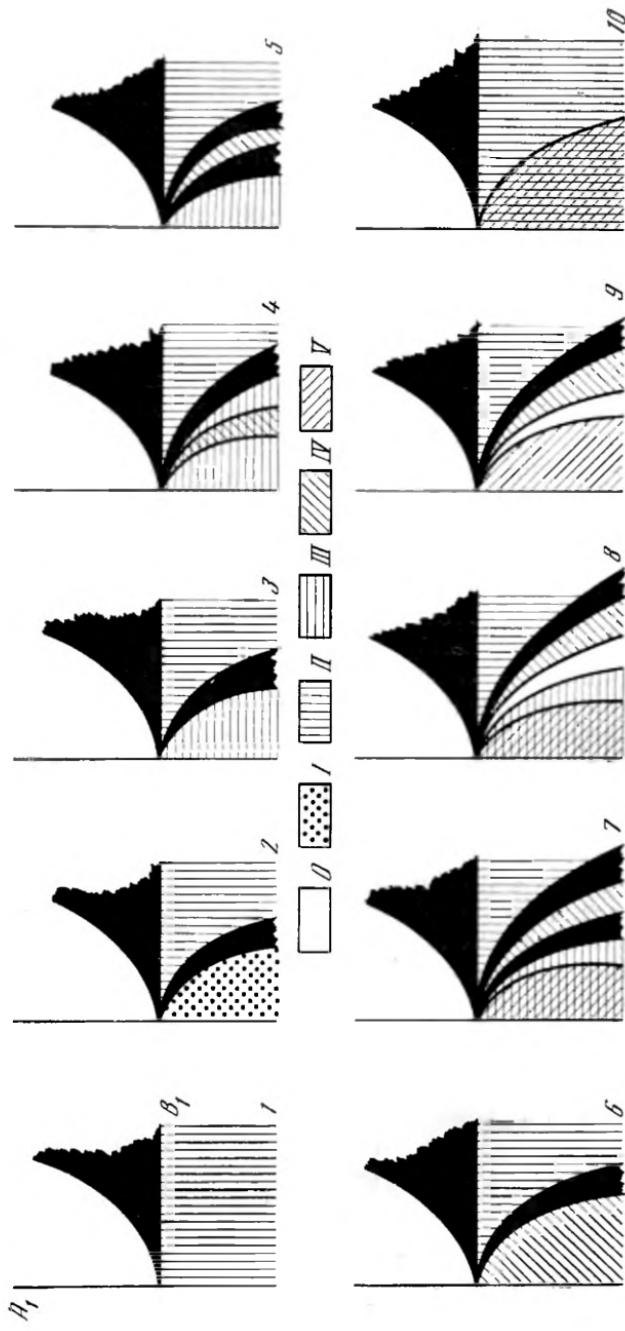


Рис. 34. Типы фазовых диаграмм вблизи  $N$ -фазной точки при пеистикомпонентном параметре порядка в структуре A2.  
 Римскими цифрами обозначены номера фаз в соответствии с табл. 18

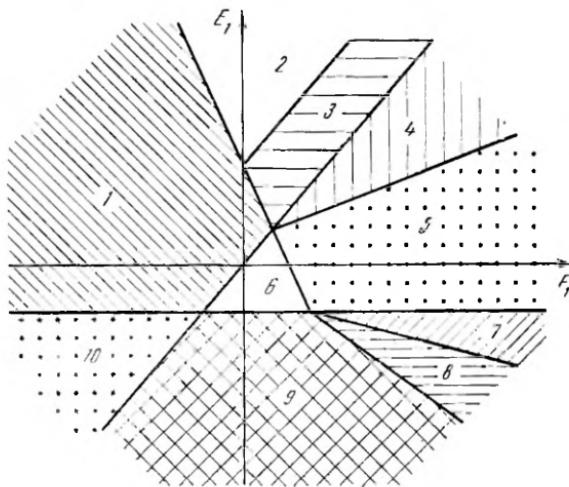


Рис. 35. Соотношения между нелинейными взаимодействиями, определяющие тип фазовой диаграммы вблизи  $N$ -фазной точки  
Номера соответствуют типам фазовых диаграмм на рис. 34

нельзя рассматривать сколь угодно сложную зависимость феноменологических параметров от внешних условий. Действительно, если рассматривать температурную зависимость коэффициентов при членах четвертого порядка по компонентам ПП, то поправки от этой температурной зависимости будут того же порядка, что и от членов более высокой степени. Однако члены разложения более высокого порядка могут приводить, как отмечалось выше, к качественно новым эффектам. Следовательно, если считать, что от внешних условий зависят коэффициенты  $A_2$ ,  $D_1$ ,  $E_1$  или  $F_1$ , то получаемые результаты могут не соответствовать точности модели (4.105). От внешних условий в модели (4.105) могут зависеть только  $A_1$  и  $B_1$ , причем эта зависимость не сложнее чем линейная. Следовательно, в рамках модели (4.105) поверхность  $\sigma(p, T)$  — это плоскость  $A_1B_1$ . Плоскость  $p-T$  в этом случае — линейное отображение плоскости  $\sigma(p, T)$ , которое (как и коэффициенты четвертого порядка), конечно, зависит от химического состава сплава, поэтому для целей общего исследования следует ограничиться рассмотрением фазовых диаграмм в коэффициентах  $A_1B_1$ . Эти диаграммы симметричны относительно  $B_1=0$ , поэтому на рис. 34, где приведены все возможные типы этих диаграмм, нарисованы только правые их половины. Виды фазовых диаграмм зависят от соотношений между нелинейными взаимодействиями. Рассмотрим для определенности при  $D_1 > 0$  плоскость, в которой изменяются коэффициенты  $E_1$  и  $F_1$  (рис. 35). В этой плоскости возникает 10 областей с принципиально разными видами фазовой диаграммы. Из рис. 34 и 35 видно, что фаза 2 с симметрией  $O_h^9$

существует на фазовой диаграмме во всех областях изменения феноменологических параметров (на левой половине рис. 34 устойчива антиизоструктурная фаза). Фаза с симметрией  $O_h^9$  всегда граничит непосредственно с высокосимметричной фазой по линии переходов первого рода (а такая фаза наблюдается в  $VTl_3S_4$ ). Вблизи критической точки перехода второго рода ширина области ее существования убывает пропорционально квадрату расстояния до критической точки. Заметим, что непосредственный переход первого рода из высокосимметричной фазы 0 в фазы 1, 3, 4, 5 табл. 18 тоже возможен, но он описывается только в рамках потенциала не ниже чем шестой степени при  $A_2 < 0$ , и фазы должны описываться не малыми решениями уравнений состояния. Из рис. 35 видно, что результаты теории статических концентрационных волн [71] (см. п. 2.4.5) верны, если предположить, что  $E_1 > \frac{1}{2}F_1 + D_1$ , причем в этой области фаза 5 существует (в рамках модели (4.105)) только внутри двухфазной области 10, в которой устойчива и фаза 1. Это своеобразная ситуация, в которой фаза 5 может наблюдаться в медленных квазиравновесных экспериментах, причем никаких аномалий обобщенных восприимчивостей при переходе в фазу 5 не будет наблюдаться, так как переход первого рода из 2 в 5 в этой области изменения феноменологических коэффициентов протекает вдали от линии устойчивости фазы 2. Обратный переход из фазы 5 в 2 всегда сопровождается аномалиями обобщенных восприимчивостей и возникает даже при быстрых внешних воздействиях, если они выводят вещество за пределы области, ограниченной  $\alpha_{12}$ . Фазовые диаграммы при  $E_1 < \frac{1}{2}F_1 + D_1$  разнообразнее; в этих областях изменения внешних параметров на фазовой диаграмме можно наблюдать до четырех низкосимметричных фаз (область 0). Из рисунка также видно, как по мере изменения  $E_1$  и  $F_1$  фазы 3 и 4 сменяют на фазовой диаграмме фазы 1 и 5 (см. п. 2.4.5). Заметим, что, кроме рассмотренных пяти фаз, к критической точке могут подходить и фазы 6, 7 и 9. Из приведенных фазовых диаграмм следует важный вывод: несмотря на то что уравнение состояния фаз 1, 3, 5 имеет общий вид  $\eta^2 \approx -A_1/2A_2$  (или в приближении самосогласованного поля и бинарного состава —  $\eta\tilde{V}\beta = 2 \ln \{(1+\eta)/(1-\eta)\}$ ) и допускает малое решение для параметра порядка  $\eta$  при малых  $A_1 < 0$ , из-за неустойчивости по отношению к гетерофазным флуктуациям переход в эти фазы всегда первого рода. Уравнения линий, ограничивающих области существования фаз за счет гетерофазных флуктуаций могут быть легко получены в рамках модели (4.105). Для того чтобы оценить, какие именно составы характерны для определенной упорядоченной фазы, следует поступить аналогично тому, как это было сделано в предыдущем разделе.

#### 4.4. Особенности фазовых переходов с двумя слабо взаимодействующими параметрами порядка

**4.4.1. Переходы типа смятия в перовскитах.** В разд. 2.5 получено, что при двух ПП симметрию упорядоченной фазы можно формально записать в виде наложений, возможных для каждого из ПП в отдельности. То, что других искажений быть не может, позволяет поставить вопрос о фазовой диаграмме при двух слабо взаимодействующих ПП в следующем виде. Пусть два ПП взаимодействуют слабо (уточнение понятия слабости взаимодействия дано в следующей главе). Пусть фазовая диаграмма для каждого из них есть диаграмма в плоскости двух первых коэффициентов разложения потенциала по компонентам ПП. Поскольку эти коэффициенты есть функции двух внешних условий, то коэффициенты потенциала одного ПП можно рассматривать как функции коэффициентов потенциала другого ПП. Тогда обе фазовые диаграммы можно нарисовать на плоскости коэффициентов одного потенциала.

С точки зрения теории переходов в фазы, описываемые малыми решеними уравнений состояния, имеет смысл рассматривать только фазовые переходы вблизи  $N$ -фазных точек для обоих ПП, так как в этом случае разнообразное возможные сочетания искажений. Для примера рассмотрим фазовые переходы типа смятия в перовскитах (см. п. 2.5.2). Для одного из ПП ( $\xi$ ) в этом случае группа  $L=C48\alpha$  и соответствующая фазовая диаграмма вблизи  $N$ -фазной точки приведена на рис. 28. Для второго ПП ( $\eta$ ) группа  $L=C24\beta$ ; фазовая диаграмма в простой модели

$$F_\xi = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + \dots + \beta_1 J_3 + \dots + \delta_1 J_6 + \dots$$

имеет вблизи  $N$ -фазной точки в плоскости коэффициентов  $a_1$ ,  $\beta_1$  тот же вид, что и для  $C48\alpha$  в плоскости коэффициентов  $a_1$ ,  $b_1$ , если

$$F_\eta = a_1 J_2 + a_2 J_2^2 + \dots + b_1 J_4 + \dots + g_1 J_7 + \dots$$

Полиномы  $J_i$  взяты из базисных инвариантов, приведенных в п.3.4.2. Следовательно, интересная для нас часть фазовой диаграммы  $C24\beta$  вполне аналогична изображенной на рис. 28. Будем считать в соответствии с обычными экспериментальными условиями, что термодинамический путь проходит по линии  $p=\text{const}$ , и поставим вопрос о порядке чередования фаз при переходах, описываемых двумя ПП.

Если принять приближение, в котором  $a_1$  ( $a_1$ ) и  $b_1$  ( $\beta_1$ ) зависят линейно от температуры и давления, то линия  $p=\text{const}$  на рис. 36 изображается прямой. То, как эта прямая проходит по плоскости  $(a_1, \beta_1)$  или  $(a_1, b_1)$ , пересекая границы фаз, и определит последовательность фазовых переходов, «близких ко второму роду».

Подчеркнем, что полученный таким образом результат не имеет такой термодинамической точности, как ответ на вопрос

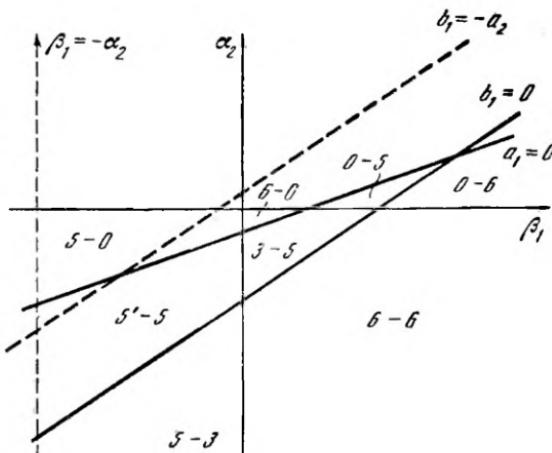


Рис. 36. Вариант теоретической фазовой диаграммы для фаз смятия в перовскитах в приближении потенциала (4.108)

о числе и симметрии упорядоченных фаз. Можно только надеяться, что при переходах с малой скрытой теплотой полученные этим методом последовательности чередования фаз останутся в силе при слабом взаимодействии между ПП. Например, последовательность чередования фаз в системе твердых растворов  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{C}_3$  и в  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  [60] при изменении температуры буквально во всех переходах, характеризуемых  $L=O_h$ , точно соответствует рис. 28. Так, фаза 4 никогда не возникает непосредственно из высокосимметричной, а возникают фазы 5 или 6. Отсюда, правда, еще не следует, что все эти переходы близки ко второму роду, так как многие запреты остаются и в более полной теории.

Ниже ограничимся простейшей моделью, которая существует в теории переходов второго рода: оставим в термодинамическом потенциале члены не выше четвертой степени по компонентам параметров перехода. В такой модели можно рассматривать только переходы второго рода из высокосимметричной фазы, и на фазовой диаграмме непременно возникнут лишние (т. е. обусловленные приближением) линии границ фаз. Так, все линии критических точек в этой модели будут выглядеть как линии границ существования фаз 5 и 6 (рис. 28, *в*). Кроме того, в такой модели возможен ряд фаз, запреты на которые возникают из взаимодействий более высокого порядка чем четвертый. Термодинамический потенциал рассматриваемой модели имеет вид

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + b_2 J_2^2 + e J_3 + f J_4 + \gamma J_5.$$

Здесь  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$ ,  $J_5$  берутся из п. 3.4.2.

Константы  $a_1$  и  $b_1$  аналогичны упругим модулям,  $a_2$  и  $b_2$  описывают нелинейное взаимодействие, ограничивающее величины равновесного параметра порядка. Константы  $f$  и  $e$  описывают анизотропию в принятой модели,  $\gamma$  отвечает за взаимодействие

между параметрами порядка. Поскольку в этой модели интерес представляют только качественные особенности фазовой диаграммы, то сделаем еще одно упрощающее предположение: будем считать взаимодействие между параметрами перехода малым и везде в формулах и на рисунке пренебрежем  $\gamma^2$ . Это сделает все линии на фазовой диаграмме рис. 28 прямыми. Рассмотрим ситуацию, когда две трехфазные точки параметров перехода  $\eta$  и  $\xi$  расположены «близко» одна от другой на фазовой  $p-T$ -диаграмме. На полученной обычным методом фазовой диаграмме рис. 36 в координатах

$$\alpha_1 = k_1 \cdot (T - T_0) + k_2 (p - p_0), \quad \beta_1 = k_3 (T - T_0) + k_4 (p - p_0),$$

где  $T$  и  $p$  — температура и давление, проставлены принятые в таблице обозначения для фаз. Линии  $\beta = -\alpha_2$  и  $\beta_1 = -\alpha_2$  в более полной модели перейдут в линию критических точек, а фаза 3—5 перейдет в фазу 1—5. Легко видеть, что реализация фазы 5—5 или 5'—5 зависит от знака  $\gamma$ : при  $\gamma > 0$  устойчива фаза 5—5, если же  $\gamma < 0$ , то устойчива фаза 5'—5. Линия  $p = \text{const}$  на рис. 36 — некоторая прямая, наклон которой зависит от  $k_1$ , а положение точки пересечения с  $\alpha_1 = 0$  зависит еще от  $k_2$ . Всем возможным пересечениям линии  $p = 1$  атм с границами фаз и соответствует последовательность чередования фаз при нормальном давлении.

**4.4.2. Взаимодействие параметра порядка с устойчивой подсистемой и спектр парамагнитных ионов в упорядоченной фазе.** Рассмотрим пример взаимодействия двух подсистем, одна из которых (подсистема I) при некоторой температуре становится неустойчивой относительно флюктуаций, описываемых ПП, а другая (подсистема II) устойчива, но ее уровни энергии вырождены. При достаточно низких температурах может оказаться энергетически более выгодной следующая конфигурация подсистем: симметрия подсистемы I понижена (например, за счет определенного смещения структурных единиц), что приводит к снятию вырождения уровней подсистемы II. Поскольку в первом порядке теории возмущений по взаимодействию между подсистемами центр тяжести уровней подсистемы II при расщеплении не сдвигается, то при низких температурах снятие вырождения приводит к понижению свободной энергии подсистемы II. Такое понижение энергии может быть линейно по смещениям (эффект Яна—Теллера) или квадратичным (эффект Реннера, см. разд. 2.6). Поскольку по определению подсистем взаимодействие между ними должно быть мало по сравнению со взаимодействиями внутри подсистем, то свободная энергия двух подсистем мало отличается от суммы свободных энергий каждой подсистемы. Поэтому понижение свободной энергии подсистемы II может заморозить то смещение, которое вызвало снятие вырождения. Возникает вопрос, если подсистема II упругая, т. е. сама по себе неустойчивостью не обладает, может ли взаимодействие с ней привести к такому искажению

подсистемы I, которое не описывалось бы ПП, определяющим поведение подсистемы I?

Конкретизируем задачу. Алюминат празеодима  $\text{PrAlO}_3$  имеет структуру перовскита (см. п. 2.5.2) и симметрию высокосимметричной фазы  $O_h^1$ . Симметрия одной из низкосимметричных фаз (самой высокотемпературной)  $D_{3d}^6$  определяется тем, что октаэдр ионов кислорода развернулся вокруг иона алюминия. Такие переходы называются переходами типа смятия (см. п. 2.5.2). В перовскитах они соответствуют переходам, при которых компоненты ПП образуют базис для трехмерного неприводимого представления группы  $Q_h^1$   $\tau_8(k = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3))$ . Симметрия остальных трех низкосимметричных фаз в основном определяется смятием кислородного октаэдра. Если ПП один, то симметрия этих фаз согласно п. 2.5.2 и рис. 28 должна быть такова:  $O_h^1(1) \leftrightarrow D_{3d}^6(2) \leftrightarrow D_{2h}^{2s}(2) \leftrightarrow C_{2h}^3(2) \leftrightarrow D_{4h}^{1s}(2)$ . Однако в [101] обнаружили в орторомбической и моноклинной фазах малое смещение ионов кислорода, которое понижает симметрию этих фаз соответственно до моноклинной и триклиинной. В [102] было предположено, что такое дополнительное смещение ионов кислорода стабилизируется тем, что происходит расщепление нижних уровней иона  $\text{Pr}^{3+}$ . По симметрии нижние уровни ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в кубической фазе — это дублет  $E_g$  и триплет  $T_{2g}$ , поднятый на  $\approx 160 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые переходы в моноклинную и триклиинную фазы происходят при 196 и 146 К соответственно. При этих температурах только перераспределение ионов празеодима по уровням, генетически произошедшем из расщепленного  $T_{2g}$ , может оказаться существенным и влиять на термодинамический потенциал системы. Поскольку  $f$ -электроны ионов  $\text{Pr}^{3+}$  можно считать не взаимодействующими, то существенную для дальнейшего часть свободной энергии подсистемы  $f$ -электронов можно записать в виде

$$F_f = -\frac{N}{\beta} \ln (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3}), \quad (4.106)$$

где  $N$  — число ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $E_i$  — уровни энергии расщепившегося  $T_{2g}$  терма, которые зависят от величины смещений ионов кислорода как от параметра. Возникает вопрос, может ли добавление к неравновесному потенциалу (4.45) неравновесного потенциала  $f$ -электронов существенно изменить результаты п. 2.5.2 и 3.4.2, если считать, что расщепление  $T_{2g}$  уровней  $\text{Pr}^{3+}$  происходит за счет смещений, образующих базис для  $\tau_8(k = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3))$ . Фактически этот вопрос сводится к тому, может ли (4.106) зависеть от каких-либо других функций компонент ПП, кроме тех, которые образуют целый рациональный базис инвариантов  $L = C48_a$ . Докажем, что не может.

Смещение ионов кислорода при вращении вокруг ионов Al образует базис для представления  $T_{2u}$  группы  $O_h$  симметрии по-

ложения ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Это означает, что матричные элементы для энергии взаимодействия электронов на  $T_{2g}$  терме квадратичны по смещениям ионов кислорода; расщепление терма происходит за счет эффекта Ренниера. Сама матрица взаимодействия не должна зависеть от выбора системы координат в группе  $O_h^1$  и, следовательно, должна быть инвариантна относительно всех преобразований из  $C48\alpha$ , действующих на компоненты ПП  $(\xi_1 \xi_2 \xi_3)$ . Учитывая симметрию электронных функций  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , получаем, что в первом порядке теории возмущений матрица взаимодействия имеет вид

$$\left| \begin{array}{ccc} \Delta - \varepsilon + a(2\xi_1^2 - \xi_2^2 - \xi_3^2) & B\xi_1\xi_2 & B\xi_1\xi_3 \\ B\xi_1\xi_2 & \Delta - \varepsilon + a(-\xi_1^2 + 2\xi_2^2 - \xi_3^2) & B\xi_2\xi_3 \\ B\xi_1\xi_3 & B\xi_2\xi_3 & \Delta - \varepsilon + a(-\xi_1^2 - \xi_2^2 + 2\xi_3^2) \end{array} \right|, \quad (4.107)$$

здесь  $\Delta = \Delta_0 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2)$ . Запись (4.107) может быть легко получена усреднением по группе  $C48\alpha$  матрицы, элементы которой — произвольные функции  $\xi_i$ . Следовательно, любой инвариант этой матрицы может быть функцией только целого рационального базиса инвариантов  $C48\alpha$ . Коэффициенты секулярного уравнения — это инварианты матрицы (4.107). Следовательно, корни секулярного уравнения  $\varepsilon_i$  тоже могут зависеть только от набора векторных инвариантов  $C48\alpha$ . Проиллюстрируем сказанное прямым вычислением. Секулярное уравнение, соответствующее (4.107), имеет вид

$$\begin{aligned} (\Delta - E)^3 + (\Delta - E) \left\{ \frac{3}{2} a^2 (J_1^2 - 3J_2) - \frac{B}{2} (J_1^2 - J_2) \right\} + \\ + (3a - B)^2 (3a + 2B) J_3 + \frac{1}{2} a (B^2 - 5a^2) J_1^3 + \\ + \frac{1}{2} a [(3a)^2 - B^2] J_1 J_2 = 0, \end{aligned} \quad (4.108)$$

где  $J_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2$ ,  $J_2 = \xi_1^4 + \xi_2^4 + \xi_3^4$ ,  $J_3 = \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2$ . Следовательно, все три корня уравнения (4.108) могут зависеть только от  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ . Для полноты укажем, как упрощается решение секулярного уравнения, если знать подгруппу  $H_\alpha \subset L$ , относительно которой инвариантно подпространство  $\varepsilon_m$ , которое соответствует данной фазе. Обычно приводят аналитические выражения для расщеплений уровней в фазах, соответствующих симметричным направлениям в пространстве  $\varepsilon_m$  (см., например, [102]):

$$D_{4h}^{1s}(\xi, 0, 0): \quad \begin{aligned} (\Delta - E_{1,2}) &= a\xi^2, \\ (\Delta - E_3) &= -2a\xi^2, \end{aligned} \quad (4.109)$$

$$D_{3d}^6(\xi, \xi, \xi): \quad \begin{aligned} (\Delta - E_{1,2}) &= B\xi^2, \\ (\Delta - E_3) &= -2B\xi^2, \end{aligned} \quad (4.110)$$

$$\begin{aligned}
 (\Delta - E_1) &= 2a\xi^2, \\
 D_{2h}^{28}(\xi, \xi, 0): \quad (\Delta - E_2) &= (-a + B)\xi^2, \\
 (\Delta - E_3) &= -(a + B)\xi^2.
 \end{aligned} \tag{4.111}$$

Эти результаты легко получить, поскольку в этом случае матрица (4.107) блочно-диагональная. Так же легко получить расщепление уровней энергии в фазе  $C_{2h}^3(\xi_1, \xi_2, 0)$ :

$$\begin{aligned}
 \Delta - E_1 &= a(\xi_1^2 + \xi_2^2), \\
 \Delta - E_2 &= -\frac{a}{2}(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{1}{2}\sqrt{9a^2(\xi_1^2 - \xi_2^2)^2 + 4B\xi_1^2\xi_2^2}, \\
 \Delta - E_3 &= -\frac{a}{2}(\xi_1^2 + \xi_2^2) - \frac{1}{2}\sqrt{9a^2(\xi_1^2 - \xi_2^2)^2 + 4B\xi_1^2\xi_2^2}.
 \end{aligned} \tag{4.112}$$

Действительно, в фазе  $C_{2h}^3$  матрица (4.107) тоже блочно-диагональная. Заметим, что именно значение (4.112) позволяет правильно согласовать номера уровней энергии в фазах  $D_{4h}^{18}$  и  $D_{2h}^{28}$ . Результаты (4.109)–(4.112) кажутся полными, поскольку они полностью описывают расщепление в наблюдаемых фазах, и только эти фазы возможны вблизи  $N$ -фазной точки. Однако, для того чтобы согласовать номера уровней энергии в фазах  $D_{2h}^{28}$  и  $D_{3d}^6$ , необходимо знать аналитическое выражение уровней энергии через смещение кислородов в фазе с симметрией  $C_{2h}^6$ , соответствующей плоскости  $(\xi_1, \xi_1, \xi_2)$  в  $\epsilon_3$ . В этой фазе матрица (4.107) не содержит нулевых элементов, и секулярное уравнение имеет вид уравнения третьей степени общего вида. Однако подпространство, соответствующее этой фазе, инвариантно относительно отражения в плоскости  $\sigma^{110}$  в  $\epsilon_3$ , и симметрические координаты, образующие базис для неприводимых представлений группы  $H \equiv \{E, \sigma^{110}\}$ , имеют вид  $\xi_1 + \xi_2$ ,  $\xi_3$  и  $\xi_1 - \xi_2$ . Матрицу (4.107) легко диагонализовать, если перейти к симметрическим координатам, при этом получим, что в фазе с симметрией  $C_{2h}^6$

$$\begin{aligned}
 \Delta - E_1 &= \frac{1}{2}\left\{a(\xi_1^2 - \xi_2^2) - B\xi_1^2 + \sqrt{[3a(\xi_1^2 - \xi_2^2)^2 + B\xi_1^2]^2 + 8B\xi_1^2\xi_2^2}\right\}, \\
 \Delta - E_2 &= -a(\xi_1^2 - \xi_2^2) + B\xi_1^2, \\
 \Delta - E_3 &= \frac{1}{2}\left\{a(\xi_1^2 - \xi_2^2) - B\xi_1^2 - \sqrt{[3a(\xi_1^2 - \xi_2^2)^2 + B\xi_1^2]^2 + 8B\xi_1^2\xi_2^2}\right\}.
 \end{aligned} \tag{4.113}$$

Результат (4.113) позволяет правильно согласовать номера уровней в фазах  $D_{2h}^{28}$  и  $D_{3d}^6$ . Это важно для описания эксперимента, хотя сама фаза  $C_{2h}^6$  может реализоваться, только если решения уравнений состояния не малы (т. е. переход в эту фазу из высокосимметричной на  $p-T$ -плоскости первого рода).

Обратим внимание на большую информативность полученных результатов. Термодинамический путь  $\text{PrAlO}_3$  на плоскости  $(a_1, b_1)$  полностью определяется четырьмя температурами переходов, так как в этом случае прямая, соответствующая эксперименту,

получена при  $p=\text{const}=1$  атм, и определяется четырьмя феноменологическими постоянными:

$$a_1 = ab_1 + a_1^0, \quad b_1 = \gamma(T - T_0). \quad (4.114)$$

Подставляя значение температуры перехода и соответствующие  $a_1$  и  $b_1$  в уравнение  $a_1=0$  и (4.47), (4.48), (4.58), получим четыре уравнения, полностью определяющие  $a$ ,  $a_1^0$ ,  $\gamma$  и  $T_0$ . Результаты (4.51)–(4.54) позволяют по (4.109)–(4.113) полностью определить из эксперимента три феноменологических параметра  $a$ ,  $B$  и  $\Delta$  и, кроме этого, оставляют дополнительную к термодинамическому эксперименту информацию о феноменологических параметрах (4.45). Естественно, что потенциал (4.45) для описания эксперимента в  $\text{PrAlO}_3$  должен быть не менее восьмой степени.

## Выводы

Фазовые переходы второго рода происходят, если фазы в пространстве переменных, характеризующих состояние на термостате, разделены границей, по одну сторону которой устойчива относительно малых флуктуаций одна фаза, по другую сторону — другая, и нет области, где обе фазы одновременно устойчивы. Такие переходы, как показал Ландау, естественно описываются в рамках неравновесного потенциала, причем решение уравнений состояния, соответствующее низкосимметричной фазе, всегда мало, т. е. обращается в нуль вместе со свободным членом уравнения состояния. Последний факт позволяет развить теорию возмущений и таким образом получить аналитический вид границ фаз в пространстве феноменологических коэффициентов потенциала. Это в свою очередь позволяет вычислить аномалии обобщенных восприимчивостей на границах фаз, а также определить аналитический вид зависимости потенциала от условий на термостате. Описанный метод особенно эффективен вблизи областей фазовой диаграммы, в которых три и более фаз имеют близкую энергию. Экспериментально области фазовой диаграммы, в которых в одной точке сходится более трех фаз, хорошо известны на  $T-x$ -диаграмме твердых растворов ряда перовскитов, например  $\text{K}_x\text{Ta}_{1-x}\text{NbO}_3$ , легированных  $\text{Li}$  ( $L = C48\alpha$ ) шпинелей  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $L = B6\alpha$ ) и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $L = B6\alpha$ ); в сплавах  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}$  ( $L = C24\alpha$ ); на  $p-T$ -диаграмме в  $\text{KCN}$  ( $L = B6\alpha$ ). Области, в которых несколько фаз с близкими энергиями, есть на  $T-x$ -диаграмме  $\text{V}_{1+x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $L = D32\delta$ ) и т. д.

Теория, основанная на предположении, что низкосимметричные фазы описываются только малыми решениями уравнений состояния, в большинстве случаев есть только первое приближение к истине. Тем не менее на ее основе можно получить определенные сведения как о виде фазовых диаграмм, так и о величинах взаимодействий в кристалле. Кроме основных работ, перечисленных во введении, в этой главе цитировались работы [83, 103].

---

## МОДЕЛИ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА В ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В этой главе при описании фазовых переходов не делается предположения о малости параметра порядка. Более того, два раздела специально посвящены рассмотрению свойств фаз, описываемых немалым решением уравнений состояния, и тех аномалий обобщенных восприимчивостей, которые сопровождают изо-структурные фазовые переходы. Во всех разбираемых задачах модельный неравновесный потенциал феноменологической теории имеет вид полинома высокой степени относительно компонент параметра порядка, и прямое решение уравнений состояния в общем случае невозможно. Поэтому эту главу можно рассматривать и как описание приемов, позволяющих преодолеть математические трудности теории. Идейной основой служит подход, описанный в гл. 4: радиальные задачи теории необходимо решать последовательно, причем первый шаг заключается в построении фазовой диаграммы.

### 5.1. Феноменологические модели

**5.1.1. Обсуждение и постановка задачи.** Как отмечалось в гл. 1, в теории, основанной на рассмотрении моделей, необходимо уметь отделять результаты, которые являются следствием принятых предположений, от физических результатов, которые останутся во всех правильных моделях. В этом плане преимущество феноменологической теории перед микроскопическими неоспоримо. Преимущество обусловлено тем, что в рамках феноменологического подхода существует подробно разработанный и обоснованный метод построения серии последовательно усложняемых моделей. Так, в предыдущей главе изучалась феноменологическая модель, в которой было предположено, что все низкосимметричные фазы описываются малыми решениями уравнений состояния. Формально такое модельное предположение можно легко обосновать, если все, кроме первого, коэффициенты неравновесного потенциала, взятого в виде бесконечного полинома по возрастающим степеням величины ПП, — положительно определенные функции в пространстве  $\varepsilon_{\mu}$ . Формальное обобщение этой модели заключается в том, что можно последовательно полагать два, три и так далее коэффициентов потенциала меняющими знак при изменении внешних условий. При этом низкосимметричным

фазам не обязательно соответствуют малые решения уравнений состояния. Рассмотрение такой серии моделей позволило бы ответить на все вопросы теории, последовательно выделяя следствия модельных упрощений, если бы уравнения состояния допускали прямое аналитическое решение. Однако пример, разобранный в начале гл. 2 и 4, показал, что на этом пути возникают значительные трудности, которые могут свести на нет все преимущества, связанные с наличием серии моделей возрастающей полноты. В гл. 2, 3 разбирались методы преодоления математических трудностей, специфических для фазовых переходов, описываемых многокомпонентным параметром порядка (получила геометрически точное решение угловая задача теории фазовых переходов). В гл. 4 было показано, что и на некоторые вопросы радиальной задачи теории удается ответить, не решая уравнений состояния. Важно то, что круг вопросов, на которые удалось получить ответ, включает в себя вопросы теории фазовых границ и аномалий восприимчивости вблизи  $N$ -фазных точек, где есть два параметра малости. В этой области изменения феноменологических параметров обычные методы теории возмущений могут приводить только к физически малоинтересным и плохо связанным между собой результатам, верным при определенных соотношениях между малыми параметрами. Разобранный в гл. 4 круг вопросов теории фазовых диаграмм по своей математической формулировке сходен с вопросами теории свойств фаз, описываемых немалыми решениями: и в том и в другом случае ветвление решений уравнений состояния определяется двумя или большим числом малых параметров.

Подчеркиваем, что метод обратного ряда, вообще говоря, позволяет найти решение уравнения состояния как при одном, так и при двух малых параметрах. Однако этот метод не допускает обобщения на более сложные случаи. Например, для переходов второго рода трудности в построении обратного ряда при двух малых параметрах могут быть преодолены и без вычисления результанта (4.14). Действительно, если есть два малых параметра, то первые три члена уравнения состояния имеют один и тот же порядок малости, а все остальные можно учитывать по теории возмущений. Это верно, по крайней мере, в некоторой области вблизи точки перехода второго рода, так как  $\eta^2$  мало. Следовательно, решение уравнений состояния можно записать как сумму точного решения квадратного уравнения  $\eta_0$  и некоторого ряда по степеням  $\eta - \eta_0$ . Этот же метод можно применить при изучении переходов первого рода, близких к переходам второго рода. Такие переходы для однокомпонентного ПП можно описать потенциалом (4.6) при  $a_2 < 0$ . В области перехода первые три члена потенциала почти компенсируют друг друга, и разлагать решение по какому-либо одному коэффициенту  $a_1$  или  $a_2$  нельзя. Если возникающие при переходе  $\eta_\alpha$  все же достаточно малы, чтобы в первом приближении можно было пренебречь всеми  $a_i \eta^{2i}$  при  $i \geq 4$ , то математическая формулировка вопросов радиальной

задачи идентична той, которая возникает в теории переходов второго рода при двух малых параметрах. Однако обобщить такой метод решения задач на случай, когда малы первые три коэффициента уравнения состояния (или первые три члена потенциала почти компенсируют друг друга и переход первого рода происходит при  $a_3 < 0$ ), уже трудно. Действительно, если  $a_3 < 0$ , то в качестве нулевого приближения к решению уравнения состояния необходимо рассматривать одно из решений уравнения третьей степени. В той области изменения коэффициентов потенциала, где действительное решение уравнений состояния одно, формулы Кардано в принципе предоставляют такую возможность. Однако это именно та область, где первые два члена уравнения состояния много больше третьего и всех остальных. В других областях изменения феноменологических параметров решение, описывающее устойчивую фазу, хотя оно действительное, по формулам Кардано выражается через комплексные числа, что сильно затрудняет вычисления.

Заметим, что при описании эксперимента довольно часто требуется построить теорию, в которой первые четыре члена уравнения имеют один и тот же порядок малости. Так, к задаче с четырьмя малыми параметрами сводится описание поведения во внешнем поле собственного сегнетоэлектрика, испытывающего фазовый переход первого рода, близкий к переходу второго рода. Построение решения в виде обратного ряда уравнения состояния в этом случае в принципе невозможно, так как получение нулевого приближения сводится к решению уравнения пятой степени. Основное в методе, изложенном в гл. 4, заключается в таком последовательном расположении вопросов теории, что ответ на них требует решения уравнений состояния только на определенных выделенных линиях. Именно это позволяет обобщить описанный в гл. 4 метод решения радиальной задачи на большее число малых параметров теории. Основная трудность теории — это решение вопросов радиальной задачи в нулевом приближении. Нулевое приближение в феноменологической теории фактически соответствует решению радиальной задачи для модельного потенциала. Модельные потенциалы получают из полного неравновесного потенциала при некоторых предположениях о коэффициентах, которые не следуют из соображений симметрии. Например, нулевое приближение в случае двух малых параметров для однокомпонентного ПП соответствует следующему предположению: все коэффициенты  $a_i$  потенциала (3.6) при  $i \geq 4$  равны 0.

Подчеркнем, что выбор моделей ограничен рядом физических условий. Общий анализ, основанный на виде ЦРБИ для каждого из примеров, разобранных в разд. 3.1, показал, что для определения области существования всех разных по симметрии низкосимметричных фаз, возможных с заданным ПП, необходимо рассматривать модель степени  $2n$ , где  $n$  — максимальная степень поли-

номов, входящих в ЦРБИ<sup>1</sup>. Действительно, условие устойчивости для самой низкосимметричной фазы во всех примерах не выполняется, если вторая производная по инварианту самой высокой степени обращается в нуль. Второе ограничение на модель дает условие положительной определенности  $F(\eta_i)$ , если точка с координатами  $\{\eta_i\}$ , изображающая упорядоченное состояние вещества в  $\epsilon_m$ , достаточно удалена от начала координат. Условие положительной определенности  $F$  приводит к тому, что члены модельного потенциала степени  $2n$  должны образовывать положительно определенную форму. Кроме того, из этого условия следует, что максимальная степень разложения должна быть четной. Степень  $|\eta|$ , которой следует ограничиться в модели, чтобы оба отмеченных условия выполнялись независимо в общем случае не меньше чем  $2n+2$ . Это же ограничение на минимальную степень модельного потенциала получается, если потребовать, чтобы потенциал непротиворечиво описал границу самой высокосимметричной и самой низкосимметричной фаз. Конечно, при обсуждении конкретных вопросов можно получить правильные ответы и с помощью модельного потенциала более низкой степени. Однако при рассмотрении потенциала степени ниже чем  $2n+2$  необходимо проверять, какие из результатов расчета сохраняются в более полной модели.

**5.1.2. Анализ трех феноменологических моделей переходов, описываемых двумя однокомпонентными параметрами.** Для иллюстрации сказанного сравним между собой результаты теорий, построенных на рассмотрении моделей разных степеней, когда переход описывается двумя однокомпонентными ПП.

В этом случае ЦРБИ состоит из двух функций второй степени ( $n=2$ ):  $\eta^2$  и  $\xi^2$ . Из общего рассмотрения следует, что даже если все коэффициенты модельного потенциала, кроме коэффициентов при  $\eta^2$  и  $\xi^2$ , не малы и положительны, модель нельзя ограничивать степенью ниже чем  $2n+2=6$ . Докажем это, рассматривая более простые модели и обращая внимание на те следствия теории, построенной на рассмотрении моделей более низкой степени, которые исчезают при сколь угодно слабом усложнении моделей.

*Модель четвертой степени.* Для двух однокомпонентных ПП модельный потенциал с учетом членов не выше четвертой степени имеет вид

$$F = a_1\eta^2 + b_1\xi^2 + a_2\eta^4 + b_2\xi^4 + \gamma\eta^2\xi^2. \quad (5.1)$$

Положительная определенность  $F$  при больших  $\eta^2$  и  $\xi^2$  требует  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$  и  $4a_2b_2 - \gamma^2 > 0$ , если  $\gamma < 0$ . Поскольку для рассматриваемого примера (5.1) это модель степени  $2n$ , то согласно

<sup>1</sup> В разд. 3.1 разобраны примеры, для которых группы  $L$  могут быть представлены как порожденные отражениями в  $\epsilon_m$ . Если это не так, то возможны дополнительные упрощения теории (уменьшается минимальная степень модели). Этот более простой случай легко проанализировать с помощью приемов, изложенных в разд. 3.1.

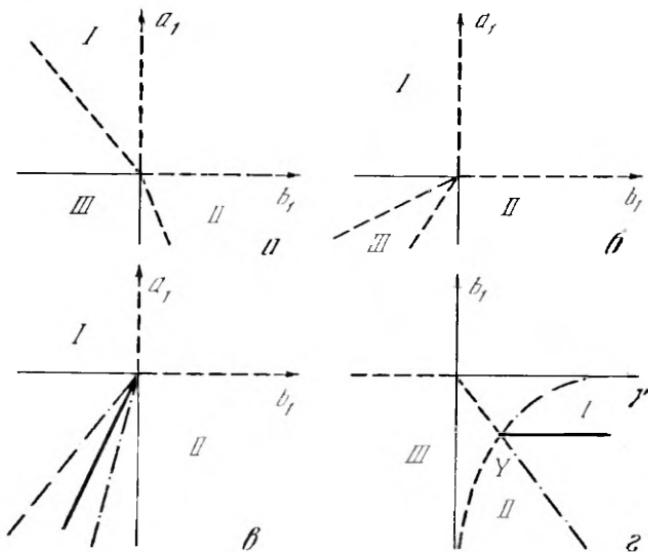


Рис. 37. Фазовые диаграммы, возможные для двух однокомпонентных параметров порядка в модели переходов второго рода

общему рассмотрению она описывает все фазы, разрешенные симметрией, и уравнения состояния, отвечающие этой модели

$$2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + \gamma\xi^2) = 0, \quad 2\xi(b_1 + 2b_2\xi^2 + \gamma\eta^2) = 0, \quad (5.2)$$

имеют три решения, описывающие низкосимметричные фазы:

$$\text{I. } \eta^2 = -\frac{a_1}{2a_2}, \quad \xi = 0, \quad (5.3)$$

$$\text{II. } \xi^2 = -\frac{b_1}{2b_2}, \quad \eta = 0, \quad (5.4)$$

$$\text{III. } \eta^2 = \frac{\gamma b_1 - 2a_1 b_2}{\Delta}, \quad \xi^2 = \frac{\gamma a_1 - 2a_2 b_1}{\Delta}, \quad (5.5)$$

где  $\Delta = 4a_2 b_2 - \gamma^2$ . Поскольку уравнения состояния решаются точно, то легко описать и все следствия модели (5.1):

1. Переход между высокосимметричной фазой 0 и фазой I или II всегда второго рода.

2. Переход между фазой 0 и фазой III непосредственно может произойти на  $p-T$ -плоскости только в точке перехода второго рода, в которой пересекаются линии  $a_1(p, T) = 0$  и  $b_1(p, T) = 0$ .

3. Переход между фазой I и фазой II может быть либо переходом первого рода, либо такой переход происходит через промежуточную фазу III. Если на выбранном термодинамическом пути есть фаза III, то переход в нее из фазы II или I протекает всегда как переход второго рода.

Разные сечения такой фазовой диаграммы изображены на рис. 37, a—g. Обратим внимание на сечение фазовой диаграммы

в пространстве коэффициентов  $R^3 = \{a_1, b_1, \gamma\}$  плоскостью  $a_1 = \text{const} < 0$ . На этой плоскости есть точка с координатами  $\gamma^0 = 2\sqrt{a_2 b_2}$ ,  $b_1^0 = \sqrt{b_2/a_2} a_1^0$ , в которой сходятся три линии фазовых границ: линия  $\gamma = \frac{2a_2}{a_1^0} b_1$  переходов второго рода между фазами I и III, линия  $\gamma = \frac{2b_2}{b_1} a_1^0$  переходов второго рода между фазами II и III и линия  $b = b_1^0$  переходов первого рода между фазами I и II. Сама точка пересечения этих линий является точкой перехода первого рода. Это означает, что если рассматривать термодинамический путь  $\gamma = \text{const} = 2\sqrt{a_2 b_2} - \lambda$  при малом  $\lambda$ , то на нем фаза III будет существовать на малом отрезке шириной порядка  $\lambda$ . Следовательно, чем меньше  $\lambda$ , тем резче будет зависимость  $\eta^2$  и  $\xi^2$  на этом участке термодинамического пути от внешних условий. При  $\lambda = 0$  она переходит в скачок. Чтобы подчеркнуть интересные свойства такой точки, рассмотрим термодинамический путь  $\tilde{b}_1 = \frac{a_1^0 \gamma}{2x a_2} + a_1^0 \sqrt{\frac{b^2}{a_2}} \left(1 - \frac{1}{x}\right)$ , который проходит через изучаемую особую точку. На этом пути при  $x > 0$  должен наблюдаться переход между фазами III и I, а при  $x < 0$  — между фазами III—II. Кроме единственного значения  $x = 1$ , на таком термодинамическом пути, как следует из теории, основанной на модели (5.1), должен наблюдаться скачок либо  $\eta^2$ , либо  $\xi^2$ . Если же взять термодинамический путь  $\tilde{b}_1 = \tilde{b}_1 + \tau$ , то при сколь угодно малом  $\tau$  переход между низкосимметричными фазами становится переходом второго рода. Возникает вопрос: могут ли существовать на реальных фазовых диаграммах точки с такими свойствами или это результат неполноты модели (5.1) (см. также рис. 3)? Для ответа на этот вопрос усложним модельный потенциал учетом одного члена шестой степени.

*Несимметричная модель шестой степени.* Минимальное усложнение модели (5.1) соответствует потенциалу вида

$$F = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6 + b_1 \eta^2 + b_2 \xi^2 + \gamma \eta^2 \xi^2. \quad (5.6)$$

В модели, описываемой (5.6), положительная определенность требует  $a_3 > 0$ ,  $b_2 > 0$ .

Уравнения состояния, определяющие экстремумы потенциала (5.6), имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta} &= 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + \gamma\xi^2) = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial \xi} &= 2\xi(b_1 + 2b_2\xi^2 + \gamma\eta^2) = 0. \end{aligned} \quad (5.7)$$

В модели (5.6), как и следовало ожидать, возможны те же четыре различные по симметрии фазы, что и в модели (5.1). Низкосимметричным фазам соответствуют следующие три решения (5.7):

$$\begin{aligned}
 \text{I. } \xi = 0, \quad a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 = 0, \\
 \text{II. } \eta = 0, \quad b_1 + 2b_2\xi^2 = 0, \\
 \text{III. } a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + \gamma\xi^2 = 0, \quad b_1 + 2b_2\xi^2 + \gamma\eta^2 = 0.
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Минимуму термодинамического потенциала будут отвечать те решения системы (5.7), которые удовлетворяют положительной определенности матрицы  $D$ , составленной из вторых производных.

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial \eta \partial \xi} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \eta \partial \xi} & \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} > 0. \tag{5.9}$$

Матрица (5.9) совпадает с якобианом системы (5.7), из чего следует, что при  $D=0$  система может иметь более одного решения, и можно говорить о ветвлении решений (бифуркации). Уравнение  $D=0$  и система уравнений состояния (5.7) определяют значения бифуркационных параметров (тех значений феноменологических коэффициентов, при которых происходит ветвление решений). В четырехмерном пространстве коэффициентов  $R^4 = \{a_1, b_1, a_2, \gamma\}$  бифуркационные параметры определяют набор гиперповерхностей, которые при пересечении с плоскостью  $\theta=p$  выделяют на ней области устойчивости и действительности разных решений уравнений состояния (5.7), отвечающих минимуму  $F$ . Границы этих областей и есть линии границ устойчивости фаз. Если линии границ устойчивости для двух фаз совпадают, то эти фазы граничат по линии переходов второго рода. В случае, если имеется область существования двух или более фаз, на линии равенства их потенциалов происходит переход первого рода.

Рассмотрим, например, набор дискриминантных кривых фазы III в модели (5.6):

$$D = 16\eta^2\xi^2(\Delta + 12a_2b_2\eta^2), \tag{5.10}$$

где  $\Delta = 4a_2b_2 - \gamma^2$ . Из (5.10) видно, что при  $\Delta > 0$  дискриминантные кривые, определяемые из  $\Delta + 12a_2b_2\eta^2 = 0$ , не войдут в состав линий фазовой диаграммы, так как на этих линиях  $\eta^2$  принимает отрицательное значение. Все действительные линии, как и в модели (5.6), определяются из двух уравнений  $\eta^2 = 0$ ,  $\xi^2 = 0$ , т. е. на фазовой диаграмме в плоскости  $(a_1b_1)$  все линии переходов 0—I, 0—II, I—III, II—III — линии переходов второго рода, как и в модели (5.6). Особенности возникают только при  $\Delta < 0$ . Опишем, как проявляются эти особенности на плоскости  $(a_1b_1)$  в разных областях пространства феноменологических параметров  $R^4$  (рис. 38). На этой плоскости при  $\Delta < 0$  появляется новая линия, на которой  $\Delta = -12a_2b_2\eta^2$ .

1. Если  $0 < \gamma < 2\sqrt{a_2b_2}$ ,  $a_2 > 0$ , то появляется область существования фаз II и III, которая ограничена линиями потери устойчивости фазы III



Рис. 38. Фазовые диаграммы в модели Холаховского

Видны особые точки, которые исчезают в более полной модели,  $a - \gamma > 0, a_2 > 0$ ;  $b - \gamma > 0, a_2 < 0$ ;  $\epsilon - \gamma < 0, a_2 > 0$ ;  $\varepsilon - \gamma < 0, a_2 < 0$ .

$$a_1 = \frac{\gamma}{2b_2} b_1 + \frac{\Delta^2}{48a_3b_2}, \quad (5.11)$$

$$a_1 = \frac{2a_2}{\gamma} b_1 - \frac{3a_3}{\gamma^2} b_1^2, \quad (5.12)$$

и линией потери устойчивости фазы II

$$a_1 = \frac{\gamma}{2b_2} b_1. \quad (5.13)$$

Линия перехода первого рода между фазами II и III определяется уравнением

$$a_1 = \frac{\gamma}{2b_2} b_1 + \frac{\Delta}{64a_3b_2^2}. \quad (5.14)$$

Эта линия в необычной трехфазной точке

$$Q \left( a_1^0 = \frac{\Delta(\Delta + 4\gamma^2)}{64b_2^3a_3}, \quad b_1^0 = \frac{\gamma\Delta}{6b_2a_3} \right)$$

(рис. 38) переходит в линию переходов первого рода между фазами I-II, определяемую уравнением

$$2^6 a_3^2 b_2^4 a_1^3 - 2^4 a_2^2 b_2^4 a_3 a_1^2 - 3 \cdot 2^5 a_3^2 a_2 b_2^2 a_1 b_1^2 + 2^4 a_2^3 a_3 b_2^3 b_1^2 + 2^4 a_2^2 a_3 b_2^3 b_1^2 + 3^3 a_3^2 b_1^4 = 0 \quad (5.15)$$

(отметим, что в трехфазной точке эти линии сходятся с общей касательной  $\frac{da_1}{db_1} \Big|_{I-II} = \frac{da_1}{db_1} \Big|_{II-III} = \frac{\gamma}{2b_2}$ ). Кроме того, в точку Q под-

ходит линия переходов второго рода II—III (5.12) под углом

$$\alpha = \arctan \frac{\Delta b_2}{\gamma [2b_2 |a_2 + b_2| - \Delta]}$$

(рис. 38а, б) к линиям переходов первого рода I—II (5.15) и II—III (5.14). Если  $a_2 > 0$ , то линия переходов 0—I всегда второго рода (рис. 38, а, в); если  $a_2 < 0$ , то линия равенства потенциалов I—II (5.2) непрерывно  $\frac{da_1}{db_1} \Big|_{0-I} = \frac{da_1}{db_1} \Big|_{I-III} = 0$  переходит в линию  $a_1 = a_2^2/4a_3$  переходов первого рода между фазами 0—I (рис. 38 б, г).

2. Если  $\gamma < -2\sqrt{|a_2|b_2}$ , то как при  $a_2 > 0$ , так и при  $a_2 < 0$  возникает граница фаз 0—III  $\Delta < 0$ . Устойчивость фаз III и II и граница перехода между ними определяются уравнениями (5.11), (5.12), (5.14). Граница перехода III—0 на рис. 38 и 38, г определяется уравнением

$$2a^6a_3^2\bar{a}_1^3 + \Delta^2a_3a_1^2 - 2 \cdot 3^2\Delta a_3^2b_1^2\bar{a}_1 - b_1^2[\Delta^8 + 3^2a_2^2b_2^2b_1^2] = 0, \quad (5.16)$$

где  $\bar{a}_1 = a_1 - \gamma b_1/2b_2$ .

На линии границ фаз III—I появляется трикритическая точка  $T$  с координатами

$$a_1^T = \frac{16a_3^2b_2^2 - \gamma^4}{48a_3b_2^2}, \quad b_1^T = \frac{\Delta\gamma}{12a_3b_2}, \quad (5.17)$$

в которой линия переходов второго рода между фазами I и III переходит в линию переходов первого рода (рис. 38, в, г). Отметим очень важный результат, который сохранится во всех моделях: переход второго рода на границе фаз I и III возникает при удалении от фазы 0. При  $\gamma < -2\sqrt{|a_2|b_2}$  трикритическая точка  $T$  лежит выше линии переходов 0—I; точка пересечения границ 0—I и I—III становится подобной описанной выше точке  $Q$ .

3. Как видно из рис. 38, на фазовой диаграмме в рамках модели (5.6) возможны два типа трехфазных точек: трехфазная точка  $O$  ( $a_1^0 = 0, b_1^0 = 0$ ) — критическая точка 4-го порядка (в этой точке сходятся четыре линии потери устойчивости фаз 0—III). В точке  $O$  исчезают различия между всеми фазами ( $\eta^0 = \xi^0 = 0$ ). Характерные особенности фаз вблизи такой точки сохраняются при любом обобщении модели (5.6). Другой тип трехфазных точек — точки  $Q$  и  $T$  (рис. 38, а—г). Они лежат на линии переходов первого рода. Вблизи таких точек возможны переходы второго рода между метастабильными фазами. Особенности, характерные для этих точек, существенно изменятся при сколь угодно слабом усложнении модели (5.6).

*Симметричная модель шестой степени.* Для того чтобы выяснить, какие результаты модели (5.6) останутся в более полной теории, рассмотрим модель

$$F = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^6 + \gamma\eta^2\xi^2. \quad (5.18)$$

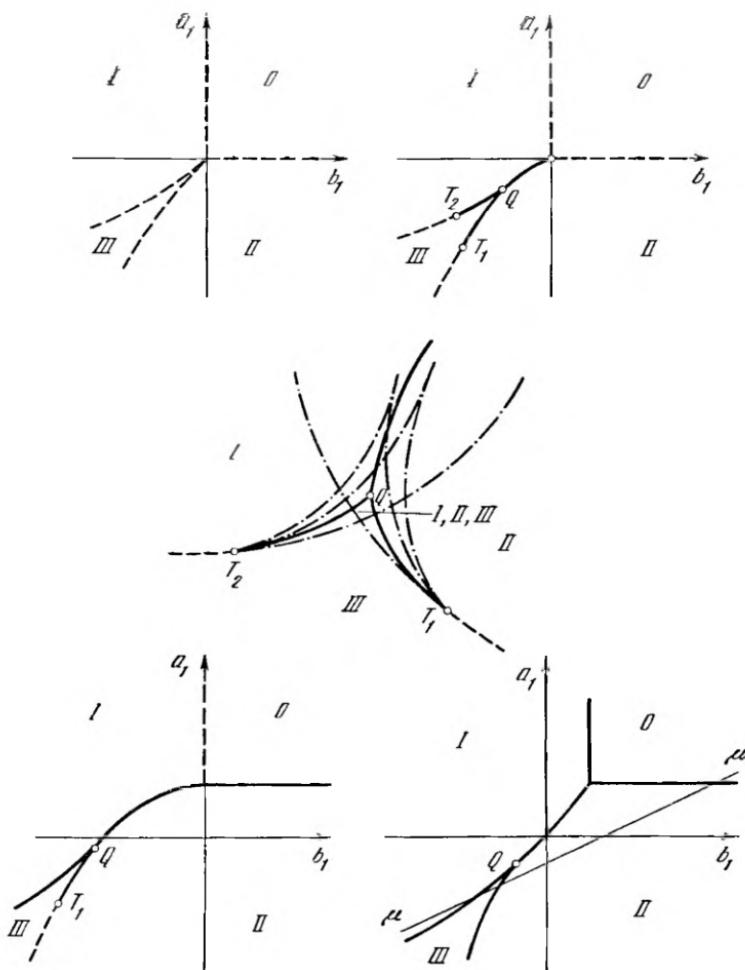


Рис. 39. Фазовые диаграммы в случае двух однокомпонентных параметров порядка

На диаграммах возможны разные варианты переходов между фазами. Взаимодействие между параметрами порядка положительное

Здесь  $a_3 > 0$ ,  $b_3 > 0$ , остальные коэффициенты  $a_1, b_1, a_2, b_2, \gamma$  — функции внешних параметров. Полная фазовая диаграмма такой модели будет пятимерной:  $R^5 = \{a_1, b_1, a_2, b_2, \gamma\}$ . Чтобы не повторяться, приведем результаты анализа этой модели только в виде рис. 39 и 40, на которых изображены различные сечения  $R^5$  плоскостью  $(a_1 b_1)$ .

Отметим те из результатов, которые имеет смысл подчеркнуть особо.

1. Полный набор бифуркационных линий для фазы III определяется из

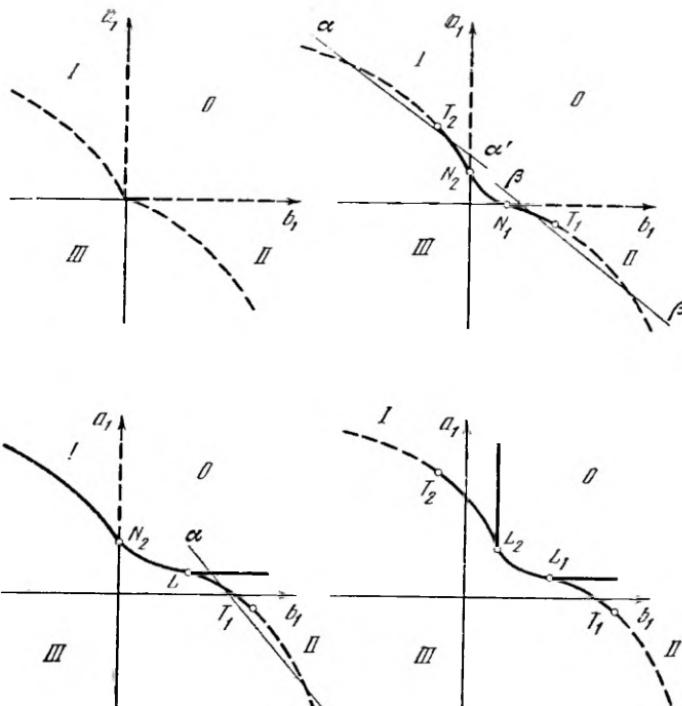


Рис. 40. Фазовые диаграммы, аналогичные изображенным на рис. 39, но с отрицательным взаимодействием между параметрами порядка

$$D = 16\eta^{2\xi^2}(\Delta + 12a_3b_2\eta^2 + 12a_2b_3\xi^2 + 36a_3b_3\eta^{2\xi^2}) \quad (5.19)$$

и системы уравнений состояний:  $dF/d\eta = 0$ ,  $dF/d\xi = 0$ . Из (5.19) видно, что при  $\Delta > 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$  линии фазовой диаграммы будут определяться только из равенств  $\eta^2 = 0$ ,  $\xi^2 = 0$ , т. е. переходы из фазы III в фазу I или II — переходы второго рода (рис. 39, а и 40, а). Однако даже при  $\Delta > 0$ , но  $a_2 < 0$ ,  $b_2 < 0$  появляется область существования фаз I, III, II, т. е. возможны переходы первого рода между фазами I, III и II, III (рис. 39, б и 40, б).

2. В модели (5.18) трикритические точки, в которых линия переходов первого рода непрерывно переходит в линию переходов второго рода

$$T_1 \left( \frac{16a_2^2b_2^2 - \gamma^4}{48a_3b_2^2}, \quad \frac{\Delta\gamma}{12a_3b_2} \right), \quad T_2 \left( \frac{\Delta\gamma}{12a_2b_3}, \quad \frac{16a_2^2b_2^2 - \gamma^4}{48a_2^2b_3} \right),$$

возможны на обеих линиях переходов I—III и II—III (рис. 39, б) при  $\gamma > 2a_2 > 0$ ,  $\gamma > 2b_2 > 0$  и (рис. 40, б) при  $\gamma < 0$ ,  $a_2 < 0$ ,  $b_2 < 0$ , но  $|\gamma| < 2|a_2|$ ,  $2|b_2|$ .

3. В модели (5.18) нет особых точек переходов первого рода, в которых пересекаются линии переходов второго рода. В физически правильной теории фазовых диаграмм эти точки становятся обычными трехфазными точками.

4. На фазовой диаграмме достаточно полной модели нет пересечения линии переходов второго рода и линий переходов первого рода. Такие точки становятся трехфазными точками, расположеными вблизи трикритических.

Для полноты анализа заметим, что эффективное уравнение состояния для определения  $\eta^2$  в фазе III по модели (5.18) имеет вид

$$b_1 - \frac{2b_2}{\gamma} a_1 - \frac{3b_3}{\gamma^2} a_1^2 + \eta^2 \frac{\Delta - 12a_2b_3a_1}{\gamma^2} + \eta^4 \frac{6a_3b_2 - 12a_2^2b_3 - a_3b_3a_1}{\gamma^2} - \eta^6 \frac{36a_3b_3}{\gamma^2} - \eta^8 \frac{27a_2a_3b_3}{\gamma^2} = 0. \quad (5.20)$$

Аналогичный вид имеет уравнение для  $\xi^2$ . Из анализа (5.20) следует, что в области фазовой диаграммы, выделенной на рис. 39, есть три действительных решения эффективных уравнений состояния для  $\eta^2$  и  $\xi^2$ . Возникает вопрос, возможны ли в этой области фазовой диаграммы изоструктурные переходы? Анализ, аналогичный тому, который проводится в следующем разделе для модели восьмой степени, показал, что две пары решений ( $\eta^2, \xi^2$ ) в этой области соответствуют максимуму  $F$  и только одна — минимуму, т. е. изоструктурные переходы в рамках модели (5.18) описать нельзя.

## 5.2. Модели изоструктурных переходов

**5.2.1. Обсуждение фазовой диаграммы для модели восьмой степени.** Для иллюстрации того, как метод, основанный на разделении радиальной задачи на три этапа (построение фазовой диаграммы, определение термодинамического пути, решение уравнений состояния вдоль выделенных линий на фазовой диаграмме), позволяет продвинуться при построении теории, рассмотрим наиболее простой из примеров, описание которого с помощью прямого решения уравнений состояния сильно затруднено. Пусть нужно описать изоструктурный переход внутри низкосимметричной фазы в том случае, когда известно, что III однокомпонентный. Из обсуждения, проведенного в разд. 4.1 и проиллюстрированного на рис. 25, следует, что простейшая модель в этом случае описывается потенциалом восьмой степени:

$$F = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + a_4\eta^8, \quad (5.21)$$

причем все члены потенциала (5.21) одного порядка малости. Уравнение состояния для (5.21)

$$\partial F / \partial \eta = 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + 4a_4\eta^6) = 0, \quad (5.22)$$

кроме решения  $\eta=0$ , соответствующего высокосимметричной фазе, может иметь либо одно, либо три решения для  $\eta^2$ . Чтобы определить, в каких областях  $R^3$  изменения феноменологических коэффициентов (в этой модели переменными коэффициентами можно

считать  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ ) уравнение состояния (5.22) имеет три положительных решения для  $\eta^2$ , построим дискриминантную кривую, т. е. найдем линию, на которой есть общее решение (5.22) и

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 2\eta^{-1} \frac{\partial F}{\partial \eta} + 8\eta^2(a_2 + 3a_3\eta^2 + 6a_4\eta^4) = 0. \quad (5.23)$$

Для этого, как и в гл. 4, не решая уравнения состояния, вычислим результант (5.22) и (5.23):

$$R \left( \frac{\partial F}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 0 \right) = \begin{vmatrix} 0 & a_1 & 2a_2 & 3a_3 & 4a_4 \\ a_1 & 2a_2 & 3a_3 & 4a_4 & 0 \\ a_2 & 3a_3 & 6a_4 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 3a_3 & 6a_4 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 & 3a_3 & 6a_4 \end{vmatrix} = \\ = a_1^2(3^3 a_1 a_3^3 - 3^2 a_3^2 a_2^2 - 2^2 \cdot 3^3 a_1 a_2 a_3 a_4 + 2^5 a_2^3 a_4 + \\ + 2^2 \cdot 3^3 a_1^2 a_4^2) = 0. \quad (5.24)$$

Рассмотрим, как выглядит фазовая диаграмма на плоскости  $(a_1, a_2)$ . Кривая (5.24) на этой плоскости распадается на две ветви  $a_1^2 = 0$  и кривую третьей степени относительно  $a_2$  и второй относительно  $a_1$ . В данном конкретном примере то, что вторая ветвь кривой квадратична относительно  $a_1$  (или то, что (5.23) биквадратное уравнение), позволяет описать ее простыми методами. Однако ниже приведем полное исследование дискриминантной кривой, необходимое в более общем случае. Вторая ветвь (5.24) может иметь на плоскости  $(a_1 a_2)$  особую точку — точку возврата, координаты которой определяются системой трех уравнений: (5.22), (5.23) и

$$\partial^3 F / \partial \eta^3 = 8\eta^3(6a_3 + 24a_4\eta^2) = 0. \quad (5.25)$$

Следовательно, в единственной точке  $K$  возврата второй ветви дискриминантной кривой на плоскости  $(a_1 a_2)$  уравнение состояния имеет три совпадающих действительных решения  $\eta_K^2 = -a_3/8a_4$ , и координаты этой точки на плоскости  $(a_1 a_2)$  определяются из уравнений (5.22) и (5.23) после подстановки в них  $\eta_K^2$  из (5.25):

$$a_1^K = a_3^3/16a_4^2, \quad a_2^K = \frac{3}{8} a_3^2/a_4. \quad (5.26)$$

Заметим, что точка возврата существует только при  $a_3 < 0$  (рис. 41, б). Перенеся начало координат в точку  $K$ , легко переписать уравнение второй ветви дискриминантной кривой в виде

$$\tilde{a}_1 = \frac{a_3}{2a_4} \tilde{a}_2 \pm \left( \frac{2}{3} \right)^{3/2} \frac{\tilde{a}_2^{3/2}}{a_4^{1/2}}, \quad (5.27)$$

где,  $\tilde{a}_1 = a_1 - a_1^K$ ,  $\tilde{a}_2 = a_2 - a_2^K$ . В виде (5.27) уравнение удобно для аналитического исследования. Как отмечалось в разд. 4.1, некоторые участки формально полученной линии (5.24) соответствуют совпа-

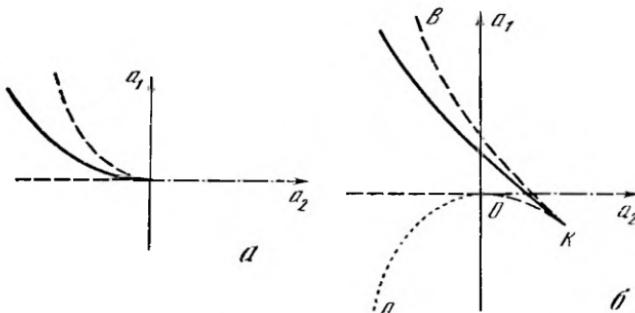


Рис. 41. Фазовые диаграммы, возможные в модели переходов восьмой степени по компонентам параметра порядка

На рис. б видна линия переходов существенно первого рода

дению комплексных корней (5.22) и (5.23). При переходах второго рода определение того, какие из линий, описываемых уравнением  $R(\partial F/\partial \eta=0, \partial^2 F/\partial \eta^2=0)=0$ , соответствуют реальным границам фазы, было основано (см. разд. 4.1) на том, что одна из точек линии границы известна. Остальная часть реальной кривой получалась в виде ряда по степеням отклонений от этой точки. При рассмотрении модельного потенциала (5.21) малый параметр фактически отсутствует. Поэтому для того чтобы установить, какие из линий (5.24) соответствуют реальным границам фазы, необходимо найти другой метод. Регулярный метод дает теория инноров [104], однако для данного конкретного случая выделить линии, соответствующие совпадению мнимых корней уравнений состояния, можно методом, который не столь универсален, как методы теорий инноров, но намного проще. По теореме Декарта о числе положительных корней уравнений видно, что при  $a_1 < 0, a_2 < 0$  и  $a_3 < 0$  уравнение состояния и условие равенства нулю второй производной имеют по одному положительному решению для  $\eta^2$ . Действительно, в ряду коэффициентов обоих уравнений есть только одна смена знаков. Легко также видеть, что одно из решений уравнения устойчивости (5.23)

$$\eta^2 = (-a_3 \pm \sqrt{a_3^2 - 8a_2a_4})/4a_4, \quad (5.28)$$

соответствующее нижней ветви кривой на рис. 41, б, при  $a_2 < 0$  отрицательно. Следовательно, линия  $AO$  на рис. 41, б соответствует совпадению мнимых корней системы уравнений (5.22) и (5.23) и не входит в состав линий, определяющих границу фазы. Точно так же получаем, что границы фазы с низкой симметрией при  $a_3 < 0$  не могут проходить по линии  $a_1=0$  при  $a_2 < 0$  или по линиям, лежащим в области  $a_1 > 0, a_2 > 0$  при  $a_3 > 0$ . Из изображения полученной таким образом реальной линии, ограничивающей область устойчивости относительно флуктуаций действительных корней уравнения состояния, видно, что при  $a_3 < 0$  в области, ограниченной линиями  $OKLO$ , уравнение состояния

имеет два устойчивых относительно флуктуаций решения, описываемых низкосимметричную фазу. На термодинамическом пути, пересекающем эту область, должен наблюдаться изоструктурный фазовый переход. Для того чтобы установить линию границы (равенства энергий) низкосимметричной и высокосимметричной фаз, достаточно заметить, что одна из границ устойчивости меньшего решения уравнения состояния совпадает с границей устойчивости относительно флуктуаций высокосимметричной фазы, т. е. переход между высокосимметричной и низкосимметричной фазами, если ПП описывается малым решением в модели (5.21), всегда второго рода. Линия равенства энергий низкосимметричной фазы, описываемой не малым решением уравнения состояния, и высокосимметричной фазы легко может быть получена путем вычисления результанта двух уравнений  $\bar{F}=0$  и  $\partial\bar{F}/\partial\eta=0$ . Аналогично тому как было получено уравнение (5.27), эту линию удобно представить в виде

$$a_1^E = \frac{a_3}{a_4} a_2^E + \sqrt{-\frac{4}{27} \frac{(a_2^E)^3}{a_4}}, \quad (5.29)$$

где  $a_1^E = a_1 - a_3/3^3 a_4$ ,  $a_2^E = a_2 - a_3^2/3a_4$ . Ясно, что граница между фазами I, II имеет смысл только в области их сосуществования, т. е. при  $a_1 > 0$ ,  $a_2 < a_3^2/4a_4$ . На этой границе легко вычисляется значение ПП в низкосимметричной фазе:

$$(\eta^2)_E = (-a_3 + \sqrt{a_3^2 - 3a_2 a_4})/3a_4. \quad (5.30)$$

Оно несколько больше того значения (5.28), которое ПП имеет на границе устойчивости фазы.

Границу между низкосимметричными фазами, соответствующими разным решениям уравнения состояния, можно попытаться установить так же, как это было описано в п. 4.1.3. Граница должна лежать между линиями  $OK$  и  $KL$ , и малым параметром может служить удаление от точки  $K$ . Однако для потенциала (5.21) возможен и другой способ, область применимости которого существенно шире, чем разбираемый частный пример. Идея этого способа заложена в работах по выяснению разрешимости алгебраических уравнений в радикалах. Заметим, что система трех уравнений  $\bar{F}(\eta_I)$ ,  $\bar{F}(\eta_{II})$ ,  $\partial\bar{F}/\partial\eta|_{\eta=\eta_I, \eta_{II}} = 0$ , где  $\eta_I$  и  $\eta_{II}$  — значения  $\eta$  в низкосимметричных фазах I и II, не изменит своего вида, если: а) изменить знаки у  $\eta_I$  или  $\eta_{II}$ , б) произвести замену  $\eta_I \rightleftharpoons \eta_{II}$ . Это позволяет ввести в рассмотрение в качестве неизвестных вместо  $\eta_I$  и  $\eta_{II}$   $u_1 = \eta_I^2 + \eta_{II}^2$  и  $u_2 = \eta_I^4 + \eta_{II}^4$ . В этих переменных существенно понижается степень уравнений, и система решается относительно  $u_1$  и  $u_2$  точно. В результате получаем уравнение границы двух низкосимметричных фаз в виде

$$a_1 - a_1^k = \frac{a_3}{2a_4} (a_2 - a_2^k), \quad (5.31)$$

причем на этой границе

$$\eta_{\text{II}, \text{II}}^2 = -\frac{a_3}{4a_4} \pm \sqrt{-\frac{a_2 - a_2^k}{2a_4}}. \quad (5.32)$$

Легко проверить, что линия границы фаз I и II непрерывно с непрерывной производной в точке  $D(0, a_3^2/4a_4)$  переходит в границу фаз 0 и II.

Зная уравнение линий границ и значения ПП на этих линиях, можно описать скачки обобщенных восприимчивостей, скрытые теплоты и аномалии теплоемкостей при переходе. Скачок восприимчивости на границе фаз II—I

$$\Delta(\chi^{-1})_{\text{II}-\text{I}} = -32(a_2 - a_2^k) \sqrt{-\frac{a_2 - a_2^k}{2a_4}}. \quad (5.33)$$

Скачок обобщенной восприимчивости на линии границы фаз II—0

$$\Delta(\chi^{-1})_{\text{II}-0} = \frac{8}{9a_4^2} [-a_3(a_3^2 - 3a_2a_4)2a_3^2 - 3a_2a_4\sqrt{a_3^2 - 3a_2a_4}]. \quad (5.34)$$

Интересно, что в некоторой области за критической точкой должен наблюдаться максимум восприимчивости, а в области существования фазы I вблизи изоструктурного перехода должен наблюдаться минимум  $\chi^{-1}$ . Это не критические явления, для которых характерны аномалии более высоких производных термодинамического потенциала, а следствие близкого расположения на фазовой диаграмме линии переходов второго рода с понижением симметрии и линии изоструктурных переходов.

**5.2.2. Формализация метода.** Для построения фазовых диаграмм необходимо сначала построить линии потери устойчивости всех возможных фаз. Эти линии определяются из полного набора бифуркационных кривых на плоскости (гиперповерхностей в  $R^m$ ,  $m=3, 4, \dots$ ). Полный бифуркационный набор определяется из равенства нулю дискриминанта уравнения (5.22)

$$D[\partial\tilde{F}/\partial\eta] = 0. \quad (5.35)$$

Для вычисления  $D$  воспользуемся известным соотношением

$$R[f(x), f'(x)] = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}} a_n D[f(x)], \quad (5.36)$$

где  $R[f, f']$  — результант,  $n$  — наивысшая степень многочлена  $f(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_0$ . Равенство нулю дискриминанта  $D=0$  означает, что уравнение состояния имеет кратные корни, причем как действительные, так и комплексные. Бифуркационные значения  $a_i$  разбивают пространство  $R^m$  на области. Изменение  $a_i$  в пределах каждой области приводит к непрерывному количественному изменению  $\eta$ , однако при переходе через бифуркационные значения  $a_i$  возможно изменение числа действительных устойчивых решений. Такое качественное изменение будет происходить

не при любых бифуркационных значениях. Назовем значения  $a_i$ , при которых меняется число устойчивых действительных решений уравнения состояния, значениями потери устойчивости. В пространстве феноменологических параметров они определяют гиперповерхности потери устойчивости разных фаз. Естественно, возможны области, где разные фазы существуют, в таких областях будут происходить переходы первого рода. Если же разные фазы граничат по линии потери устойчивости, то будет происходить переход второго рода.

Полный бифуркационный набор уравнения состояния типа (5.22) можно вычислить, используя соотношение

$$D[f(x^2)] = 2^{2n} (-1)^n a_i a_n [D[f(x)]]^2. \quad (5.37)$$

Для иллюстрации вернемся к простой модели (5.21). Дискриминант уравнения (5.22) в соответствии с (5.37) имеет вид

$$D[\partial \tilde{F}/\partial \eta] = -2^2 a_1^3 a_4^{-3} [4(3a_3^2 - 8a_2 a_4)^3 - 27(2a_3^3 - 8a_2 a_3 a_4 + 16a_2 a_4^2)^2]. \quad (5.38)$$

Равенство  $D=0$  в пространстве  $R^3 = \{a_1, a_2, a_3\}$  определяет полный набор бифуркационных поверхностей. Построим всевозможные плоские сечения  $R^3$ . Для этого проведем исследование бифуркационного набора, записав дискриминант в параметрическом виде:

$$a_1 = \eta^4 (3a_3 + 8a_4 \eta^2), \quad a_2 = -3\eta^2 (a_3 + 2a_4 \eta^2), \quad (5.39)$$

Параметр  $\eta$ , пробегая значения от 0 до  $\pm\infty$ , дает полный набор бифуркационных поверхностей. Для подробного исследования (5.39) введем ряд полезных соотношений:

$$da_1/d\eta = 12\eta^3 (a_3 + 4a_4 \eta^2), \quad (5.40)$$

$$da_2/d\eta = -6\eta (a_3 + 4a_4 \eta^2),$$

$$da_1/db_1 = -2\eta^2, \quad (5.41)$$

$$d/d\eta (da_1/db_1) = -4\eta. \quad (5.42)$$

Из уравнения (5.40) видно, что у линии (5.39) могут быть две особые точки на плоскости  $\{a_1, a_2\}$ :

$$O: \eta_0 = 0, \quad a_1^0 = 0, \quad a_2^0 = 0, \quad (5.43)$$

$$K: \eta_k^2 = -a_3/4a_4, \quad a_{1k} = a_3^3/16a_4^2, \quad a_{2k} = 3a_3^2/8a_4. \quad (5.44)$$

В окрестности точки  $O$  бифуркационная кривая имеет вид параболы  $a_1 \sim a_2^2/3a_3$ , причем действительным значениям  $\eta$  ( $\eta^2 > 0$ ) отвечают при  $a_3 > 0$  ветви, лежащие в квадрате  $a_1 > 0, a_2 < 0$ , а при  $a_3 < 0$  в квадрате  $a_1 < 0, a_2 > 0$ . Точка  $K$  является точкой возврата первого рода с общей касательной, уравнение которой имеет вид

$$a_1 = \frac{a_3}{2a_4} a_2 - \frac{a_3^3}{8a_4^2}, \quad (5.45)$$

причем такая точка отвечает действительному значению  $\eta$  только при  $a_3 < 0$ ,  $a_4 > 0$  (5.44). Приведем координаты точек пересечения бифуркационной кривой с осями  $a_1$  и  $a_2$  и значения ПП в этих точках:

$$L: a_1^L = 0, \quad a_2^L = \frac{9a_3^2}{32a_4}; \quad \eta_L^L = -\frac{3a_3}{8a_4} (a_3 < 0); \quad (5.46)$$

$$M: a_1^M = -\frac{a_3^2}{4a_4}, \quad a_2^M = 0; \quad \eta_M^M = -\frac{a_3^2}{2a_4} (a_3 < 0). \quad (5.47)$$

Используя (5.40)–(5.47), построим бифуркационный набор (рис. 42). Теперь необходимо определить число действительных корней уравнения состояния (5.22) в каждой выделенной области. Для этого воспользуемся теоремой теории инноров [104], которая в разбираемом конкретном примере формулируется так: число  $N$  действительных положительных корней уравнений (5.22) равно

$$N = \text{Var}[1, -\Delta_2^1, \Delta_4^1, -\Delta_6^1] - \text{Var}[1, \Delta_1^1, \Delta_3^1, \Delta_5^1], \quad (5.48)$$

где  $\text{Var}$  — число перемен знака последовательности, а инноры  $\Delta_{2i-1}^1$  и  $\Delta_{2i}^2$  определяются следующим образом:

$$\Delta_{2i-1}^1 = \left| \begin{array}{ccccc} 4a_4 & 3a_3 & 2a_2 & a_1 & 0 \\ 0 & \boxed{4a_4} & \boxed{3a_3} & \boxed{2a_2} & a_1 \\ 0 & 0 & \boxed{12a_4} & \Delta_1^1 & 2a_2 \\ 0 & 12a_4 & \boxed{6a_3} & \Delta_3^1 & 0 \\ 12a_4 & 6a_3 & 2a_2 & 0 & \Delta_5^1 \end{array} \right|, \quad (5.49)$$

$$\Delta_{2i}^2 = \left| \begin{array}{ccccc} 4a_4 & 3a_3 & 2a_2 & a_1 & 0 \\ 0 & \boxed{4a_4} & \boxed{3a_3} & \boxed{2a_2} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{4a_4} & \boxed{3a_3} & 2a_2 \\ 0 & 0 & 12a_4 & 6a_3 & 2a_2 \\ 0 & 12a_4 & 6a_3 & 2a_2 & 0 \\ 12a_4 & 6a_3 & 2a_2 & 0 & \Delta_4^2 \end{array} \right|, \quad (5.50)$$

В (5.49) и (5.50) внутри максимальных инноров ( $i_{\max} = 3$ ) выделены инноры меньшего порядка. В соответствии с (5.49) и (5.50), получаем

$$\begin{aligned} \Delta_1^1 &= 6a_4, \\ \Delta_3^1 &= 12a_4(3a_3^2 - 8a_3a_4), \\ \Delta_2^2 &= -6a_3a_4, \\ \Delta_4^2 &= (6a_4)^2 a_3 \left( a_1 + \frac{1}{2} \frac{a_3a_2}{a_4} - \frac{16a_2^2}{9a_3} \right), \\ \Delta_6^2 &= -a_1\Delta_5^1. \end{aligned} \quad (5.51)$$

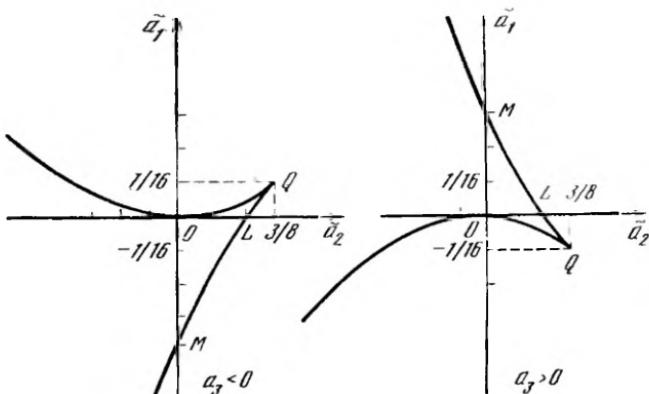


Рис. 42. Полный набор бифуркационных кривых уравнений состояния (5.22) на плоскости  $(a_1, a_2)$

Используя (5.49)–(5.51), построим линии  $\Delta_{2i}^2=0$  и  $\Delta_{2i-1}^2=0$  ( $i=1, 2, 3$ ) на плоскости  $(a_1, a_2)$  с учетом того, что  $\Delta_6^2$  совпадает с полным набором бифуркационных кривых (рис. 42). Затем по формуле (5.37) определим число действительных положительных решений в каждой области (см. рис. 43). Анализируя рис. 43, можно построить линии потери устойчивости и схематически изобразить вид  $\tilde{F}(\eta)$  в каждой области (рис. 44). Из рис. 44 видно, что на фазовой диаграмме есть область, в которой существуют два решения с  $\eta \neq 0$ , отвечающие устойчивым значениям ПП, т. е. двум разным низкосимметричным фазам одинаковой симметрии. В такой области возможен переход первого рода между фазами I и II, который будет сопровождаться скачком  $\eta$ . Аналогичным способом можно построить линии устойчивости на других плоских сечениях  $R^3$  (рис. 45). Следующий шаг состоит в определении линии переходов первого рода. Для нахождения условий равенства потенциалов различных фаз поступим следующим образом. Сформируем результатант:

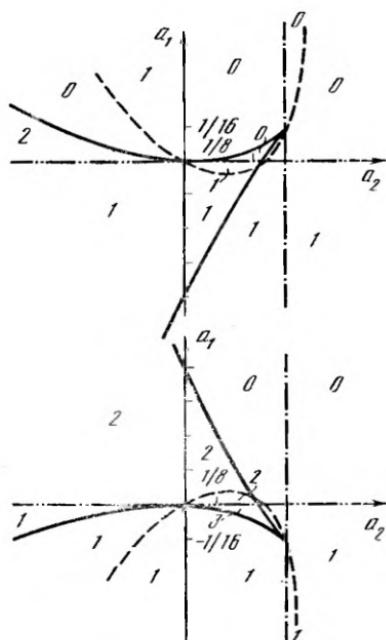


Рис. 43. Число положительных корней  $\eta^2$  уравнения состояния (5.22) на плоскости  $(a_1, a_2)$ . Вычислено по (5.48)–(5.50)

изобразить вид  $\tilde{F}(\eta)$  в каждой области (рис. 44). Из рис. 44 видно, что на фазовой диаграмме есть область, в которой существуют два решения с  $\eta \neq 0$ , отвечающие устойчивым значениям ПП, т. е. двум разным низкосимметричным фазам одинаковой симметрии. В такой области возможен переход первого рода между фазами I и II, который будет сопровождаться скачком  $\eta$ . Аналогичным способом можно построить линии устойчивости на других плоских сечениях  $R^3$  (рис. 45). Следующий шаг состоит в определении линии переходов первого рода. Для нахождения условий равенства потенциалов различных фаз поступим следующим образом. Сформируем результатант:

$$Q(y) = R_\eta [\tilde{F}(\eta) - y, \tilde{F}'(\eta)]. \quad (5.52)$$

Пусть  $\eta_1, \dots, \eta_{n-1}$  — корни  $\tilde{F}(\eta)$ , тогда

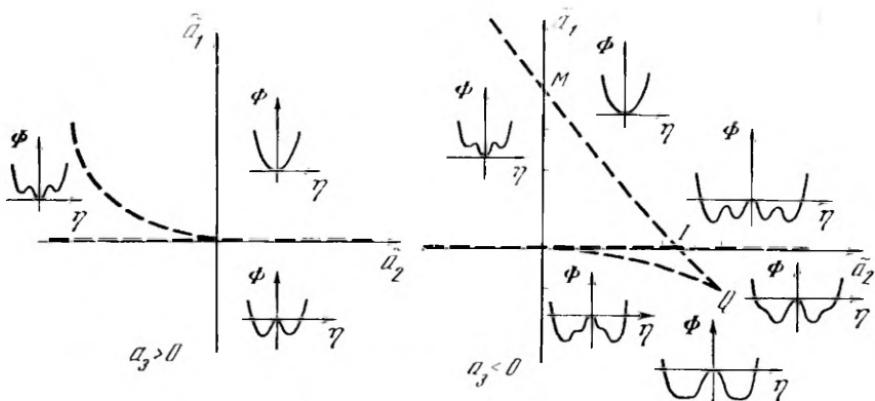


Рис. 44. Схематический вид зависимости неравновесного потенциала от величины параметра порядка в различных областях плоскости  $(\tilde{a}_1, \tilde{a}_2)$   
Штриховой линией обозначены границы устойчивости фаз

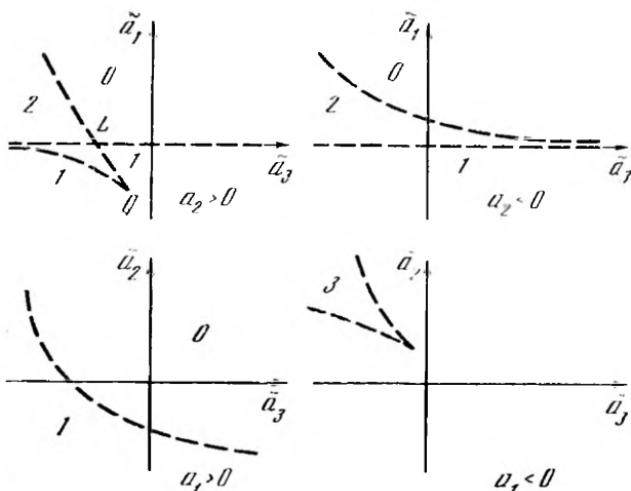


Рис. 45. Различные плоские сечения трехмерного пространства коэффициентов потенциала (5.21)

Цифры указывают число действительных положительных корней уравнения состояния

$$Q(y) = C [y - \tilde{F}(\eta_1)][y - \tilde{F}(\eta_2)] \cdot \dots \cdot [y - \tilde{F}(\eta_{n-1})], \quad (5.53)$$

где  $C$  — отличная от нуля константа,  $n$  — наивысшая степень  $\tilde{F}(\eta)$ . Отметим, что среди  $\eta_i$  есть и комплексные корни. Из (5.33) следует, что  $Q(y)$  — полином  $(n-1)$ -й степени, корнями  $Q(y)$  являются  $\tilde{F}(\eta_1), \dots, \tilde{F}(\eta_{n-1})$ , т. е. величины  $\tilde{F}(\eta)$  в его относительных экстремумах находятся среди действительных корней уравнения  $Q(y)=0$ . Действительные корни  $Q(y)=0$  будут отвечать экстремумам  $\tilde{F}(\eta)$ , только если они соответствуют и действитель-

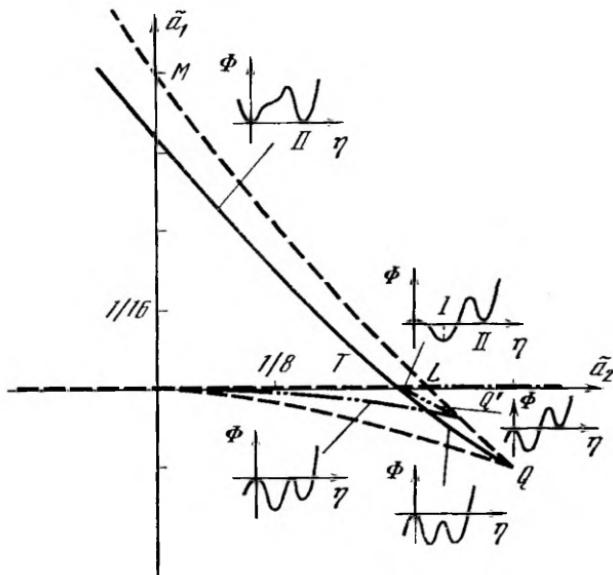


Рис. 46. Полная фазовая диаграмма на плоскости  $(a_1, a_2)$  при  $a_3 = \text{const} < 0$ . Показан схематически вид зависимостей  $\tilde{F}(\eta)$  по линиям равенства фаз. Сплошные линии — линии устойчивости, штрихпунктир — линии переходов второго рода, штрихпунктир с двумя точками — линия равенства неравновесного потенциала в максимумах  $\tilde{F}(\eta)$ .

ным значениям корней  $\tilde{F}'(\eta) = 0$ . Следовательно, уравнение (5.21) для определения экстремальных значений  $\tilde{F}(\eta^2)$  в модели восьмой степени имеет вид:

$$y \cdot (\mu_0 + \mu_1 y + \mu_2 y^2 + \mu_3 y^3) = 0, \quad (5.54)$$

где

$$\mu_0 = -a_1^2/27a_4 [(27a_1a_4^2 - 9a_2a_3a_4 + 2a_3^3)^2 + 4(3a_4a_2 - a_3^2)^3],$$

$$\mu_1 = 2^4 a_1^4 a_4^2 + 3^2 \cdot 2^4 a_1^2 a_2 a_3^3 - 5 \cdot 2^4 a_1 a_2^2 a_3 a_4^2 + 18 a_1 a_2 a_3^3 a_4 - 2 \cdot 3 a_4^2 a_3^2 a_1^2 - 4 a_2^2 a_3^2 a_4,$$

$$\mu_2 = -a_4 [2^6 \cdot 3 a_1 a_4^2 a_3 + 3(3a_3^2 - 8a_2 a_4)^2 + 2^6 a_2^2 a_4^2],$$

$$\mu_3 = 256 a_4^4.$$

Из (5.54) легко найти линию равенства нулю  $\tilde{F}(\eta^2)$  при  $\eta \neq 0$ :

$$\mu_0 = 0. \quad (5.55)$$

Уравнение (5.55) определяет равенство потенциалов фаз 0 ( $\eta = 0$ ,  $\tilde{F}_0 = 0$ ) и I (или II), но естественно включает в себя и возможное равенство нулю значений  $\tilde{F}$  в максимумах и точках перегиба. Необходимо выделить те участки кривой  $\mu_0 = 0$ , которые отвечают минимуму  $F$ . На рис. 46 изображен схематический вид  $\tilde{F}(\eta)$  на

линии  $\mu_0=0$ . Приведем координаты характерных точек этой линии:  $Q$  — точка возврата (она непременно лежит на дискриминантной кривой):

$$a_1^Q = \frac{a_3^3}{27a_4^2}, \quad a_2^Q = \frac{a_3^2}{3a_4}, \quad \eta_Q^2 = -\frac{a_3}{3a_4};$$

$$T: a_1^T = 0, \quad a_2^T = \frac{a_3^2}{3a_4}; \quad \eta_T^2 = -\frac{a_3}{2a_4};$$

$$M: a_1^M = -\frac{4a_3^3}{27a_4^2}, \quad a_2^M = 0, \quad \eta_M^2 = -\frac{2a_3}{3a_4}.$$

Значение ШП на линии  $Q'—I$  определяется из уравнения

$$3a_4\eta^4 + 2a_3\eta^2 + a_2 = 0,$$

$$\eta^2 = \frac{-a_3 \pm \sqrt{a_3^2 - 3a_2a_4}}{3a_4}, \quad (5.56)$$

причем при  $a_3 > 0$  у (5.56) только один действительный корень, а при  $a_3 < 0$  два корня, знак (+) отвечает минимальному значению  $\eta^2$ , знак (-) — максимальному. Из рис. 46 видно, что при  $a_3 < 0$  переход между фазами 0 и I возможен только как переход второго рода по линии  $a_1=0$ . Граница фаз 0 и II проходит по участку линии переходов первого рода  $a_1=0$  начиная от точки  $T$ ; заметим, что хотя на участке  $TQ'$  минимум потенциала фазы II равен 0, но абсолютный минимум  $F$  в этой области отвечает фазе I. Линии 0  $Q'$  соответствует равенство нулю локального максимума  $\bar{F}(\eta)$ :  $\bar{F}(\eta_m)=0$ .

Теперь найдем линию изоструктурного перехода. Для этого построим зависимость  $\bar{F}(a_1)$  (рис. 47). Из рис. 47 видно, что изоструктурный переход произойдет в точке II, так как в ней уравни-

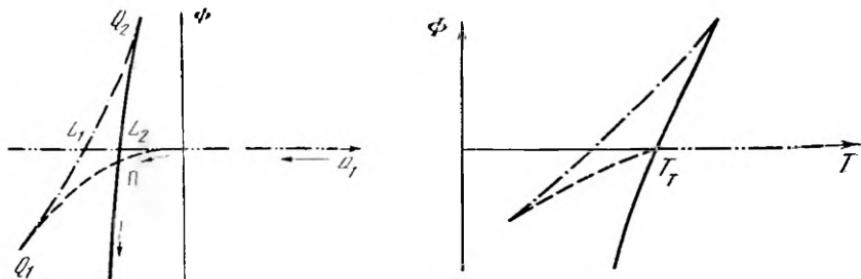


Рис. 47. Вид зависимости равновесного потенциала от  $a_1$  для разных фаз при  $\frac{3}{8}a_3^2/4a_4 < a_2 < \frac{3}{8}\frac{a_3^2}{a_4}$ ,  $a_3 < 0$

Стрелкой указано реальное изменение  $F(\eta_0)$  при уменьшении  $a_1$ , отвечающее абсолютному минимуму энергии

Рис. 48. Вид зависимости равновесного потенциала от температуры  $a_1 \sim T$ , если термодинамический путь проходит через трехфазную точку  $a_2 = \frac{3}{8}a_3^2/4a_4$

ваются потенциалы фаз I и II, отвечающие устойчивым решениям. Определяя точку самопересечения, находим энергию фаз на линии перехода

$$\bar{F}_{\text{II}} = - (a_3^2 - 4a_2a_4)^2 / (4a_4)^3, \quad (5.57)$$

уравнение линии равенства энергий на плоскости  $(a_1a_2)$

$$a_1 = \frac{a_3}{2a_4} a_2 - \frac{a_3^3}{8a_4^2}, \quad (5.58)$$

а также значение III на этой линии

$$\eta_{\text{изв, I, II}}^2 = \frac{-a_3 \pm \sqrt{3a_3^2 - 8a_2a_4}}{4a_4}. \quad (5.59)$$

В данном простом случае линия (5.58) есть касательная к дискриминантной кривой в точке возврата. На линии изоструктурных переходов можно найти  $\eta_{\text{max}}^2$ , например, из уравнений состояния (5.22) и (5.59):

$$\eta_{\text{max}}^2 |_{\bar{F}_{\text{I}} = \bar{F}_{\text{II}}} = - \frac{a_3}{4a_4} (a_3 < 0). \quad (5.60)$$

Значение  $\bar{F}_{\text{max}} = - \frac{a_3^2 (16a_2a_4 - 5a_3^2)}{4^4 a_4^3}$  позволяет определить величину барьера  $\Delta\bar{F}$  при изоструктурном переходе:

$$\Delta\bar{F} |_{\bar{F}_{\text{I}} = \bar{F}_{\text{II}}} = \frac{(3a_3^2 - 8a_2a_4)^2}{4^4 a_4^3}. \quad (5.61)$$

Из (5.58) также следует, что линия изоструктурного перехода подходит к точке  $T$ , причем совпадает с касательной к линии равенства энергий ( $\bar{F}_{\text{I}} = \bar{F}_{\text{II}}$ ) в этой точке. Отсюда следует, что точка  $T$  является трехфазной точкой, в которой сходятся с общей касательной линии переходов первого рода  $0 \rightarrow \text{II}$  и  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  и линия перехода второго рода  $0 \rightarrow \text{I}$  (под углом  $\text{tg} \alpha = a_3/2a_4$ ).  $T$  — точка перехода первого рода. Действительно, невозможно выбрать термодинамический путь в виде прямой, проходящей через  $T$ , чтобы осуществился переход второго рода  $0 \rightarrow \text{I}$  (между линиями существует общая касательная  $0 \rightarrow \text{II}$  и  $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ). Вид зависимости  $\bar{F}(\theta)$  на термодинамическом пути, проходящем через точку  $T$ , показан на рис. 48. Величина барьера  $\Delta\bar{F}|_T = a_3^4/4^4 a_4^3$ , скачок  $\Delta(\eta)^2 = \eta_{\text{II}}^2 - \eta_{\text{I}}^2 = -a_3/2a_4$ . Из (5.61), (5.59) видно, что при приближении к точке  $K$  вдоль линии изоструктурного перехода исчезают различия между значениями  $\eta_{\text{I}}$  и  $\eta_{\text{II}}$  и исчезает барьер между фазами:  $\Delta\bar{F}_{\text{изв}}|_K = 0$ .

**5.2.3. Описание изоструктурных переходов в модели десятой степени.** Приведенный в предыдущем пункте математический аппарат свел решение задачи построения фазовой диаграммы к вычислению некоторого количества определителей высокого порядка. Воспользуемся этим для того, чтобы описать фазовые диаграммы

в рамках более реалистичной феноменологической модели. То, что разобранная выше модель изоструктурного перехода неполна, видно из следующего факта. На фазовой диаграмме рис. 41 и 46 есть точка  $T$  пересечения линии переходов первого рода между фазами I и II и линии переходов второго рода между фазами I и 0. Такие точки, как следует из сравнения рис. 39 с рис. 40 и 41, должны исчезать в более полных моделях. Заметим также, что модель восьмой степени приводит к тому, что переход первого рода между фазами 0 и I и изоструктурный переход между фазами I и II могут соседствовать на фазовой диаграмме только, если все три феноменологических параметра теории  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  зависят от внешних условий.

Рассмотрим феноменологическую модель, в которой неравновесный потенциал взят в виде полинома десятой степени:

$$F = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + a_4\eta^8 + a_5\eta^{10}. \quad (5.62)$$

Это модель степени  $2n+2$  для случая  $a_3 < 0$ ,  $a_4 > 0$ ,  $a_5 > 0$ . В модели (5.62) естественно предполагается, что все феноменологические параметры  $a_i$  ( $i=1 \div 4$ ), кроме  $a_5$  ( $a_5 > 0$ ), являются функциями внешних условий. Следовательно, евклидовым пространством, в котором следует строить полную фазовую диаграмму, будет пространство коэффициентов  $R^4 = \{a_1 a_2 a_3 a_4\}$ . Уравнение состояния, соответствующее (5.62), имеет вид

$$\partial F / \partial \eta = 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + 4a_4\eta^6 + 5a_5\eta^8) = 0. \quad (5.63)$$

Бифуркационные значения  $a_i$  определяют в  $R^4$  набор гиперповерхностей, которые могут быть найдены путем составления последовательности и норов вида (5.49) и (5.50). Элементы соответствующих матриц определяются по (5.63) и

$$\partial^2 F / \partial \eta^2 = 2(a_1 + 6a_2\eta^2 + 15a_3\eta^4 + 28a_4\eta^6 + 45a_5\eta^8) = 0. \quad (5.64)$$

В общем случае модель (5.62), как и модель (5.21), позволяет описать одну высокосимметричную фазу ( $\eta=0$ ) и две низкосимметричные ( $\eta \neq 0$ ). Как легко получить из расчета, аналогичного приведенному выше, при  $a_4 > 0$  фазовая диаграмма, соответствующая (5.62), будет лишь незначительно отличаться от фазовой диаграммы модели (5.21). Поэтому рассмотрим сечение  $R^4$  плоскостью  $(a_1 a_2)$  в той области, где  $a_4 < 0$ . Обсудим эволюцию возникающей в этом сечении фазовой диаграммы в зависимости от  $a_3$ .

Уравнения, определяющие вид бифуркационных кривых на выделенной плоскости  $(a_1 a_2)$ , можно записать в параметрическом виде:

$$a_1 = 3a_3\eta^4 + 8a_4\eta^6 + 15a_5\eta^8, \quad a_2 = -3a_3\eta^2 - 6a_4\eta^4 - 10a_5\eta^6. \quad (5.65)$$

Для наглядного представления этой кривой приведем

$$da_1 / d\eta = 12\eta^3(a_3 + 4a_4\eta^2 + 10a_5\eta^4), \quad (5.66)$$

$$da_2/d\eta = -6\eta(a_3 + 4a_4\eta^2 + 10a_5\eta^4), \quad (5.67)$$

$$da_1/da_2 = -2\eta^2; \quad d/d\eta \frac{da_1}{da_2} = -4\eta. \quad (5.68)$$

Соотношения (5.65)–(5.67) позволяют получить полную информацию о выделенных точках на бифуркационной кривой. Первая особая точка по (5.66) соответствует  $\eta=0$ . Подставив значение параметра  $\eta$  в (5.65), получаем, что  $a_1(0)=0$ ,  $a_2(0)=0$ . Вблизи этой точки  $a_1 \sim a_2^2/3a_3$ , т. е. бифуркационная кривая имеет вид параболы, ветви которой направлены вверх или вниз в зависимости от знака  $a_3$ . Значение параметра в другой особой точке определяется из

$$a_3 + 4a_4\eta^2 + 10a_5\eta^4 = 0. \quad (5.69)$$

Легко видеть, что (5.69) приводит к двум значениям  $\eta^2$ :

$$\eta_{1,2}^2 = \frac{-2a_4 \pm \sqrt{4a_4^2 - 10a_3a_5}}{10a_5} \quad (5.70)$$

и, следовательно, к существованию двух особых точек  $Q_1$  и  $Q_2$  (см. рис. 50) на плоскости  $(a_1a_2)$  (см. рис. 49). Обе точки  $Q_{1,2}$  — точки возврата для бифуркационной кривой, так как в этих точках  $\partial^6F/\partial\eta^6=0$ . В гиперпространстве  $R^3(a_1, a_2, a_3)$  координаты точек  $Q$  определяют ребра возврата:

$$a_1 = -\eta_{1,2}^6(2a_4 + 15a_5\eta_{1,2}^2), \quad a_2 = \eta_{1,2}^4(6a_4 + 20a_5\eta_{1,2}^2). \quad (5.71)$$

Кроме этого, для анализа фазовой диаграммы интересны координаты точки  $\Pi$  самопересечения бифуркационной кривой

$$a_1^\Pi = \frac{(4a_4^2 - 15a_3a_5)^2}{4 \cdot (5a_5)^3}, \quad a_2^\Pi = -\frac{a_4}{(5a_5)^2}(4a_4^2 - 15a_3a_5), \quad (5.72)$$

и значение III в этой точке:

$$(\eta_{1,2}^\Pi)^2 = \frac{2a_4 + \sqrt{3}(4a_4^2 - 10a_3a_5)}{10a_5}. \quad (5.73)$$

Полученные результаты позволяют наглядно представить вид бифуркационной кривой на плоскости  $(a_1a_2)$  при разных значениях  $a_3$ . На рис. 49 схематически изображен вид  $F(\eta)=\varphi$  в различных областях плоскости  $(a_1a_2)$ , а на рис. 55 — на различных участках бифуркационной кривой. Для того чтобы отбросить лишние линии на фазовой диаграмме, опишем изменение  $F(\eta)$  вдоль бифуркационной кривой более подробно. Как известно, на бифуркационной кривой должны совпадать минимум два корня уравнения состояния. Вопрос заключается в том, какие это корни, действительные или мнимые, соответствуют они минимуму или максимуму неравновесного потенциала и т. д.

1. В точке  $O$  с координатами  $a_1=0$ ,  $a_2=0$  совпадают два корня, соответствующие высокосимметричной фазе ( $\eta=0$ ), и малый корень уравнения состояния низкосимметричной фазы.

Рис. 49. Границы устойчивости фаз и схематический вид зависимости неравновесного потенциала в модели десятой степени при  $a_3 < \frac{2a_4^2}{5a_5}$ ,  $a_4 = \text{const} < 0$

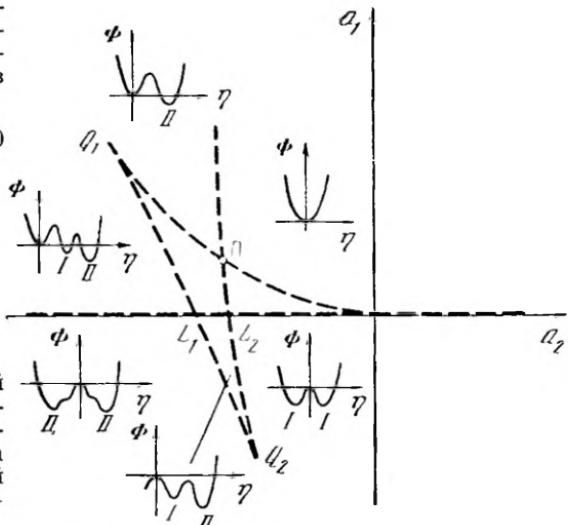
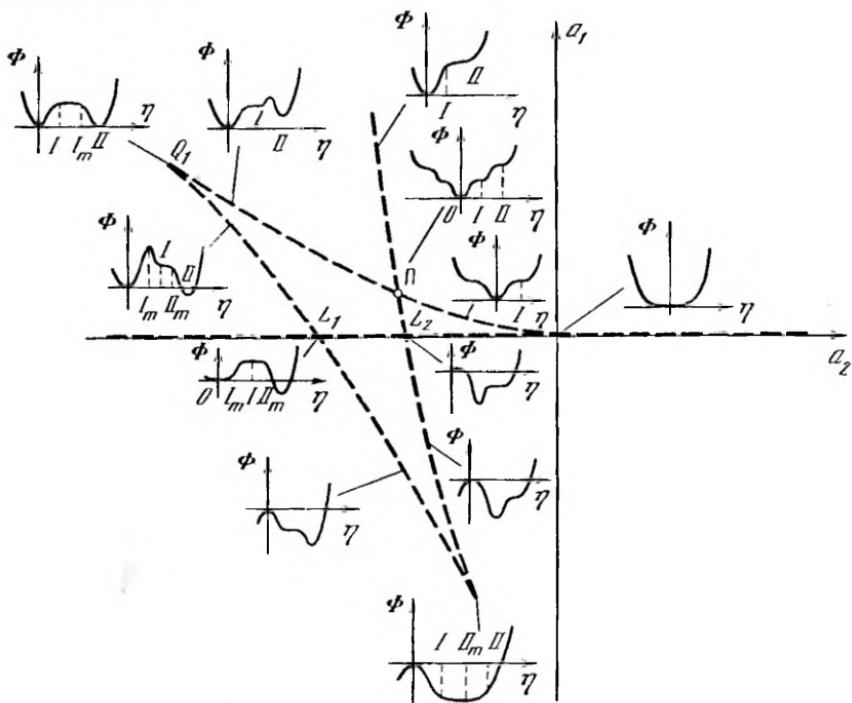


Рис. 50. Схематический вид зависимости неравновесного потенциала от величины параметра порядка в разных областях фазовой диаграммы на бифуркационных линиях



2. При прохождении бифуркационной кривой от точки  $O$  до точки  $\Pi$  совпадают два корня уравнения состояния, соответствующие низкосимметричной фазе.

3. На участке  $\Pi Q_1$  тоже совпадают два корня уравнения состояния низкосимметричной фазы, соответствующие минимуму

и максимуму  $F(\eta)$ , но появляются два решения, переходящие на других участках фазовой диаграммы в значении ПП в фазе II (большие корни).

4. В точке  $Q_1$  совпадают два корня, соответствующие фазе I, и один корень уравнения состояния, который мог бы описывать фазу II, если бы удовлетворял условиям термодинамической стабильности. Однако этот корень вблизи  $Q_1$  соответствует максимуму  $F(\eta)$ .

5. На  $Q_1 L_1$  и  $Q_2 L_2$  совпадают минимум потенциала, соответствующий фазе I, и максимум  $F(\eta)$ , соответствующий большим  $\eta$ .

6. В точке  $Q_2$  исчезает различие между фазами I и II, так как в ней сливаются корни уравнения состояния, описывающие устойчивые фазы I и II, и исчезает максимум между соответствующими фазами I и II минимумами.

7. На линии  $Q_2 \Pi$  совпадают  $n_{\Pi_{\max}}$  и  $n_{\Pi_{\min}}$ .

8. В точке  $\Pi$ , в которой пересекаются под углом две ветви бифуркационной кривой, попарно совпадают  $\eta_{\Pi_{\min}}$  и  $\eta_{\Pi_{\max}}$ ;  $\eta_{\Pi_{\min}}$  и  $\eta_{\Pi_{\max}}$ . Уравнения, соответствующие равенству потенциалов низкосимметричных фаз и фазы 0, имеют вид

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 \eta^2 + a_3 \eta^4 + a_4 \eta^6 + a_5 \eta^8 &= 0, \\ a_1 + 2a_2 \eta^2 + 3a_3 \eta^4 + 4a_4 \eta^6 + 5a_5 \eta^8 &= 0. \end{aligned} \quad (5.74)$$

Как и выше, для решения задачи эти уравнения приводим к виду

$$a_1 = a_3 \eta^4 + 2a_4 \eta^6 + 3a_5 \eta^8, \quad a_2 = -(2a_3 \eta^2 + 3a_4 \eta^4 + 4a_5 \eta^6). \quad (5.75)$$

Значения параметра  $\eta$  в особых точках кривой (5.75) определяются системой уравнений

$$\begin{aligned} da_1/d\eta &= 4\eta^3(a_3 + 3a_4\eta^2 + 6a_5\eta^6) = 0, \\ da_2/d\eta &= -4\eta(a_3 + 3a_4\eta^2 + 6a_5\eta^6) = 0, \end{aligned} \quad (5.76)$$

откуда ясно, что линия (5.75) имеет две точки возврата, которые лежат на бифуркационной кривой (5.65). Координаты этих точек определяются значениями ПП:

$$\eta_{1,2}^2 = \frac{-3a_4 \pm \sqrt{9a_4^2 - 24a_5a_3}}{12a_5}. \quad (5.77)$$

Кроме того, формально полученная кривая равенства энергий (5.75) имеет точку самопересечения с координатами

$$a_1^T = \frac{(a_4^2 - 4a_3a_5)^2}{4a_5^3}, \quad a_2^T = \frac{a_4(a_3a_5 - a_4^2)}{(4a_5)^2}. \quad (5.78)$$

На рис. 51 изображена линия равенства энергий и показан схематический вид неравновесного потенциала в разных точках и на разных участках этой линии. На рис. 51 видно, что в тройной точке (5.78) сходятся три линии переходов первого рода: линия равенства энергии фаз 0 и I; 0 и II, а также I и II.

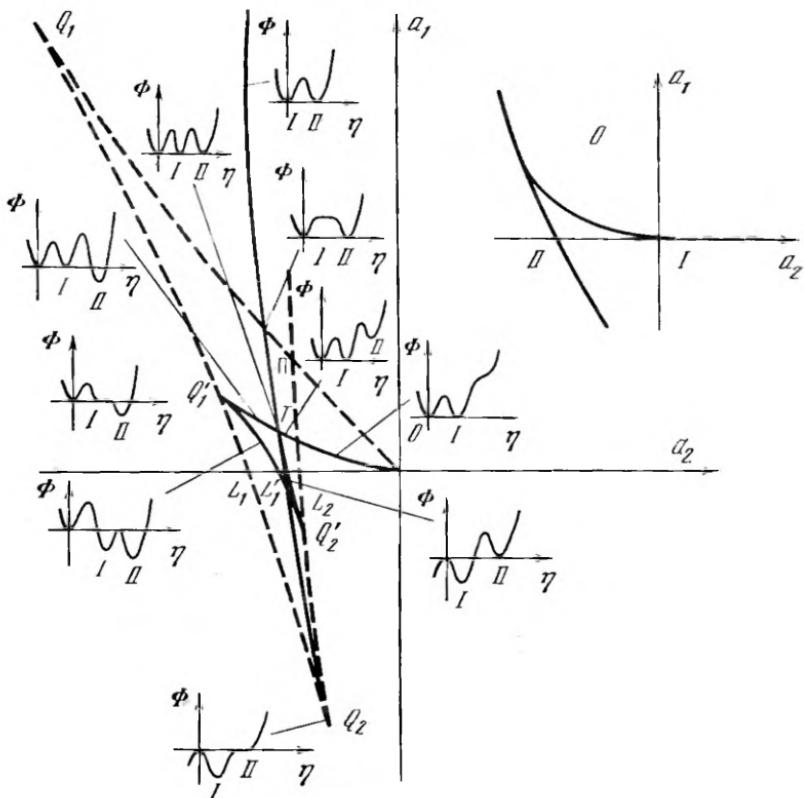


Рис. 51. Схематический вид зависимости неравновесного потенциала от величины параметра порядка и линии границ фаз равновесной фазовой диаграммы

**5.2.4. Влияние внешних полей вблизи изоструктурного фазового перехода.** Рассмотрим практически интересный частный случай ПП, трансформационные свойства которого совпадают с трансформационными свойствами поля. Это возможно при сегнетоэлектрических, ферромагнитных и сегнетоэластических переходах. В последнем случае поле выражается через компоненты тензора внешних напряжений. Чтобы не усложнять картину, предположим, что ПП однокомпонентный. Примерами реализации таких ПП могут служить одноосные сегнетоэлектрики или ферромагнетики с вектором спонтанной поляризации, направленным вдоль выделенной оси.

Проанализируем поведение восприимчивости к слабым внешним полям (не изменяющим состояние кристалла). Для простоты рассмотрим изоструктурный переход в модели (5.21).

Для полного восстановления термодинамического потенциала модели (5.21) из эксперимента в простейшем случае, когда можно полагать  $a_1$  и  $a_2$  линейными функциями  $\theta$  и  $p$ , а  $a_3 = \text{const}$ ,  $a_4 = \text{const}$ ,

необходимо определить шесть феноменологических параметров теории. Для доказательства разрешимости задачи приведем аналитические зависимости некоторых измеримых характеристик от внешних условий.

На границе симметричной фазы и фазы II должен наблюдаться скачок  $\eta$ :

$$\Delta_{\text{II}-0} = \eta^2 |_{F_{\text{II}}=0} = \frac{|a_3|}{3a_4} [1 + (1 - 3\tilde{a}_2)]^{1/2}. \quad (5.79)$$

На линии изоструктурного фазового перехода должен наблюдаться скачок  $\eta^2$ :

$$\Delta_{\text{II}-\text{I}} = (\eta_{\text{II}}^2 - \eta_{\text{I}}^2) |_{F_{\text{II}}=F_{\text{I}}} = \frac{|a_3|}{2a_4} (3 - 8\tilde{a}_2)^{1/2}. \quad (5.80)$$

В трехфазной точке  $T\tilde{a}_1^T=0$ ,  $\tilde{a}_2=1/4$  и скачки параметров (5.79) и (5.80) естественно совпадают:

$$\Delta_{\text{II}-\text{I}} |_{\tilde{a}_1^T, \tilde{a}_2^T} = \Delta_{\text{II}-0} |_{\tilde{a}_1^T, \tilde{a}_2^T} = \frac{|a_3|}{2a_4}. \quad (5.81)$$

Значение обратной восприимчивости на границе фаз 0 и II со стороны фазы 0 равно

$$\chi_0^{-1} |_{F_{\text{II}}=0} = \tilde{a}_1^{T_c} \frac{|a_3|^3}{a_4^2}, \quad (5.82)$$

со стороны II фазы

$$\chi_{\text{II}}^{-1} |_{F_{\text{II}}=0} = 8\eta_{\text{II}}^2 \frac{a_3^2}{a_4} \left( -\tilde{a}_2 + \frac{a_4}{|a_3|} \eta_{\text{II}}^2 \right), \quad (5.83)$$

где  $\tilde{a}_1^{T_c}$  — значение  $\tilde{a}_1$  на линии (5.78), а  $\eta_{\text{II}}^2$  выражается через феноменологические параметры в соответствии с (5.79).

На линии изоструктурного фазового перехода из фаз I в фазу II ( $1/4 < \tilde{a}_2 \leq 3/8$ ) должен наблюдаться положительный скачок обратных восприимчивостей

$$\Delta\chi_{\text{II}-\text{I}}^{-1} = 16\sqrt{2} \frac{|a_3|^3}{a_4^2} (3/8 - \tilde{a}_2)^{3/2}. \quad (5.84)$$

Значение координат критической точки вместе со значениями обратных восприимчивостей (5.82)–(5.84) и значениями (5.79), (5.80) дает возможность полностью восстановить термодинамический потенциал (5.21), если он адекватно описывает эксперимент.

Для того чтобы из качественных рассмотрений можно было оценить применимость модели, приведем некоторые следствия (5.21). В самой критической точке скачок  $\Delta\chi^{-1}$  исчезает, однако вблизи нее в закритической области должен наблюдаться минимум  $\chi^{-1}$  внутри однофазной области (максимум восприимчивости). С другой стороны, внутри области существования фазы I есть линия максимумов  $\chi^{-1} (0)$ . Она ответвляется от линии изоструктурных фазовых переходов в точке B с координатами

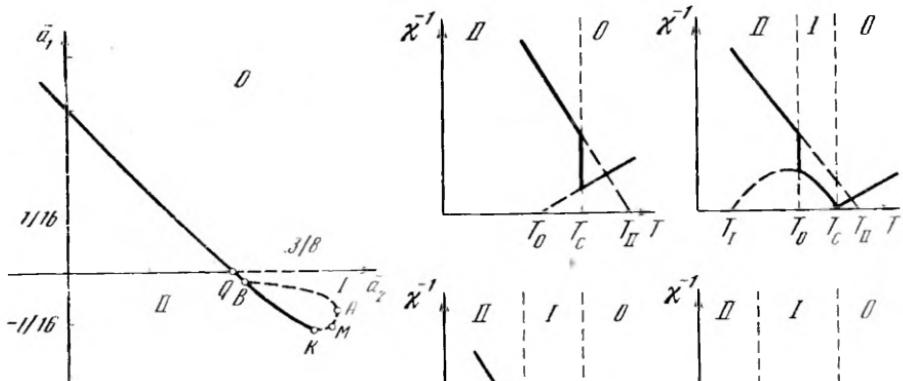


Рис. 52. Вид простейшей фазовой диаграммы с изоструктурным фазовым переходом

Видна линия экстремума обобщенной восприимчивости (тонкая штриховая линия)

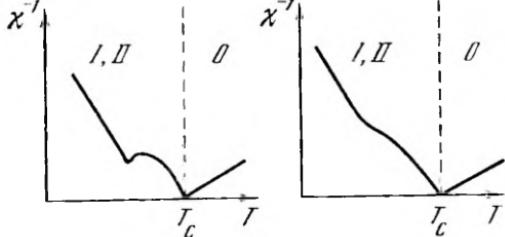


Рис. 53. Вид температурной зависимости обратной обобщенной восприимчивости для различных термодинамических путей в области изоструктурных фазовых переходов

$$a_1^B = 7/16 a_1^k, \quad a_2^B = 13/16 a_2^k. \quad (5.85)$$

В этой точке (см. рис. 52) значения  $\eta$  таковы:  $\eta_{\text{I}}^2 = 1/4 \eta_k^2$ ,  $\eta_{\text{II}}^2 = 7/4 \eta_k^2$ , скачок обратной восприимчивости составляет  $27/64$  скачка обратной восприимчивости в тройной точке. Если рассматривать термодинамические пути, при которых  $a_2 = \text{const}$ , то все различающиеся качественно виды зависимости  $\chi^{-1}(\tilde{a}_1)$  при различных  $\tilde{a}_2$  изображены на рис. 53. Показано также расположение линий максимума  $\chi$  в пределах однофазной области. Предположение  $\tilde{a}_2 = \text{const}$ , позволившее качественно изобразить разные типы зависимости  $\chi^{-1}(0)$  на рис. 53, вполне допустимо, так как все другие термодинамические пути приведут качественно к тем же зависимостям (параметр войдет в условия, при которых осуществляется каждая из рассмотренных зависимостей).

Однако упрощение  $Q_1 = a(\theta - \theta_c)$ , где  $\theta_c$  — температура структурного перехода, обычно применяемое в рамках модели  $\tilde{a}_2 = \text{const}$ , может оказаться слишком сильным для адекватного описания эксперимента. Ландау ввел это предположение, чтобы описать эффекты только вблизи температуры структурного перехода, в то время как разность  $\theta_c$  и  $\theta_k$  может быть того же порядка, что и

сами  $\theta_c$  и  $\theta_k$ . В этом случае необходимо учитывать нелинейность  $a_1(\theta)$  и  $a_2(\theta)$ . Если же  $\theta_c$  и  $\theta_k$  близки, то модель, в которой  $a_1=a(\theta-\theta_c)$ ,  $a_2=\beta(p-p_0)$  (где  $p_0=3p_Q-2p_K$ ), предполагающая  $\theta_c(p)=\text{const}$ , приводит к некоторым интересным соотношениям между  $\theta_k$ ,  $\theta_c$  и другими характерными температурами на фазовой диаграмме. Так, максимальное удаление температуры, при которой наблюдается пик  $\chi(\theta)$  от  $\theta_c$ :

$$\theta_{\max} = \frac{27\theta_k - 11\theta_c}{16}, \quad p_{\max} = \frac{1}{16}(34p_k - 15p_Q).$$

Температура, при которой сливаются максимум и минимум  $\chi(\theta)$ :

$$\theta_4 = \frac{1}{8}(11\theta_k - 3\theta_c) \quad p_4 = 2p_k - p_Q.$$

Температура, при которой линия минимумов  $\chi(\theta)$  пересекает линию изоструктурных переходов:

$$\theta_B = \frac{1}{16}(7\theta_k + 9\theta_c), \quad p_B = \frac{7p_k + 9p_Q}{16} \quad (5.86)$$

(здесь  $p_Q$  — давление, соответствующее тройной точке).

Другие качественные соотношения дает рассмотрение тепловых эффектов. Скачок энтропии при изоструктурном переходе ( $\tilde{a}_1=\lambda\tilde{a}_2+b$ )

$$\Delta S_{I-II} = S_I - S_{II} = \frac{1}{8} \left( 1 + \lambda \frac{a_4}{|a_3|} \right) (3 - 8\tilde{a}_2) \frac{\partial \tilde{a}_2}{\partial \theta}. \quad (5.87)$$

Пусть на фазовой диаграмме ( $p-\theta$ ) наблюдается не только изоструктурный, но и структурный фазовый переход. Это означает, что линия термодинамического пути на плоскости ( $\tilde{a}_1$ ,  $\tilde{a}_2$ ) соответствует  $\lambda > 0$ . Обычно  $\partial p / \partial V > 0$ . Примем в соответствии с предположением Ландау  $\partial a_1 / \partial \theta > 0$ , тогда из уравнения Клапейрона—Клаузиуса

$$\partial p / \partial \theta = \Delta S_{I-II} / (V_I - V_{II}) \quad (5.88)$$

получим, что линия изоструктурных фазовых переходов при однокомпонентном  $\eta$  должна соответствовать положительному  $\partial p / \partial \theta$ . Интересно, что (5.88) отвечает экспериментальным данным по изоструктурным фазовым переходам в редкоземельных окислах и халькогенидах EuO, SmS, SmSe и металлическом Ce.

Есть еще один качественный критерий, следующий из рис. 52 и формулы (5.87), по которому можно оценить возможность описания данных структурного и изоструктурного переходов одним однокомпонентным  $\eta$  в модели (5.21) с линейной зависимостью  $a_1$  и  $a_2$  от  $\theta$  и  $p$ : линии структурного и изоструктурного переходов должны сближаться при приближении к тройной точке.

Опишем теперь влияние внешних полей на фазовую диаграмму и вид петель гистерезиса при наличии изоструктурного фазового перехода. Внешнее поле может привести к тому, что фаза II окажется устойчивой в той области температур, где без поля устой-

чива фаза I. Это в свою очередь приведет к характерным нелинейностям петель гистерезиса, которые позволяют установить разницу между фазами I и II, хотя без поля в рассматриваемом интервале температур и давлений стабильна только одна из этих фаз. Фазовую диаграмму в полях удобно изображать в безразмерных координатах  $\tilde{a}_1$  и  $\tilde{H} = \sqrt{|a_4|/|a_3|} H$  при заданном  $\tilde{a}_2$ , где  $H$  — внешнее напряжение, сопряженное  $\eta$ . Неравновесный потенциал как функция поля и температуры имеет вид

$$F = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + a_4\eta^8 - \eta H. \quad (5.89)$$

В соответствии с рис. 52 разобьем фазовую диаграмму на четыре области: область, далекую от изоструктурного фазового перехода (область слабых полей в модели (5.89)); область, близкую к изоструктурному переходу, в которой поле может приводить к устойчивости фазы II; область изоструктурного перехода и область, в которой без поля наблюдается только структурный фазовый переход первого рода между фазами 0 и II.

Уравнение состояния, определяющее минимум неравновесного потенциала (5.89), имеет вид

$$2a_1\eta + 4a_2\eta^3 + 6a_3\eta^5 + 8a_4\eta^7 - H = 0. \quad (5.90)$$

Рассмотрим все четыре принципиально различных вида фазовых диаграмм поле — температура при различных значениях  $\tilde{a}_2 = \text{const}$ .

1)  $\tilde{a}_2 > 25/56$  (рис. 54). Из рис. 51 видно, что при  $H=0$  в этом случае возможен только переход второго рода из фазы 0 в фазу I. В интервале полей, определяемых температурной зависимостью  $\tilde{a}_1(T)$ , где

$$|H| < \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \tilde{a}_1^{3/2} \tilde{a}_2^{-1/2} + \tilde{a}_1^{-2} \tilde{a}_2^{-2}, \quad (5.91)$$

уравнение состояния (5.90) и потенциал (5.89) приводят к возможности существования доменов фаз, в которых параметр  $\eta$  направлен по полю и против поля. Естественно, что (5.91) определяет область существования фаз только в идеальном случае, когда потенциалы монодоменных кристаллитов независимы. В этом интервале значений параметров теория влияние поля на фазовую границу качественно ничем не отличается от влияния поля на переход второго рода при  $a_3 > 0$ .

Механизм возникновения граничного поля (5.91) заключается в следующем. С одной стороны, поле, увеличивая  $\eta$  в фазе I, сдвигает критическую точку изоструктурного перехода в сторону малых  $\tilde{a}_2$ . С другой стороны, поле расширяет область существования фазы II, приближая линию изоструктурного перехода к линии, по которой проходил структурный переход второго рода без поля. Тем самым проекция линии изоструктурных переходов на линию  $\tilde{a}_1=0$  увеличивается.

2)  $\frac{3}{8} < \tilde{a}_2 \leq \frac{25}{56}$  (рис. 55). Это тоже область значений феноменологических параметров, в которой без поля изоструктурный

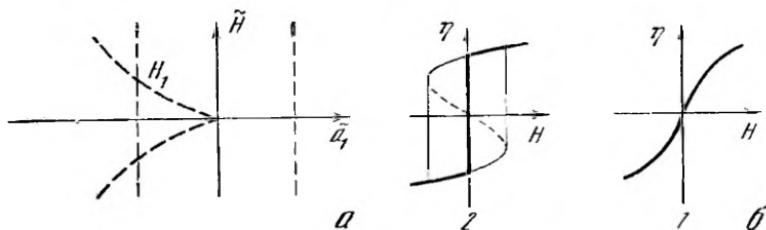


Рис. 54. Фазовая диаграмма вдали от изоструктурного перехода ( $\tilde{a}_2 > 25/56$ )  
а — диаграмма поле—температура, б — вид петель гистерезиса

переход не наблюдается. Здесь влияние полей может быть сильным, если  $H_k^{(1)} < |H| < H_k^{(2)}$ :

$$H_k^{(1),(2)} = \frac{16}{7} \tilde{\eta}_{1,2}^5 [2 \pm 5(1 - \frac{56}{25} \tilde{a}_2)^{1/2}], \quad (5.92)$$

где

$$\tilde{\eta}_{1,2}^2 = \frac{5}{28} [1 \mp (1 - \frac{56}{25} \tilde{a}_2)^{1/2}].$$

В этой области полей и температур  $a_k^{(2)} < a_1 < a_k^{(1)}$  два из трех решений (5.89) метастабильны, но они должны проявляться в петлях гистерезиса (рис. 55). Здесь

$$a_k^{(1),(2)} = -5 \tilde{\eta}_{1,2}^4 [1 \pm (1 - \frac{56}{25} \tilde{a}_2)^{1/2}]. \quad (5.93)$$

Итак, в области сильных полей динамический эксперимент позволяет установить различие между фазами I и II.

3)  $0 < \tilde{a}_2 \leq \frac{3}{8}$  (рис. 56). В этом случае при  $H = 0$  возможен изоструктурный переход  $I \leftrightarrow II$ . В интервале температур  $a_1^{(5)} \leq a_1 < a_1^{(3)}$  уравнение (5.89) допускает семь различных вещественных решений (четыре минимума, три максимума). Два минимума в области,

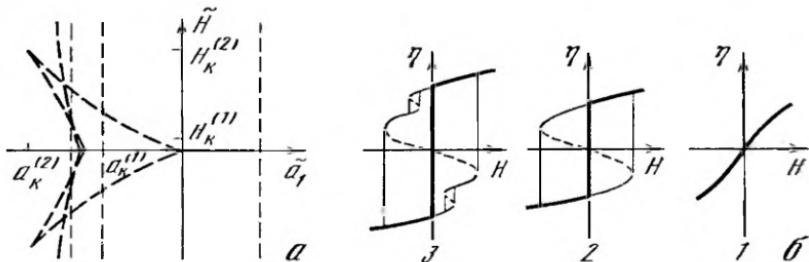


Рис. 55. Фазовая диаграмма, аналогичная изображенной на рис. 54, вблизи изоструктурного фазового перехода

Показано, как близость к критической точке может сказаться на неравновесной петле гистерезиса

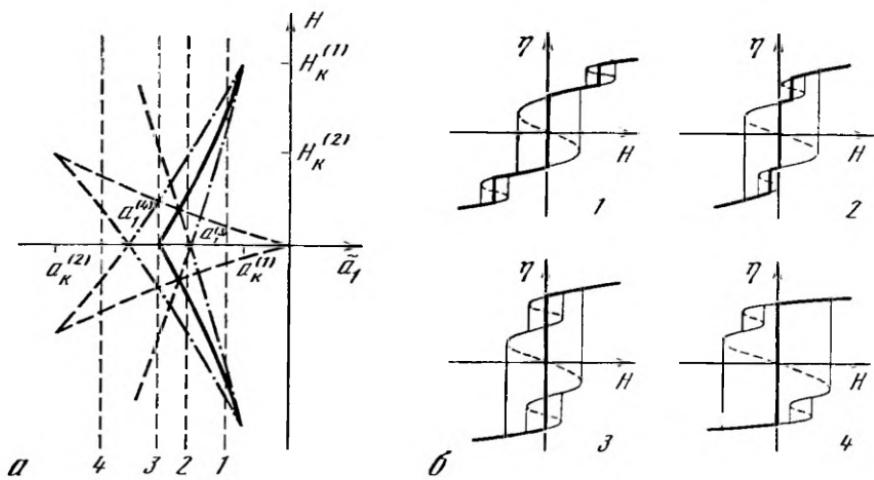


Рис. 56. Фазовая диаграмма и петли гистерезиса в районе изоструктурного фазового перехода

Видна возможность появления изоструктурного перехода при равновесном изменении поля

ограниченной штрихпунктирной линией (рис. 56), отвечают устойчивости фаз I и II, между которыми в поле происходит переход первого рода по линии (сплошная линия на рис. 56), определяемой уравнением:

$$\tilde{a}_1 - a_k^{(1)} = \frac{1}{2\tilde{\eta}_1} (\tilde{H} - H_k^{(1)}), \quad (5.94)$$

где  $\tilde{\eta}_1$ ,  $H_k^{(1)}$ ,  $a_k^{(1)}$  определяются уравнениями (5.92), (5.93).

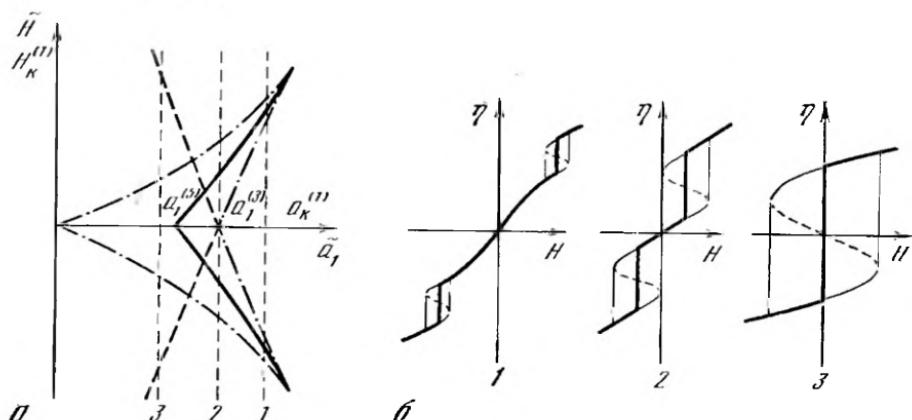


Рис. 57. Фазовая диаграмма и петли гистерезиса при переходах существенно первого рода

Уравнение линий устойчивости и области существования метастабильных фаз I и II имеет вид

$$\tilde{a}_1 - a_k^{(1),(2)} = \frac{\tilde{H} - H_k^{(1),(2)}}{2\eta_{1,2}} \pm \frac{(\tilde{H} - H_k^{(1),(2)})^{3/2}}{\{30[1 \pm (1 - 8/3\tilde{a}_2)^{1/2}]\}^{1/2}}.$$

Координаты других точек, выделенных на рис. 56, описываются уравнениями

$$a_1^{(3),(4)} = \tilde{\eta}_{3,4}^4 [1 \pm 2(1 - 8/3\tilde{a}_2)^{1/2}], \quad (5.95)$$

где  $\tilde{\eta}_{3,4}^2 = 1/4 [1 \mp (1 - 8/3\tilde{a}_2)^{1/2}]$ .

Уравнение (5.95) определяет значения температур, при которых происходит потеря устойчивости фазы II ( $a_1^{(3)}$ ) и фазы I ( $a_1^{(4)}$ ) при  $H=0$ . Координата  $a_1^{(5)}$  определяет температуру изоструктурного перехода при  $H=0$ . Связь между  $a_1^{(5)}$  и  $\tilde{a}_2$  задается уравнением  $a_1^{(5)} = -1/2\tilde{a}_2 + 1/8$ . Как видно из уравнения (5.94), температура изоструктурного перехода линейно растет с полем вплоть до критического значения  $H_k^{(1)}$ . Выше  $H_k$  поле снимает различие между фазами I и II, и переход исчезает.

На рис. 56 дан вид зависимости  $\eta(H)$  при различных значениях температур ( $\tilde{a}_1$ ). Отметим ряд особенностей, отличающих область изоструктурного перехода:

а) при  $a_1^{(3)} \ll \tilde{a}_1 < a_k^{(1)}$  на концах петли гистерезиса, обычно наблюдаемой при переходах второго рода, появляются двойные петли гистерезиса, связанные с наличием изоструктурного перехода (рис. 56, б, 1);

б) при  $\tilde{a}_1 < a_1^{(4)}$  двойные петли накладываются на обычную петлю гистерезиса, что приводит к существенным нелинейным эффектам (рис. 56, б, 2, 3);

в) при  $\tilde{a}_1 > a_1^{(4)}$  (рис. 56, б, 4) вид петли гистерезиса аналогичен виду, приведенному выше на рис. 55, б, 3;

4)  $\tilde{a}_2 < 0$  (рис. 57). При  $H=0$  возможен только переход первого рода  $0 \leftrightarrow \text{II}$ . Уравнение состояния (5.90) в интервале  $0 \leq \tilde{a}_1 < a_1^{(3)}$  допускает пять вещественных решений. Аномалии поведения в сильных статических полях аналогичны аномалиям при переходе первого рода при  $a_2 < 0$ ,  $a_3 > 0$ . В частности, существует критическое поле, в котором исчезает различие между фазами 0 и II, однако его аналитическая зависимость от феноменологических параметров, как видно из (5.92), более сложная.

На рис. 54, б—57, б сплошной толстой линией дается равновесный ход функции  $\eta(H)$ , все точки которой отвечают устойчивым состояниям с минимальной величиной  $H_{\min}$ . Тонкая сплошная линия дает ход  $\eta(H)$ , отвечающий метастабильному состоянию. Время жизни такого состояния определяется величиной потенциального барьера. Поэтому для наблюдения двойных петель гистерезиса (рис. 57, б, 1, 2; рис. 56, б, 1), а также более сложных комбинированных петель (рис. 56, б, 2—4; рис. 55, б, 3) необходимо достаточно быстрое изменение приложенного поля. По-

скольку время жизни метастабильных состояний разное, в зависимости от частоты изменения внешнего поля возможно наблюдение как одной из петель, так и двух одновременно.

### 5.3. Модели фазовых переходов, описываемых одним двухкомпонентным параметром порядка

**5.3.1. Антиизоструктурные фазовые переходы.** Чтобы не приводить громоздких вычислений, но тем не менее оттенить те математические трудности, которые еще остаются на выбранном пути построения теории, возьмем простейший вариант двухкомпонентного ПП, соответствующего  $L=Bba$ . В этом случае, как показано в п. 3.4.3, неравновесный потенциал зависит от двух функций, составляющих целый рациональный базис инвариантов  $I_1=\eta^2$ ;  $I_2=\eta^3 \cos 3\varphi$ . Следовательно, простейшая модель степени  $2n$  описывается потенциалом

$$F = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_{12} I_1 I_2. \quad (5.96)$$

Уравнения состояния для модели (5.96) ( $\bar{F}(\eta, \varphi) \equiv F(I_1, I_2)$ )

$$\begin{aligned} \partial \bar{F} / \partial \eta = & 2\eta(a_1 + 2a_2 I_1 + 3a_3 I_1^2 + c_{12} I_2) + \\ & + 3\eta^2 \cos 3\varphi(b_1 + 2b_2 I_2 + c_{12} I_1) = 0, \\ \partial \bar{F} / \partial \varphi = & -3\eta^3 \sin 3\varphi(b_1 + 2b_2 I_2 + c_{12} I_1) = 0 \end{aligned} \quad (5.97)$$

в соответствии с общим рассмотрением, проведенным в п. 3.4.3, имеют два разных по симметрии типа решений: симметрия фактически определяется решениями второго уравнения состояния. Однако низкосимметричных фаз, соответствующих решению  $\sin 3\varphi=0$ , две — это антиизоструктурные фазы. В одной из них (фаза I)  $\cos 3\varphi=+1$ , в другой (фаза II)  $\cos 3\varphi=-1$ . Третья, самая низкосимметричная фаза соответствует  $b_1+2b_2 I_2+c_{12} I_1=0$ .

В этом разделе рассмотрим вопросы, на которые нельзя было ответить путем разложения решений уравнений состояния в ряд по малым  $a_1$  и  $b_1$  или рассматривая только одно малое решение уравнения состояния. Эти вопросы легко выделить, рассматривая ряды, полученные в п. 4.1.3, или уравнения состояния низкосимметричных фаз (4.21) и определяя параметр разложения. Из уравнений (5.97) легко выделить, что нельзя ограничиться описанием только малых решений при малых  $a_2$  и  $c_{12}$ . В частности, методом разложения по малому параметру нельзя описать эволюцию фазовой диаграммы при изменении знака  $\Delta=4a_2 b_2 - c_{12}^2$ , т. е. решить вопрос о границах между фазами в той области фазовой диаграммы, в которой три феноменологических параметра  $a_1$ ,  $b_1$  и  $\Delta$  одинаковы по порядку величины. Диаграмму в пространстве внешних термодинамических параметров, например давления  $p$  и температуры  $\theta$ , можно, как описано в п. 4.1.2, получить из диаграммы в пространстве феноменологических коэффициентов потенциала, предполагая зависимость этих коэффициентов от  $p$  и  $\theta$ . Следовательно,

$p-\theta$ -диаграмма — это некоторое двумерное подпространство  $\sigma$  шестимерного пространства  $R^6$ , определяющего область изменения шести феноменологических параметров теории  $R^6 = \{a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, c_{12}\}$ . Гиперповерхности в этом шестимерном пространстве, описываемые уравнениями, определяющими границы устойчивости разных фаз, пересекают поверхность  $\sigma$  по линиям, которые и являются линиями термодинамической стабильности фаз на  $p-\theta$ -диаграмме. Ясно, что само шестимерное пространство изменений феноменологических коэффициентов ограничено условием положительной определенности потенциала (5.96) при  $\eta^2 \rightarrow \infty$ , т. е. условием  $a_3 > |b_2|$  и условием  $F_{11} > 0, F_{22} > 0$ , т. е.  $a_3 > 0, b_2 > 0$ . Заметим, что предположение о нелинейной зависимости  $a_1, b_1, a_2$  и  $c_{12}$  от  $p$  и  $\theta$  выходит за рамки точности теории, исходящей из потенциала (5.96). Действительно, если взять потенциал более высокой степени по  $\eta^2$ , то поправка к термодинамическим свойствам, источником которых являются новые коэффициенты, будет того же порядка, что и поправки от нелинейной зависимости коэффициентов (5.96). Таким образом, фазовая диаграмма, которая соответствует (5.96), — это двумерное плоское сечение пространства коэффициентов потенциала.

Для фаз I и II условие устойчивости по отношению к малым флуктуациям величин  $\eta$  и  $\varphi$ , как показано в п. 4.1.3, распадается на два независимых. Чтобы определить область устойчивости фазы I по отношению к флуктуациям  $\eta$ , необходимо выделить решения уравнения состояния

$$2(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + c_{12}\eta^3) + 3\eta(b_1 + 2b_2\eta^3 + c_{12}\eta^2) = 0, \quad (5.98)$$

которые удовлетворяют условию  $\partial^2 F / \partial \eta^2 \geq 0$  при  $\cos 3\varphi = +1$ . Гиперповерхность, определяющая границу области устойчивости фазы I в пространстве изменения феноменологических коэффициентов потенциала, описывается системой двух уравнений, (5.98) и

$$\begin{aligned} \partial^2 F / \partial \eta^2 = & 3\eta(b_1 + 2b_2\eta^3 + c_{12}\eta^2) + 8\eta^2(a_2 + 3a_3\eta^2) + \\ & + 12c_{12}\eta^3 + 18b_2\eta^4 = 0. \end{aligned} \quad (5.99)$$

Результаント уравнений (5.98) и (5.99) (фактически дискриминант уравнения состояния (5.98)) равен

$$\begin{aligned} 3^{10} \cdot 2^8 \tilde{a}_3 b_1^4 + \tilde{a}_3 c_{12} b_1^3 \cdot 5 \cdot 2^3 \cdot 3^4 (5^2 c_{12}^2 - 2^2 \cdot 3^3 a_2 \tilde{a}_3) + \\ + \tilde{a}_3 a_2^2 b_1^2 \cdot 3^3 \cdot 2^5 (3 \cdot 2^5 \tilde{a}_3 a_2 - 5^2 c_{12}^2) + \\ + b_1^2 a_1 \tilde{a}_3^2 \cdot 2^4 \cdot 3^5 (5^2 c_{12}^2 - 2^6 \cdot 3^2 a_2 \tilde{a}_3) + \\ + \tilde{a}_3 a_2 c_{12} a_1 b_1 \cdot 2^5 \cdot 3^3 \cdot 5^2 (2^6 a_2 \tilde{a}_3 - 3 \cdot 5 c_{12}^2) + \\ + 2^{11} \cdot 3^5 \cdot 5 c_{12} \tilde{a}_3 a_1^2 b_1 - 2^{15} \cdot 3^4 \tilde{a}_3^4 a_1^3 + \\ + 2^8 \cdot 3^3 \tilde{a}_3 a_1^2 (2^{13} a_2^2 \tilde{a}_3^2 - 2^7 \cdot 3 \cdot 5^2 a_2 \tilde{a}_3 c_{12}^2 + 3 \cdot 5^4 c_{12}^4) + \\ + 2^{10} \cdot 3 a_2^3 \tilde{a}_3 a_1 (5^2 c_{12}^2 - 2^5 \cdot 3 a_2 \tilde{a}_3) = 0. \end{aligned} \quad (5.100)$$

Здесь  $\tilde{a}_3 = a_3 + b_2$ .

Проведя анализ, аналогичный разд. 5.1 и 5.2, можно получить все необходимые для дальнейшего сведения о гиперповерхности

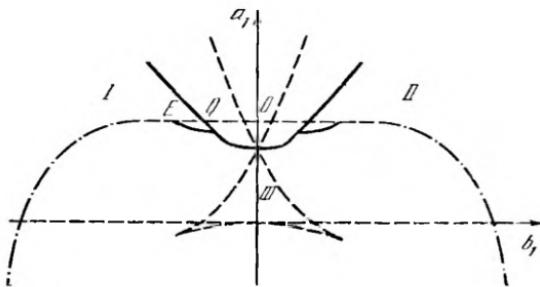


Рис. 58. Фазовая диаграмма, соответствующая  $B6\alpha$ , вблизи границы самой низкосимметричной и высокосимметричной фазы

(5.100) в пространстве коэффициентов. Для упрощения анализа остановимся только на рассмотрении сечений гиперповерхности (5.100) плоскостью  $(a_1, b_1)$ . В этой плоскости (5.100) описывает довольно общего типа кривую четвертой степени по  $b_1$  и третьей по  $a_1$ , зависящую от  $a_2$  и  $c_{12}$  как от параметров. Легко видеть, что при  $a_2 > 0$ , даже если  $\Delta = 4a_2b_2 - c_{12}^2 < 0$ , эта кривая мало отличается от параболы, искаженной поправками высших степеней, которая получена в п. 4.1.3. Однако при  $a_2 < 0$  уравнение (5.100) описывает кривую с двумя точками возврата и точкой самопересечения, которая при  $c_{12}=0$  носит название «ласточкин хвост» (рис. 58, а). При  $c_{12} \neq 0$  кривая искажается и теряет симметрию относительно  $b_1$ . При  $c_{12} > 0$  точка возврата искаженного «ласточкинного хвоста», лежащая в области  $b_1 > 0$ , имеет координату  $a_1$ , которая больше, чем у точки возврата, соответствующей  $b_1 < 0$ . Отметим, что граница устойчивости фазы II по отношению к флуктуациям  $\eta$  тоже описывается уравнением (5.100), но при изучении свойств ее сечений оказывается, что все свойства границы фазы II при  $c_{12}=c_{12}^0$  и  $b_1=b_1^0$  соответствуют свойствам границы фазы I при  $c_{12}=-c_{12}^0$  и  $b_1=-b_1^0$ . Для большей наглядности на рис. 58, б и в приведены только линии фазовой диаграммы, соответствующие границам устойчивости фаз и условиям равенства термодинамических потенциалов. Рис. 58, б соответствует  $a_3 > b_2$ , рис. 58, в соответствует  $a_3 < b_2$ . Поскольку в рамках модели (5.96) некорректно считать  $a_3 < b_2$ , то на рис. 58, в присутствует «нефизическая» особая точка пересечения линии переходов первого и второго рода.

Аналогично получаем, что область устойчивости фазы I по отношению к флуктуациям  $\varphi$  в пространстве феноменологических коэффициентов ограничена гиперповерхностью:

$$\begin{aligned}
 & 2^4 b_2^4 a_1^3 + c_{12}^2 (3a_3 c_{12}^2 - 2c_{12}^2 b_2 + 2^3 a_2 b_2^2) a_1^2 + 2^3 \cdot 3 (2a_3 - b_2) c_{12} b_2^2 a_1^2 b_1 + \\
 & + 2^2 \cdot c_{12} a_2 (2c_{12}^2 b_2 - 3c_{12}^2 a_3 - 2^3 a_2 b_2^2) a_1 b_1 + 3^3 a_3^3 b_1^4 + \\
 & + 2 \cdot 3 (2c_{12}^2 b_2^2 - 5a_3 c_{12}^2 b_2 - 2^2 \cdot 3a_2 a_3 b_2^2 + 3a_3^2 c_{12}^2) a_1 b_1^2 + \\
 & + 2^2 a_2^2 (2^3 a_2 b_2^2 + 3a_3 c_{12}^2 - 2c_{12}^2 b_2) b_1^2 + \\
 & + 2^3 (3^2 a_2 a_3 b_2 - 3^2 \cdot 2^2 a_2 a_3^2 + 3a_3 c_{12}^2 - 2c_{12}^2 b_2) c_{12} b_1^3 = 0. \quad (5.101)
 \end{aligned}$$

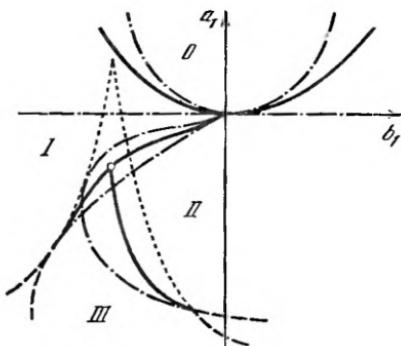
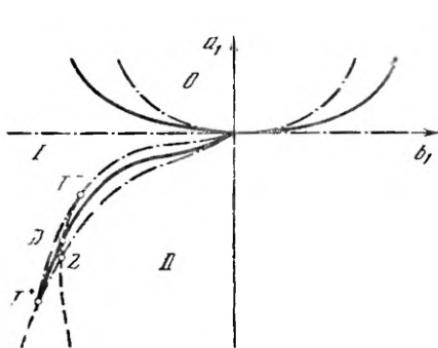


Рис. 59. Фазовая диаграмма для двухкомпонентного параметра, соответствующая  $B6a$

Видна критическая точка перехода второго рода

Рис. 60. Фазовая диаграмма, соответствующая  $B6a$ , в модели более высокой степени, чем на рис. 59

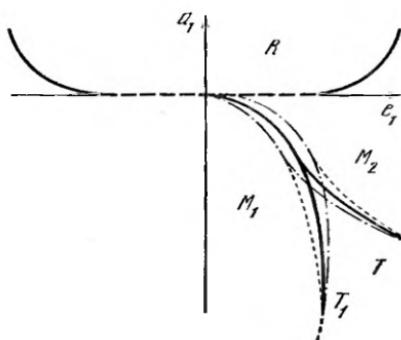


Рис. 61. Фазовая диаграмма легированной двуокиси ванадия в модели фазовых переходов первого рода

Эта гиперповерхность, как показано в п. 4.1.3, совпадает с условием действительности значения  $\tau_1^2$ , полученного при решении уравнения состояния фазы III. Однако в области фазовой диаграммы, ограниченной тремя условиями (они выписаны для случая  $c_{12} > 0$ ):

$$b_1 \leq 0; \quad a_1 \geq \frac{c_{12}}{2b_2} b_1, \quad a_1 \leq \frac{c_{12}}{2b_2} b_1 + \frac{\Delta}{48a_3b_2}, \quad (5.102)$$

уравнения состояния фазы III имеют два решения для  $\tau^2$ , из которых большее соответствует минимуму, а меньшее — максимуму  $\tilde{F}$  (III). Поэтому на плоскости  $(a_1, b_1)$  линия переходов между фазами I и III совпадает с их общей границей устойчивости только вдали от точки  $a_1 = b_1 = 0$  вплоть до трикритической точки  $T^+$ :

$$T^+ \left\{ \frac{\Delta}{42a_3b_2} \left[ \frac{4a_2b_2 + c_{12}^2}{4b_2} + \frac{c_{12}}{2} \left( -\frac{\Delta}{3a_3b_2} \right)^{1/2} \right]; \quad \frac{\Delta}{42a_3b_2} \left[ c_{12} + \left( -\frac{\Delta b_2}{3a_3} \right)^{1/2} \right] \right\}. \quad (5.103)$$

В точке  $T^+$  линия переходов второго рода переходит в линию  $T^+Z$  (см. рис. 59) переходов первого рода между фазами I и III. Линия  $T^+Z$  заканчивается в тройной точке  $Z$  и непрерывно переходит в линию  $ZO$  границ фаз I и II. Через точку  $Z$  проходит и линия, ограничивающая область устойчивости фазы II по отно-

шению к флюктуациям  $\varphi$  (очевидно, что уравнение этой линии можно получить из (5.101) путем замены  $c_{12} \rightarrow -c_{12}$ ). Граница фаз III и II, как легко видеть в модели (5.96), при  $c_{12} > 0$  всегда идет по линии переходов второго рода. Даже в области, где обе эти фазы метастабильны, но устойчивы относительно малых флюктуаций, их границы устойчивости совпадают (это имеет место вдоль линии  $ZT^-$ ) (рис. 59). При изменении знака  $c_{12}$  это свойство границы фаз III—II естественно переходит в свойство границы фаз III—I. Описываемый результат в рассмотренной модели выглядит точным, однако из обсуждения моделей в п. 5.4.2 ясно, что он обусловлен неполнотой модели (5.96) (ее низкой степенью). Если взять модель степени  $2n+2$ :

$$F = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_{12} I_1 I_2 + c_{112} I_1^2 I_2, \quad (5.104)$$

то уравнение состояния для определения  $\eta^2$  в фазе III имеет вид

$$\left( a_1 - \frac{c_{12}}{2b_2} b_1 \right) + I_{1(III)} \left( \frac{\Delta}{2b_2} - \frac{c_{113}}{b_2} b_1 \right) + 3I_{1(III)}^2 \left( a_3 - \frac{c_{12}c_{112}}{2b_2} \right) + \\ + I_{1(III)}^3 \left( 4a_4 - \frac{c_{112}^2}{2b_2} \right) = 0. \quad (5.105)$$

Дискриминантная кривая уравнения (5.105), ограничивающая на плоскости  $(a_1, b_1)$  область существования «не малых» решений уравнений состояния фазы III (как сказано выше, именно они соответствуют минимуму  $\tilde{F}(\eta_{III}, \varphi_{III})$  при  $\Delta < 0$ ), имеет вид полукубической параболы. Все параметры этой дискриминантной кривой можно получить простым переобозначением параметров дискриминантной кривой уравнения (5.24), которая описана в п. 5.2.1.

Неравенство, ограничивающее область изменения феноменологических параметров, в которой дискриминант уравнения (5.105) меньше нуля, заменяет собой условие (5.102). Анализ модели (5.104) полностью аналогичен проведенному выше анализу модели (5.96). Он показывает, что на границе фаз (I—III), так же как и на границе фаз (II—III), есть критические точки, где касаются линии, изображающие дискриминантную кривую (5.105) и условия устойчивости фаз I и II относительно флюктуаций  $\varphi$ . В этих точках линия переходов второго рода переходит в линию переходов первого рода, причем в критической точке у обоих линий общая касательная. Результаты вычислений в рамках модели (5.104) имеют несколько более громоздкий вид, чем в модели (5.96), но принципиально не отличаются от описанных выше. Для краткости они приведены только в виде рис. 60. Из сравнения рис. 59 и 60 с рис. 38—40 видна аналогия в эволюциях фазовых диаграмм, предсказываемых теориями, основанными на модельных потенциалах, по мере приближения модели к полной для двух III и для одного двухкомпонентного III.

**5.3.2. Фазовые диаграммы концентрация—температура в легированной двуокиси ванадия.** Как было показано в разд. 4.2, предположение о том, что все фазы легированной двуокиси ванадия описываются малыми решениями уравнений состояния, не соответствует полному набору экспериментальных данных. Во-первых, переход  $R-M_1$  и  $R-M_2$  идет с гистерезисом, что указывает на переход первого рода, т. е. низкосимметрична фаза не может соответствовать малому решению уравнения состояния. Во-вторых, фаза  $T$  граничит с фазами  $M_1$  и  $M_2$  по линии переходов первого рода с заметным гистерезисом температуры перехода между фазами. Фаза  $T$  при нормальном давлении оторвана от фазы  $R$ , а при увеличении давления граница между фазами  $R$  и  $T$  проходит по линии на  $p-\theta$ -плоскости. Более того, линия  $p=1$  атм на  $T-x$ -диаграмме с  $V_{2-x}Cr_xO_2$  соответствует одинарному порядку величин трех малых параметров  $a_1$ ,  $b_1$  и  $e_1$ .

Следовательно, для адекватного описания эксперимента необходимо рассмотреть модель, в которой все фазы легированной двуокиси ванадия описываются не малыми решениями уравнений состояния. Последовательная, термодинамически оправданная модель в этом случае должна в нулевом приближении содержать восемнадцатую степень компонент ПП (ср. разд. 5.1 и п. 3.2.2). Однако громоздкие формулы, которые могут быть получены в такой модели, имеет смысл анализировать только в специальном исследовании, посвященном двуокиси ванадия. Поэтому ниже ограничимся обсуждением полукачественных результатов, которые можно получить в простом приближении, например в модели десятой степени по компонентам ПП, и которые должны сохраняться и в более полных моделях.

Рассмотрим вопрос о ширине гистерезиса на границе фаз  $T$  и  $M_1$ ,  $T$  и  $M_2$  и зависимости ее от концентрации примеси легирующего элемента. Этот вопрос очень важен с точки зрения приложений, так как ширина гистерезиса определяет, например, применимость материала в запоминающих устройствах [105].

Все вычисления и результаты в модели десятой степени полностью аналогичны тем, которые обсуждались в модели антиизоструктурных переходов восьмой степени. Конечно, существуют и некоторые различия, например в полном соответствии с результатами п. 5.2.1 и 5.2.3 дискриминантная кривая для уравнения, определяющего величину ПП в фазе  $T$ , будет иметь вид искаженного ласточкиного хвоста, а в модели восьмой степени — вид полукубической параболы. Подчеркнем основной результат: ширина гистерезиса вдоль границ низкосимметричных фаз должна падать по мере удаления от области существования высокосимметричной фазы (см. рис. 61). Этот несколько неожиданный результат сохраняется и в полной модели.

## 5.4. Метод эффективного потенциала или подрешеток. Уточнение понятия параметра порядка

Рассмотренные в разд. 5.1—5.3 примеры показывают, что на ряд вопросов радиальной задачи для многокомпонентных ИП можно ответить, рассматривая аналогичную задачу с ИП с меньшим числом компонент (иногда для однокомпонентного ИП). Так, задача определения линии устойчивости фазы I для двухкомпонентного ПП относительно флуктуаций  $\eta$  свелась к исследованию системы уравнений, имеющих тот же вид, что и для однокомпонентного ИП. Действительно, если существует однокомпонентный ИП, для которого модельный неравновесный потенциал имеет вид

$$F = a_1\eta^2 + b_1\eta^3 + a_2\eta^4 + c_1\eta^5 + (a_3 + b_3)\eta^6, \quad (5.106)$$

то для модели (5.106) задача об установлении уравнения границы устойчивости пизкосимметричной фазы сводится к системе типа (5.98), (5.99).

Определение области действительности решения уравнения состояния (5.97), определяющего величину  $\eta$  в фазе II для двухкомпонентного ПП, тоже фактически свелось к определению области действительности большего решения уравнения состояния для однокомпонентного ПП с неравновесным модельным потенциалом

$$F = \left(a_1 - \frac{c_{12}}{2b_2} b_1\right) \eta^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{2b_2} - \frac{c_{112}}{b_2} b_1\right) \eta^4 + \left(a_3 - \frac{c_{12}c_{112}}{2b_2}\right) \eta^6 + \\ + \left(a_4 - \frac{c_{112}^2}{8b_2}\right) \eta^8. \quad (5.107)$$

Переход от задач с многокомпонентным ПП к более простым задачам с однокомпонентным ИП и некоторым эффективным неравновесным потенциалом (например, (5.106) или (5.107)) бывает удобен, когда нужно выделить качественные особенности поведения вещества, убрав из описания детали, несущественные для рассматриваемой задачи. Естественно, эффективный неравновесный потенциал уже не обладает необходимой симметрией, и поэтому с его помощью нельзя решать вопросы угловой задачи теории. В этом методе нельзя учесть гетерофазные флуктуации. Все разобранные выше слабые стороны моделей без учета гетерофазных флуктуаций характерны и для этого метода. Тем не менее он получил широкое распространение в связи с резким упрощением уравнений состояния в теории с эффективным потенциалом.

Чтобы проиллюстрировать возможности метода описания перехода с помощью эффективного потенциала, рассмотрим его разновидность: *метод подрешеток*. Пусть подсистема кристалла, неустойчивость которой и есть причина фазового перехода, может быть описана двумя подрешетками. Такая подсистема формально

может быть выделена в веществе, в котором при переходе в низкосимметричную фазу два разных в низкосимметричной фазе атома упорядочиваются на двух разных позициях, или два атома в примитивной ячейке смещаются из положения равновесия (атомы могут быть как разными, так и одинаковыми), или две группы магнитных моментов образуют слабо связанные подсистемы, или возникает дипольный момент в одной структурной единице и происходит деформация другой структурной единицы и т. д. Ниже рассмотрим последний, более общий пример, отличающийся тем, что подрешетки имеют разную природу и поэтому разные трансформационные свойства соответствующих ПП. Пусть подрешетка, характеризуемая вектором  $P$ , в модели описывает дипольный момент кристалла; подрешетка, характеризуемая псевдовектором  $S$ , описывает деформацию структурной единицы  $u_{xy} \sim S_3$ ,  $u_{xz} \sim S_2$ ,  $u_{yz} \sim S_1$ . При такой формулировке задачи теория, основанная на рассмотрении подрешеток, еще не имеет отношения к модели эффективного потенциала, так как оперирует с шестью варьируемыми параметрами. Шаг, приводящий задачу к задаче с эффективным потенциалом, состоит во внесении в теорию тех экспериментальных фактов, которые при логически последовательном рассмотрении должны были бы следовать из теории. Пусть известно, что в результате перехода (или переходов) в низкосимметричной фазе наблюдается одна компонента поляризации и одна компонента деформации. Учтем этот факт в теории тем, что будем заранее считать, что именно эти компоненты поляризации и деформации и есть полный набор варьируемых параметров, от которых зависит неравновесный потенциал модели. Тогда с учетом того, что компоненты вектора и псевдовектора ведут себя по-разному при инверсии координат, получаем, что самый простой неравновесный потенциал для описания фазового перехода как функция двух подрешеток  $P$  и  $S$  имеет вид

$$F = a_1 P^2 + b_1 S^2 + \gamma_1 P^2 S + \mu S^3 + a_2 P^4 + b_2 S^4 + \gamma_2 P^2 S^2. \quad (5.108)$$

Для описания фазы, в которой  $P \neq 0$ , и  $S \neq 0$ , необходимо в модели (5.108) считать, что нелинейные «заимодействия «не малы», точнее, порядки обобщенных моделей упругости  $b_2 S^2 \sim b_1$ ,  $a_2 P^2 \sim a_1$ . Чтобы бесконечно большие  $P$  и  $S$  не приводили к минимуму потенциала (5.108), необходимо положить  $\mu < b_2 |S|$  и  $4a_2 b_2 > \gamma_2^2$ . Кроме того, поскольку подрешетки нельзя считать независимыми, необходимо предположить  $\gamma_1 S \sim a_1$  и  $\gamma_1 P^2 \sim b_1 S$ . В качестве нулевого приближения вместо (5.108) рассмотрим

$$F = a_1 P^2 + b_1 S^2 + \gamma_1 P^2 S + a_2 P^4 + b_2 S^4. \quad (5.109)$$

Заметим, что одно из предположений, которые сделаны при переходе от (5.108) к (5.109), а именно  $\mu = 0$ , для некоторых физических реализаций подрешеток есть необходимое следствие симметрии. Так, если считать, что две подрешетки разной природы в (5.108) описывают дипольные электрическое и магнитное упорядо-

дочения, то из-за инвариантности энергии относительно инверсии времени получим, что  $\mu=0$ . Уравнения состояния, соответствующие (5.109),

$$2P(a_1 + \gamma_1 S + 2a_2 P^2) = 0, \quad 2S(b_1 + 2b_2 S^2) + \gamma_1 P^2 = 0, \quad (5.110)$$

имеют четыре типа решений

$$\begin{aligned} \tilde{0}) \quad P = S = 0, \quad \tilde{1}) \quad P = 0, \quad S = \sqrt{-b_1/2b_2}; \\ \tilde{1}') \quad P = 0, \quad S = -\sqrt{-b_1/2b_2}; \quad \tilde{II}) \quad P \neq 0, \quad S \neq 0. \end{aligned} \quad (5.111)$$

По внешнему виду решений  $\tilde{1}$  и  $\tilde{1}'$  можно предположить, что они описывают «домены» одной фазы; кроме того, фазам  $\tilde{1}$  и  $\tilde{1}'$  соответствуют одинаковые энергии  $F_{\tilde{1}} = F_{\tilde{1}'} = -b_1^2/2b_2$ . Тем не менее, исходя из теории, в которой соображения симметрии использованы неполно, как это сделано при выводе (5.109), нельзя утверждать, что решения  $\tilde{1}$  и  $\tilde{1}'$  описывают одну фазу. Так, в модели (5.109) область устойчивости фазы, соответствующей решению  $\tilde{1}$ , относительно флуктуаций  $S$  ограничена условием  $a_1 \geq -\gamma_1 \sqrt{-b_1/2b_2}$ , а для фазы, описываемой решением  $\tilde{1}'$ :  $a_1 > \gamma_1 \sqrt{-b_1/2b_2}$ . Более того, если принять модель

$$F = a_1 P^2 + b_1 S^2 + \gamma P^2 S + \mu S^3 + b_2 S^4 + a_2 P^4, \quad (5.112)$$

то уравнения состояния, соответствующие (5.112)

$$\begin{aligned} 2P(a_1 + \gamma S + 2a_2 P^2) &= 0, \\ 2S(b_1 + 2b_2 S^2) + \gamma P^2 + 3\mu S^2 &= 0, \end{aligned} \quad (5.113)$$

тоже имеют четыре решения:

$$\begin{aligned} \tilde{0}) \quad P = S = 0, \quad \tilde{1}) \quad P = 0, \quad S = \frac{-3\mu + \sqrt{3^2\mu^2 - 2^5b_1b_2}}{2^3b_2}, \\ \tilde{1}') \quad P = 0, \quad S = \frac{-3\mu - \sqrt{3^2\mu^2 - 2^5b_1b_2}}{2^3b_2}, \quad \tilde{II}) \quad P \neq 0, \quad S \neq 0. \end{aligned} \quad (5.114)$$

Соответствие между (5.111) и (5.114) очевидно: все решения (5.114) переходят в решения (5.111) с теми же номерами при  $\mu=0$ . Однако, даже если  $\mu$  сколь угодно мало, но не равно нулю (для определенности пусть  $\mu > 0$ ), то фаза  $\tilde{1}$  всегда метастабильна. Действительно, в этой области изменения коэффициентов потенциала, где фаза  $\tilde{1}$  устойчива относительно малых флуктуаций, ее энергия всегда больше энергии фазы  $\tilde{1}'$ . Поэтому при сколь угодно малых  $\mu$  решения  $\tilde{1}$  и  $\tilde{1}'$  описывают разные фазы:

$$F_{\tilde{1}} - F_{\tilde{1}'} = \frac{\mu (3^2\mu - 2^5b_1b_2)^{3/2}}{2^8b_2^3}.$$

Следовательно, вопрос о том, описывают ли решения  $\tilde{1}$  и  $\tilde{1}'$  уравнений (5.111) разные домены или разные фазы, решается только

до перехода к эффективному потенциалу, учитывая условия, налагаемые симметрией. Рассмотрим вариант модельного неравновесного потенциала, учитывающего симметрию, для которого ответы на некоторые вопросы теории отличаются от ответов, полученных в рамках модели с эффективным потенциалом (5.112), только количественно. Простейший из таких вариантов соответствует случаю, когда неравновесный потенциал зависит от двух ПП, однокомпонентного и двухкомпонентного, причем симметрию ПП описывает точечная группа  $\mathcal{G}=B8\alpha \times A1\alpha$ . Целый рациональный базис инвариантов в этом случае может состоять из четырех функций, которые с точностью до поворотов в  $\epsilon_3$  можно записать в виде

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2; \quad J_2 = \xi^2; \quad J_3 = \eta_1 \eta_2 \xi; \quad J_4 = \eta_1^4 + \eta_2^4. \quad (5.115)$$

Уравнения состояния, вытекающие из (5.115),

$$\partial F / \partial \eta_1 = 2\eta_1 (F_{,1} + 2\eta_1^2 F_{,4}) + \eta_2 \xi F_{,3} = 0, \quad (5.116)$$

$$\partial F / \partial \eta_2 = 2\eta_2 (F_{,1} + 2\eta_2^2 F_{,4}) + \eta_1 \xi F_{,3} = 0,$$

$$\partial F / \partial \xi = 2\xi F_{,2} + \eta_1 \eta_2 F_{,3} = 0,$$

имеют 5 типов решений, которым соответствуют фазы, различающиеся по симметрии:

- |         |   |                                   |
|---------|---|-----------------------------------|
| 0       | $\eta_1 = \eta_2 = \xi = 0;$                |                                   |
| I (2)   | $\eta_1 = \eta_2 = 0, \xi \neq 0;$          | II $\eta_1 = \eta_2, \xi \neq 0;$ |
| III (4) | $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0, \xi = 0;$       |                                   |
| IV      | $\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0, \xi \neq 0.$ |                                   |

Выше в скобках после римской цифры, пурмерющей тип симметрии низкосимметричной фазы, указано число доменов этой фазы. Из сравнения (5.117) с (5.111) видно, что если в качестве модельного неравновесного потенциала, зависящего от (5.115), принять

$$F(\eta_1, \eta_2, \xi) = F(J_k) = a_1 J_1 + b_1 J_2 + \gamma J_3 + a_2 J_4 + a_3 J_1^2 + b_2 J_2^2, \quad (5.118)$$

то описание свойств модели (5.118) при переходах между фазами с симметрией 0, I и II (5.117) качественно должно совпадать с описанием свойств модели (5.109). Если основой для рассмотрения эффективного потенциала (5.109) послужила именно такая постановка вопроса, то два решения I и I' из (5.114) описывают домены одной фазы. Если при записи условий устойчивости фаз исходить из (5.118), то условие устойчивости фазы I (5.117) относительно флуктуаций  $\eta_1$  и  $\eta_2$  имеет вид  $(a_1 + \gamma \xi)(a_1 - \gamma \xi) \geq 0$ , причем  $\xi^2 = -b_1/2b_2$ , т. е. условие можно записать в виде  $a_1 \geq \sqrt{-b_1/2b_2}$ , который совпадает с видом условия устойчивости решений I' (5.111). Следовательно, одно из решений уравнений состояния для подрешеточной модели (5.109), а именно решение I, не описывает никакого реального состояния (конечно, это верно, только

если основой для рассматриваемой модели подрешеток послужил потенциал, зависящий от набора функций (5.115)).

Для уточнения того, что означает утверждение о качественном совпадении результатов, получаемых при описании переходов между фазами  $\bar{0}$ ,  $\bar{1}'$  и  $\bar{II}$  на основе модели подрешеток (5.112) и при описании переходов между фазами с симметрией  $0$ ,  $1$  и  $II$  (5.117) в термодинамической модели (5.118) с учетом симметрии, продолжим решение задачи.

В модели (5.109), в которой состояние системы описывается двумя подрешетками, уравнение состояния фазы  $\bar{II}$ , при выводе которого учтено, что в фазе  $\bar{II}$   $P^2 = -(a_1 + \gamma S)/2a_1$ , имеет вид

$$S^3 + \left( \frac{b_1}{2b_2} - \frac{\gamma^2}{8a_2b_2} \right) S - \frac{a_1\gamma}{8a_2b_2} = 0. \quad (5.119)$$

Аналогично можно записать эффективное уравнение состояния для определения  $P^2$ :

$$P^6 + \frac{3}{2} \frac{a_1}{a_2} P^4 + \frac{1}{4a_2^2} Z_1 P^2 + \frac{a_1}{8a_2^3} Z_2 = 0, \quad (5.120)$$

где

$$Z_1 = 3a_1^2 + \frac{b_1\gamma^2}{2b_2} + \frac{\gamma^4}{8a_2b_2} \quad \text{и} \quad Z_2 = a_1^2 - \frac{b_1\gamma}{2b_2}.$$

Оба возможных варианта эффективных уравнений состояния, естественно, имеют одинаковый дискриминант:

$$D = \frac{\gamma^6}{2^9 a_2^6 b_2^2} \left[ \frac{1}{3^3 b_2} \left( b_1 - \frac{\gamma^2}{4a_2} \right) + \frac{a_1^2 \gamma^2}{2^5 a_2^2} \right]. \quad (5.121)$$

Условие равенства нулю дискриминанта (5.121) или условие границы действительности значения  $P$  ( $P^2 \geq 0$ ) и определяет на фазовой диаграмме линии границы устойчивости фазы  $\bar{II}$  относительно малых флуктуаций  $P$  и  $S$  в модели (5.112) (оба условия можно получить и по критерию Сильвестра). Поскольку в рассматриваемой простой модели можно неограниченно варьировать только  $a_1$  и  $b_1$ , то при описании фазовой диаграммы предположим, что только два коэффициента зависят от внешних условий: температуры и давления.

Рассмотрим фазовую диаграмму в пространстве коэффициентов  $R^2 = \{a_1 b_1\}$ . Для того чтобы выделить лишние — «не физичные» части линий  $D=0$ , воспользуемся правилом Декарта (см. п. 5.2.1) для определения числа положительных и отрицательных корней (5.120) и (5.119) в разных областях плоскости  $(a_1 b_1)$  («нефизична» та часть линии, определяемой уравнением  $D=0$ , на которой совпадают отрицательные корни (5.120) и которая, следовательно, не может входить в состав линий, ограничивающих реальные фазы). Результаты подсчета числа перемен знака в ряду коэффициентов уравнений (5.120) и (5.119) в разных областях плоскости  $(a_1 b_1)$

Рис. 62. Иллюстрация применения методов п. 5.2.2 к описанию диаграмм с двумя параметрами порядка

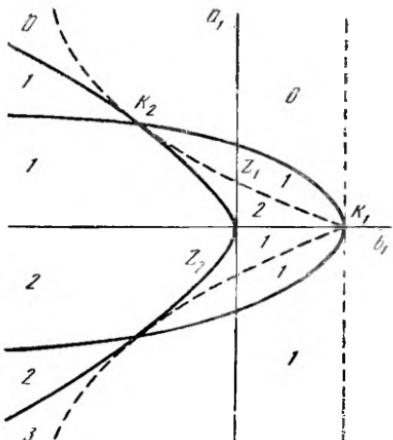
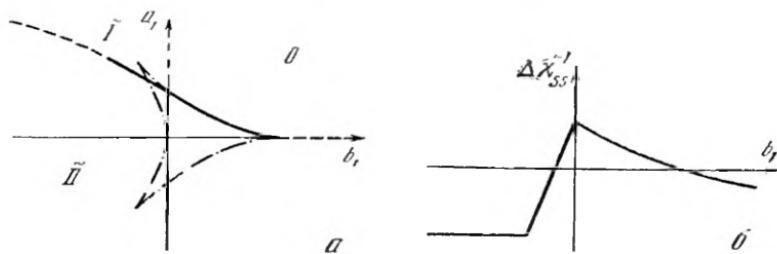


Рис. 63. Фазовая диаграмма, соответствующая модельному потенциалу (5.118)

*a* — взаимное расположение фаз, *b* — аномалия восприимчивости на линии переходов



с учетом знака  $D$  представлены на рис. 62, где плоскость  $(a_1 b_1)$  разделена на области линиями  $D=0$ ,  $Z_1=0$ ,  $Z_2=0$ ,  $a_1=0$ . В каждой из этих областей цифрой указано число положительных решений для  $P^2$ . Из рис. 62 видно, что участок  $D=0$  при  $a_1 > \gamma_1^2 / 4\sqrt{a_2 b_2}$  и  $a_2 < 0$  соответствует совпадению отрицательных корней уравнения (5.120), а границы устойчивости относительно малых флукутаций фаз  $\tilde{\Pi}$  и  $\tilde{\Gamma}$  совпадают и идут по линии  $Z_2=0$  при  $a_1 > \gamma_1^2 / 4\sqrt{a_2 b_2}$ , причем на этой линии положительное решение  $P$  проходит через нуль. Следовательно, по  $Z_2=0$  проходит линия перехода второго рода между фазами  $\tilde{\Gamma}$  и  $\tilde{\Pi}$ .

Определим уравнение линии, по которой проходит граница перехода первого рода между фазами  $\tilde{\Gamma}$  и  $\tilde{\Pi}$ . Для этого по описанной выше методике нужно вычислить resultant условия равенства энергий этих фаз

$$b_2 S^4 + \left( b_1 - \frac{\gamma_1^2}{4a_2} \right) S^2 - \frac{a_1 \gamma_1}{2a_2} S - \frac{a_1^2}{4a_2} = -\frac{b_1^2}{4b_2} \quad (5.122)$$

и уравнения состояния (5.19). Такой resultant будет полиномом довольно общего вида четвертой степени по  $b_1$  и шестой по  $a_1$ :

$$R_1 = \frac{2b_2^2}{a_2^2} \left( \frac{b_1^4 \gamma^4}{2^2 b_2} - \frac{b_1^3 \gamma^6}{2^4 a_2 b_2} + b_1^2 b_1^3 \gamma^2 + a_1^4 b_1^2 b_2 - \frac{a_1^2 b_1^2 \gamma^4}{2 a_2} + \right. \\ \left. + \frac{b_1^2 \gamma^8}{2^8 a_2^2 b_2} - 5 \frac{a_1^4 b_1 \gamma^2}{2^2 a_2} + \frac{a_1^2 b_1 \gamma^6}{2^6 a_2^2} + \frac{a_1^4 b_2 \gamma^4}{2^6 a_2^2} - \frac{a_1^2 b_2^2}{a_2} \right). \quad (5.123)$$

Разберем на этом примере метод исследования линий равенства энергий между низкосимметричными фазами. Прежде всего заметим, что линия, описываемая (5.123), соответствует равенству энергии фаз  $\tilde{I}$  и  $\tilde{II}$  на всех экстремальных линиях, а не только на линиях минимума  $F(P_{\tilde{II}}S_{\tilde{II}})$ . Вместе с тем равенство энергий фаз  $\tilde{I}$  и  $\tilde{II}$  должно наблюдаться и на линиях перехода второго рода, т. е. эти линии должны содержаться в (5.123). Учитывая эти два замечания, можно утверждать, что полином (5.123) должен без остатка делиться на  $Z_2^2$ . Действительно, легко проверить, что (5.124) можно записать в виде простых сомножителей:

$$R = \frac{2b_2^3}{a_2^2} \left( a_1^2 + \frac{\gamma^2 b_1}{2b_2} \right) \left[ a_1 + \sqrt{\frac{a_2}{b_2}} \left( b_1 - \frac{\gamma_1^2}{8a_2} \right) \right] \times \\ \times \left[ a_1 - \sqrt{\frac{a_2}{b_2}} \left( b_1 - \frac{\gamma_1^2}{8a_2} \right) \right]. \quad (5.124)$$

Сопоставление (5.124) с распределением положительных корней на рис. 62 позволяет утверждать, что линия переходов первого рода между фазами  $\tilde{I}$  и  $\tilde{II}$  проходит по прямой

$$a_1 = - \sqrt{\frac{a_2}{b_2}} \left( b_1 - \frac{\gamma_1^2}{8a_2} \right). \quad (5.125)$$

Конечно, в данном конкретном случае можно было не вычислять результатант (5.123). Достаточно было бы подсчитать степень результанта по  $a_1$  и  $b_1$  и, зная степень  $Z_2$ , доказать, что граница идет по прямой, а затем построить эту прямую по двум точкам  $K_2$  и  $Z_2$ . Однако описанный метод выделения среди линий равенства энергий низкосимметричных фаз линии переходов второго рода существенно облегчает исследование и более сложных случаев, например описанных в разд. 5.1—5.3, где вид результатов, аналогичных (5.123), существенно более громоздкий. После того, как линия равенства энергий фаз  $\tilde{I}$  и  $\tilde{II}$  определена, на ней легко вычислить значения  $P_{\tilde{II}}^2$  и  $S_{\tilde{II}}^2$ :

$$P_{\tilde{II}}^2 = \frac{1}{2a_2} \left( -a_1 + \frac{\gamma^2}{4\sqrt{a_2 b_2}} \right); \quad S_{\tilde{II}}^2 = - \frac{\gamma}{4\sqrt{a_2 b_2}}. \quad (5.126)$$

Равенство энтропий высокосимметричной фазы 0 и фазы  $\tilde{II}$  проходит по линии

$$R' = - \frac{a_1^2}{a_2} \left( \frac{a_1^4 b_2^2}{2a_2^2} - \frac{a_1^2 b_2 \gamma^4}{2^7 a_2^3} + \frac{5a_1^2 b_1 b_2 \gamma^2}{2^8 a_2^2} - a_1^2 b_1^2 b_2 + \frac{b_1^4}{2} - \right. \\ \left. - \frac{3b_1^3 \gamma}{2^8 a_2} + \frac{3b_1^2 \gamma^4}{2^5 a_2^2} - \frac{b_1 \gamma^6}{2^7 a_2^3} \right) = 0. \quad (5.127)$$

Интересная для обсуждения линия соответствует уравнению  $R'/a_1^2 = 0$ . Из простого анализа видно, что эта кривая с тремя точками возврата симметрична относительно прямой  $a_1 = 0$ . Одна из точек возврата находится в критической точке  $K_1$ , в которой линия переходов первого рода между фазами  $\tilde{\Pi}$  и  $\tilde{0}$  переходит в линию переходов второго рода  $a_1 = 0$ . При  $b_1 = 0$  линия переходов первого рода между фазами  $\tilde{0}$  и  $\tilde{\Pi}$  непрерывно переходит в линию (5.125), причем касательная к линии  $R'/a_1^2 = 0$  совпадает с линией переходов первого рода между фазами  $\tilde{I}$  и  $\tilde{\Pi}$ . Легко вычислить скачок  $S$  на линии переходов первого рода между фазами  $\tilde{\Pi}$  и  $\tilde{0}$  разными способами. В данном случае проще всего решить уравнение состояния (5.119) на линии (5.127):

$$S_{\tilde{\Pi}} = \frac{a_1(3\gamma + \sqrt{5}a_2b_1 - \gamma_1^2)}{8a_2b_1 - 2\gamma_1^2}, \quad P_{\tilde{\Pi}} = -\frac{a_1 + \gamma S_{\tilde{\Pi}}}{2a_2}. \quad (5.128)$$

После этого просто вычисляются аномалии обобщенных восприимчивостей на линиях фазовых переходов в разных фазах:

$$\begin{aligned} 0 \quad \chi_{ss} &= \frac{1}{2}b_1, \quad \chi_{pp} = \frac{1}{2}c_1, \quad \chi_{sp} = 0, \\ 1 \quad \chi_{ss} &= -\frac{1}{4}b_1, \quad \chi_{pp} = \frac{1}{2}\left(a_1 - \gamma\sqrt{-\frac{b_1}{2b_2}}\right), \quad \chi_{sp} = 0, \\ \Pi \quad \chi_{ss} &= 2c_2/\Delta, \quad \chi_{pp} = \frac{-a_2(b_1 + 6b_2S_{\tilde{\Pi}})}{(a_1 + \gamma S_{\tilde{\Pi}})\Delta}, \quad \chi_{sp} = \frac{\gamma a_2}{(a_1 + \gamma S_{\tilde{\Pi}})\Delta}, \\ \Delta &= 4a_2(b_1 + 6b_2S_{\tilde{\Pi}}^2) - \gamma^2. \end{aligned} \quad (5.129)$$

По (5.129) можно построить, например, график  $\Delta\chi_{ss}^{-1}$ , изображенный на рис. 63.

Проведем аналогичный расчет в рамках термодинамической модели (5.118), адекватной (5.109). В этой модели в фазе  $\tilde{I}$  (ее прототипом служит фаза  $I'$  в модели (5.109)) два домена, в которых  $\xi = \pm\sqrt{-b_1/2b_2}$ . Фаза  $\tilde{I}$  устойчива относительно малых флюктуаций при  $-8b_2 < b_1 < 0$ . Величина ПП в фазе  $\tilde{\Pi}$  (аналог фазы  $\Pi$  в модели (5.109)) определяется системой двух эффективных уравнений состояния  $\eta^2 = \eta_1^2 = \eta_2^2$ :

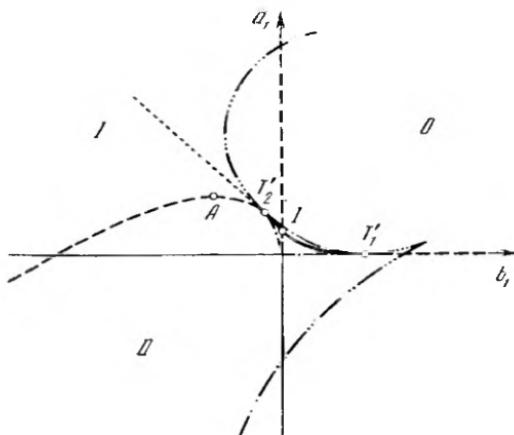
$$\begin{aligned} 2^8A_2^3b_2\eta^6 + 3 \cdot 2^6a_1A_2^2b_2\eta^4 + (3 \cdot 2^6A_2a_1^2b_2 + 2^8A_2b_1\gamma^2 - \gamma^4)\eta^2 + \\ + 4a_1(b_1\gamma^2 + 8b_2a_1^2) = 0, \end{aligned} \quad (5.130)$$

$$6A_2b_2\xi^3 + 8(A_2b_1 - \gamma^2)\xi - 2a_1\gamma = 0. \quad (5.131)$$

Здесь  $A_2 = a_2 + 2a_3$ . Ясно, что (5.130) и (5.131) — аналоги (5.120) и (5.119). Сравнение только эффективных уравнений состояния для моделей (5.109) и (5.118) показывает, что одно можно получить из другого простым переобозначением. Однако из дальнейшего станет ясно, что такое переобозначение для всей совокупности результатов невозможно. Дискриминантная кривая уравнений

Рис. 64. Фазовая диаграмма для модели (5.118)

Видны бифуркационные линии (штрихпунктир) и линии переходов второго рода



(5.130) вычисляется как результатант (5.130) и определителя  $\partial^2$  матрицы третьего порядка, элементами которой являются вторые производные по  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\xi$ :

$$\partial^2 = 3 \cdot 2^8 A_2^3 b_2 \gamma^4 + (3 \cdot 2^8 a_1 A_2 b_2) \gamma^2 + (3 \cdot 2^6 a_1^2 A_2 b_2 + 2^8 A_2 b_1 \gamma^2 - \gamma^4). \quad (5.132)$$

Равенство нулю дискриминантной кривой (5.130) или (5.131) на плоскости  $(a_1, b_1)$ , так же как и аналогичный результат (5.127), распадается на две линии,  $a_1^2=0$  и

$$a_1^2 = \frac{2^6 A_2^2}{3^3 b_2 \gamma^2} \left( \frac{\gamma^2}{8 a_2} - b_1 \right)^3. \quad (5.133)$$

Равенство энергий фаз I и II аналогично (5.124) представимо в виде произведения простых сомножителей, т. е. линия  $F_I - F_{II} = 0$  записывается в виде

$$2^7 A_2^3 b_2^4 (2^3 b_2 a_1^2 + \gamma^2 b_1)^2 (2^4 \sqrt{2 A_2 b_2} a_1 + \\ + 16 A_2 b_1 - \gamma^2) (2^4 \sqrt{2 A_2 b_2} a_1 - 16 A_2 b_1 + \gamma^2) = 0. \quad (5.134)$$

Равенство энергий фаз 0 и II, так же как и аналогичное равенство (5.127), формально можно записать в виде уравнения

$$a_1^2 [2^{11} a_1^4 A_2 b_2^2 + 2^2 b_2 (2^9 A_2^2 b_1^2 + 5 \cdot 2^5 A_2 b_1 \gamma^2 - \gamma^4) a_1^2 + \\ + b_1 (2^3 A_2 b_1 - \gamma^2)^3] = 0, \quad (5.135)$$

описывающего симметричную относительно линии  $a_1=0$  кривую с тремя точками возврата и прямую  $a_1^2=0$ . Отбор тех участков линий (5.133) и (5.134), которые разделяют реальные фазы на плоскости  $(a_1, b_1)$ , проводится подобно тому, как это сделано с помощью рис. 62 в случае двухподрешеточной модели. В результате получим снова фазовую диаграмму типа изображенной на рис. 63, по значениям координат трикритических точек  $K_1$  и  $K_2$  и тройной точки  $Z_2$ , по которым можно восстановить феноменологические параметры

модельных потенциалов в термодинамической теории, будут несколько другими.

Для полноты картины заметим, что дополнение модели (5.109) и соответственно (5.118), например, учетом взаимодействия, вводимого  $\gamma_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)\xi^2$ , несколько изменит фазовую диаграмму и соответственно аномалии свойств, следующие из модели. Результаты расчета такой более полной модели изображены на рис. 64, из которого ясно виден характер возникающих изменений.

В заключение раздела сделаем одно замечание, связанное с тем, что разобранный пример уточняет некоторые важные особенности в определении числа компонент ПП при сильных нелинейных взаимодействиях. До описания переходов между фазами, характеризуемыми разными ПП, один из которых многокомпонентный, обычно предполагается, что нелинейные взаимодействия между ПП малы по сравнению с обобщенными модулями упругости. В разд. 2.1 было дано определение компонент ПП как тех варьируемых параметров, от которых неравновесный потенциал зависит существенно нелинейным образом. Нелинейная зависимость определяет минимумы  $\bar{F}(\eta_1, \dots, \eta_k)$  при  $\eta_a \neq 0$  и, следовательно, симметрию низкосимметричной фазы. Однако в разобранном примере взаимодействие между двумя ПП имеет вид  $\eta_1, \eta_2, \xi$  (линейно по компонентам одного из ПП). Из этого факта следует, что для определения симметрии фазы II и фазы IV из (5.117) достаточно указать значения  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , т. е. формально можно предположить, что искажение структуры кристаллов в этих фазах, описываемое  $\xi$ , вынужденное. В то же время значение  $\xi$  в фазе II при малых  $a_1$  порядка  $\eta^2 = \frac{-a_1 - \gamma\xi}{2A_2}$  и не обращается в нуль при  $\xi \rightarrow 0$  (это необходимое условие вынужденного искажения структуры). Следовательно, при достаточно больших нелинейных взаимодействиях, вводимых  $\gamma_1$ , чисто симметрийное выделение ПП невозможно. То, что при больших нелинейных взаимодействиях переходы нельзя описать одним ПП (определенным только по изменению симметрии), проявляется, например, в характере аномальной восприимчивости, изображенной на рис. 63. Из рисунка видно, что в области  $0 < b_1 < \gamma^2/8A_2$  знак аномалии обобщенной восприимчивости противоположен тому, который следует из теории, предполагающей искажение вынужденным. Можно указать и другие следствия «близости» двух линий неустойчивости  $a_1=0$  и  $b_1=0$  (или, что то же самое, «большой величины» нелинейных взаимодействий  $\gamma_1$ ). Например, большая величина нелинейных взаимодействий между ПП должна проявляться в тепловых аномалиях. Рассмотрим переход второго рода между фазами I и II. Этот переход протекает по линии  $a_1 = \gamma_1/2\sqrt{-b_1/2b_2}$  при  $b_1 < \gamma^2/16A_2$ . Если рассматривать его просто как переход второго рода с понижением симметрии вдвое (в фазе II четыре домена, в фазе I — два), описываемый возможновением однокомпонентного ПП  $\eta^2 = \eta_1^2 = \eta_2^2$ , то аномалии в обобщенной восприимчивости  $\Delta\chi_{\eta\eta}^{-1}$ , скачок теплоемкости  $\Delta C_p$

и температурная зависимость  $\eta^2$  оказываются связаны между собой простым соотношением ( $\theta_c$  — температура перехода 2-го рода):

$$\Delta c_p = -\frac{\theta_c}{2} \frac{\partial (\chi_{\eta\eta}^I)^{-1}}{\partial \theta} \frac{\partial \eta^2}{\partial \theta} \Bigg|_{\theta=\theta_c}.$$

При вычислении (5.136) не учитывается температурная зависимость  $\xi(\theta)$ . Рассмотрим для простоты термодинамический путь  $a_1=\alpha(\theta-\theta_c)$ ;  $b_1=\beta(\theta-\theta_c)$ . На этом пути вычисленное по модели (5.109) выражение (5.136) принимает вид

$$\Delta c_p = \frac{4b_1\theta_c}{8a_2b_1 + \gamma^2} \left( a^2 + \frac{\alpha\gamma\beta}{\sqrt{-2b_1b_2}} \right).$$

Если же последовательно вычислить скачок теплоемкости в рамках модели (5.109), учитывая температурную зависимость  $\xi$ , то

$$\Delta c_p = \frac{4b_1\theta_c}{8a_2b_1 + \gamma^2} \left( a^2 + \frac{\alpha\gamma\beta}{\sqrt{-2b_1b_2}} \right) - \frac{\beta^2\gamma^2\theta_c}{2b_2(8a_2b_1 + \gamma^2)}.$$

Таким образом,  $\Delta c_p$ , вычисленный в приближении одного ПП, больше, чем тот, который будет наблюдаться при больших  $\gamma$ .

По рис. 63, б видно, что аномалии обобщенной восприимчивости к внешнему воздействию на  $s$ -подсистему в некоторых областях изменения параметров модели с сильным взаимодействием между параметрами порядка многое меньше, чем при переходах в областях со слабым взаимодействием.

## 5.5. Длиннопериодические структуры

**5.5.1. Классификация длиннопериодических структур.** В последние годы в ряде кристаллов были обнаружены фазы с необычайно низкой трансляционной симметрией. В принципе никаких запретов на изменение трансляционной симметрии при фазовом переходе в 10–20 раз не существует. Более того, хорошо известны твердые фазы стекла, которые вообще не имеют периода.

Удивляет, однако, то, что некоторые наблюдаемые длиннопериодические фазы возникают и исчезают при переходах второго рода или переходах первого рода, близких к переходам второго рода. Для переходов второго рода Е. М. Лифшиц [6] указал, что из требования устойчивости однородного состояния кристалла в самой точке перехода возникают существенные ограничения на возможные изменения трансляционной симметрии. В дальнейшем было установлено, что описывать вещества в самой точке перехода второго рода в рамках теории Ландау пельзя [53], но рассмотренное Лифшицем взаимодействие приводит к возможности возникновения фазы, период которой велик по сравнению с периодом высокосимметричной и меняется скачками в широких пределах [17, 106]. Приведем эти результаты, следуя [107]. Рассмотрим пере-

ходы второго рода и запишем только ту часть неравновесного потенциала, которая определяется обобщенными модулями упругости для компонент ПП:

$$\Phi(\eta_i) = \sum_{l,a} a_l \eta_{al}^2 + \dots, \quad (5.136)$$

индекс  $l$  определяется номером неприводимого представления  $n$  и звездой вектора  $\mathbf{k}$ . Возможность записи неравновесного потенциала в форме (5.136) с конечным числом членов в сумме по  $l$  основана на двух предположениях: обобщенные модули упругости  $a_{n\mathbf{k}}$ , рассматриваемые как функции непрерывного параметра  $\mathbf{k}$ , имеют минимумы при некоторых  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , эти минимумы достаточно острые (см. ниже). При изменении внешних условий некоторое  $a_{n_0}(\mathbf{k}_0)$  может изменить знак, тогда теряется устойчивость высокосимметричной фазы относительно флуктуаций обобщенной координаты  $\eta_{n_0}(\mathbf{k}_0)$ . Если еще раньше не произошло перехода в другую фазу, то происходит переход второго рода с понижением симметрии за счет возникновения отличных от нуля средних значений компонент  $\eta_{n_0}^{(i)}(\mathbf{k}_0)$  (см. гл. 4). Е. Лифшиц первым обратил внимание на тот факт, что даже если  $\mathbf{k}_0$  занимает выделенное по симметрии положение в зоне Бриллюэна, то для некоторых  $n_0$ ,  $a_{n_0}(\mathbf{k})$  не может иметь минимум в точке  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ . Условия, при которых возможен минимум  $a_{n_0}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , можно получить из следующих соображений. Пусть точка зоны Бриллюэна  $\mathbf{k}_0$  обладает выделенной симметрией. При отклонении  $\delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  представление  $n_0$ , если оно вырожденное, может расщепиться на два или три неприводимых представления малой группы  $G_{\mathbf{k}}$  звезды вектора  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \delta\mathbf{k}$ . Это отражается на том, что значения обобщенных модулей упругости  $a_{n_0}^{(i)}(\mathbf{k})$  для обобщенных координат  $\eta^i(\mathbf{k})$  окажутся разными, хотя будут мало отличаться от  $a_{n_0}(\mathbf{k}_0)$ . Для того чтобы был возможен минимум  $a_{n_0}^{(i)}(\mathbf{k}_0)$ , разность между  $a_{n_0}^{(i)}(\mathbf{k})$  и  $a_{n_0}(\mathbf{k}_0)$  должна быть квадратичной функцией компонент  $\delta\mathbf{k}$ . Значения  $a_n(\mathbf{k})$  по своему смыслу (см. разд. 1.6 и 2.1) являются функционалами плотности вероятности распределения заряда при флуктуации соответствующей симметрии ПП. При аналитической записи  $\Delta\rho$  следует учесть тот факт, что точка  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \delta\mathbf{k}$  не выделена по симметрии, и, следовательно, для того чтобы плотность вероятности распределения заряда была действительной функцией, необходимо учесть не только  $\eta_n^i(\mathbf{k})$ , но и  $\eta_n^i(-\mathbf{k})$ . Если  $\eta_n^i(\mathbf{k}) = \alpha^i(\mathbf{k}) + i\beta^i(\mathbf{k})$ , то

$$\Delta\rho(\mathbf{k}) = \sum_l [\alpha^l(\mathbf{k})\Psi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \cos k\mathbf{r} + \beta^l(\mathbf{k})\varphi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sin k\mathbf{r}]. \quad (5.137)$$

Следовательно,  $a_n^{(i)}(\mathbf{k}) - a_{n_0}(\mathbf{k}_0) = \Delta a_{n_0}^{(i)}$  для любого  $i$  — это функция  $\alpha^i(\mathbf{k})$ ,  $\beta^i(\mathbf{k})$ ,  $\mathbf{k}_0$  и  $\delta\mathbf{k}$ , которая при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  обращается в нуль. При малых  $|\delta\mathbf{k}|$  можно написать разложение

$$\Delta a_{n_0}^m = \sum_i A_i \delta k^i + \sum_{i,j} [B_{ij}^{(1)} \alpha^i \delta k^j + B_{ij}^{(2)} \beta^i \delta k^j] + \sum_{i,j,l} [C_{ijl}^{(1)} \alpha^i \alpha^j \delta k^l +$$

$$\begin{aligned}
& + C_{ijl}^{(2)} \alpha^i \beta^j \delta k^l + C_{ijl}^{(3)} \beta^i \beta^j \delta k^l] + \sum_{i,j,l,r} [D_{ijln}^{(1)} \alpha^i \alpha^j \alpha^l \delta k^r + \\
& + D_{ijlr}^{(2)} \alpha^i \alpha^j \beta^l \delta k^r + D_{ijlr}^{(3)} \alpha^i \beta^j \beta^l \delta k^r + D_{ijln} \beta^i \beta^j \beta^l \delta k^r] + \dots
\end{aligned} \tag{5.138}$$

В написанном разложении (5.138) учтено, что интерес представляют запреты на существование линейных по  $\delta k$  членов в разложении  $\Delta a_{n_0}^i$ , и, кроме этого, предполагаются малыми  $\alpha^i$  и  $\beta^j$ . Последнее предположение несущественно, так как ряд (5.138) можно продолжить. Выясним условия на коэффициенты ряда (5.138), которые следуют из собственной симметрии  $\Delta p$ . Так, запись  $\Delta p$  (5.137) не изменится при следующей замене  $(\alpha^i, \beta^l, k) \rightarrow (\alpha^i, -\beta^l, -k)$ . Кроме этого,  $\Delta p$  должно оставаться инвариантным при сдвиге начала отсчета на любую трансляцию решетки. Учитывая инвариантность  $\phi(k, r)$  и  $\varphi(k, r)$  относительно таких трансляций и малость  $\delta k$ , получим, что разложение (5.138) не должно измениться при замене в разложении (5.137)  $\cos kr$  и  $\sin kr$  на  $\cos(kr + v)$  и  $\sin(kr + v)$ . Следовательно, разложение (5.138) должно быть инвариантно относительно преобразования  $g(v)$ :

$$g(v) \begin{pmatrix} \alpha^l \\ \beta^l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^l \cos v + \beta^l \sin v \\ -\alpha^l \sin v + \beta^l \cos v \end{pmatrix} \tag{5.139}$$

при произвольном  $v$ . Вообще говоря, для получения  $v$  необходимо выбирать только те переносы  $R$  из группы трансляций высокосимметричной фазы, для которых  $Rk_0 = 2\pi m$ , где  $m = 1, 2, 3, \dots$ , однако предположение о малой величине  $\delta k$  оправдывает (5.139). Первое условие приводит к

$$A = B^{(1)} = C^{(1)} = C^{(3)} = D^{(1)} = D^{(3)} = 0. \tag{5.140}$$

Для краткости в (5.140) опущены очевидные индексы у коэффициентов. Второе условие внутренней симметрии  $\Delta p$  приводит к

$$B^{(2)} = D^{(2)} = D^{(4)} = 0 \tag{5.141}$$

$$\text{и } C_{ijl}^{(2)} = -C_{jil}^{(2)}. \tag{5.142}$$

Таким образом, только из учета внутренней симметрии  $\Delta p$  получаем, что в симметричных точках

$$\Delta a_{n_0}^{(i)} = \lambda_{ijl} (\alpha^i \beta^j - \alpha^j \beta^i) k_l. \tag{5.143}$$

Однако есть еще одно условие: функция  $\Delta a_{n_0}^{(i)}$  должна соответствовать симметрии группы волнового вектора  $k_0$   $G_{k_0}$  (условие внешней симметрии). Заметим, что  $\alpha^i$  и  $\beta^j$  образуют базис для одного физически неприводимого представления  $\tau$  группы  $G_{k_0}$ . Из этого факта немедленно следует результат Е. Лифшица: если антисимметричный квадрат  $\tau$  не содержит векторного представления  $G_{k_0}$ , то линейных членов в разложении  $\Delta a_{n_0}^{(i)}$  в принятом в (5.138) приближении нет. Но если представление  $\tau$  вырожденное и антисимметричный квадрат  $\{\tau^2\}$  содержит векторное представление  $G_{k_0}$ , то  $\Delta a_{n_0}^{(i)} (\delta k)$  — линейная по определенным направлениям

в  $\mathbf{k}$ -пространстве функция  $\delta\mathbf{k}$ . Следовательно, для некоторых много компонентных параметров порядка, даже в симметричных точках зоны Бриллюэна, обобщенные модули упругости не могут иметь минимум. В точке обратного пространства общего положения, не обладающей никакой симметрией, ПП всегда как минимум двухкомпонентный, и в неравновесном потенциале, взятом в виде полинома  $\alpha^i$ ,  $\beta^j$  и  $\mathbf{k}^l$ , должен присутствовать член вида  $(\alpha_{\mathbf{k}}\beta_{-\mathbf{k}} - \alpha_{-\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}})k_j$ . Поэтому в точке общего положения неравновесный потенциал может иметь только случайный минимум. Следовательно, переход второго рода в короткопериодическую структуру может происходить только с теми ПП, для которых  $\lambda_{ijl}=0$ . Если же  $\lambda_{ijl}\neq0$ , то раньше, чем изменит знак обобщенный модуль упругости для  $\eta_{n_0}(\mathbf{k}_0)$ , изменит знак обобщенный модуль упругости для  $\eta_{n_0}^i(\mathbf{k}_1)$ , где  $\mathbf{k}_1=\mathbf{k}_0+\delta\mathbf{k}$  — точка, в которой  $a_{n_0}^{(i)}(\mathbf{k})$  достигает случайного минимума. Это значение  $\mathbf{k}_1$  — «случайное» в том смысле, что должно сильно зависеть от внешних условий, в частности может меняться в упорядоченной фазе, и в припятом рассмотрении  $\mathbf{k}_1$  никак не связан с геометрическими характеристиками высокосимметричной фазы.

Конечно, из физических соображений следуют определенные ограничения на возможное положение  $\mathbf{k}_1$  за счет взаимодействий, не учтенных в рассмотренных моделях. Так, появление любого ПП с необходимостью приводит к искажению остальной структуры, которое происходит за счет пелинейных взаимодействий обобщенных координат кристалла с ПП. Это вынужденное искажение требует определенных затрат энергии, и, следовательно, высокосимметричная фаза кристалла при включении взаимодействия между ПП и другими обобщенными координатами более устойчива, чем если такие взаимодействия отсутствуют. Число обобщенных координат кристалла, описывающих вынужденное искажение, сильно зависит от вектора  $\mathbf{k}$ , характеризующего ПП. Если  $a^i(\mathbf{k})$  в высокосимметричной фазе имеет минимум, соответствующий сильному понижению трапециональной симметрии, то при переходе с соответствующим  $\mathbf{k}_1$  это число велико. Следовательно, такое изменение симметрии становится энергетически невыгодным при увеличении  $|\eta_i^2|$ , так как при этом необходимо увеличиваются и вынужденные искажения. Таким образом, период низкосимметричной структуры, обвязанной «случайному» минимуму обобщенного модуля упругости, должен определяться и пелинейными взаимодействиями между разными обобщенными координатами кристалла, в частности по мере увеличения ПП становятся выгодными короткопериодические структуры. Строгой количественной теории фазовых переходов в фазы, определяемые случайными минимумами  $a_n(\mathbf{k})$ , пока нет. В литературе есть большое число интересных работ, в которых изучают свойства несоразмерных фаз в рамках теории с неравновесным потенциалом Лапдау [108—112], учитывающим взаимодействия между обобщенными координатами с близкими значениями  $\delta\mathbf{k}$ . Есть и попытки феноменологически

описать появление случайных минимумов в обобщенных модулях упругости за счет закономерности второй квадратичной формы в разложении  $a_{n_0}(\mathbf{k})$ . Однако все теории длиннопериодических структур, основанные на рассмотрении одной обобщенной координаты, имеют общий недостаток: трудно указать пределы применимости этих теорий. Эти пределы применимости обусловлены предположением об остроте минимума функции  $a_n(\mathbf{k})$ .

Для примера рассмотрим неравновесный потенциал как функцию одного двухкомпонентного ПП, для которого нарушается условие Лифшица: антисимметричный квадрат представления  $G$ , базисом для которого являются компоненты ПП, содержит представление, по которому преобразуется  $z$ -компоненту вектора. Если теория, основанная на неравновесном потенциале, верна, то в этом случае переход второго рода происходит в длиннопериодическую фазу со случайным периодом, а затем в силу описанных физических соображений, которые необходимо отразить при выборе значений физико-химических параметров теории, возникнет короткопериодическая фаза, описываемая  $\{\eta_1^0, \eta_2^0\}$ . Учтем возможность неоднородных состояний кристалла, таких, что размер неоднородности позволяет рассматривать однородные участки как макроскопические. В этом случае выше температуры перехода второго рода неравновесный потенциал можно записать в виде

$$\Phi = \int dV \{a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + g[(\nabla \eta_1)^2 + (\nabla \eta_2)^2] + \lambda \left( \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial z} - \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \eta_1 \right) \}. \quad (5.144)$$

Здесь константа  $g$  прията для простоты изотропной, она учитывает энергию, связанную с неоднородностью образца,  $\lambda$  вводит взаимодействие Лифшица. Подчеркнем, что координатная зависимость  $\eta_i$  и плотности неравновесного потенциала связана с макроскопическими неоднородностями. Переидем к новым переменным

$$\eta_i^{(r)} = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{i\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \eta_{i\mathbf{k}} = \alpha_{\mathbf{k}} + i\beta_{\mathbf{k}} = \eta_{i\mathbf{k}}^*, \quad (5.145)$$

$$\eta_{2\mathbf{k}} = \gamma_{\mathbf{k}} + i\delta_{\mathbf{k}} = \eta_{2\mathbf{k}}^*.$$

В соответствии с предположением о макроскопической неоднородности суммирование в (5.145) идет только по малым  $\mathbf{k}$ . Подставляя (5.145) в (5.144), получим

$$\Phi = V \sum_{\mathbf{k}} \{(a_1 + g\mathbf{k}^2)[\alpha_{\mathbf{k}}^2 + \beta_{\mathbf{k}}^2 + \gamma_{\mathbf{k}}^2 + \delta_{\mathbf{k}}^2] - 2k_z \lambda [\beta_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} - \alpha_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}}]\}. \quad (5.146)$$

Если считать, что рассмотренные неоднородности возникли за счет термодинамических флуктуаций, то среднее значение фурье-компоненты величины ПП равно

$$\langle \eta_{1\mathbf{k}} \eta_{1-\mathbf{k}} + \eta_{2\mathbf{k}} \eta_{2-\mathbf{k}} \rangle = \frac{(a_1 + g\mathbf{k}^2)}{2V_{\beta}[(a_1 + g\mathbf{k}^2)^2 - 4k_z^2]}. \quad (5.147)$$

Следовательно, корреляция флуктуаций величины ПП определяется корреляционной функцией

$$G_{\eta\eta}(r) = \frac{\cos \frac{\lambda}{g} z \cdot \exp(-r/g\sqrt{a_1 g - \lambda^2})}{\beta g \cdot 4\pi r}. \quad (5.148)$$

Из (5.147) и (5.148) видно, что по модели (5.144) в соответствии с высказанными выше физическими соображениями переход происходит не при  $a_1=0$ , а при  $a_1-\lambda^2/g=0$ , т. е. если  $a_1=a_1^0 \times \times (T-T_c)$ , то температура потери устойчивости  $T'_c = T_c + (\lambda^2/a_1^0 g)$  несколько выше  $T_c$ , причем период новой фазы определяется не только  $k_0$ , но и  $|k'_z| = \lambda/g (\ll b_i)$ . Радиус корреляции  $r_c = g(a_1 g - \lambda^2)^{-1/2}$  растет по мере приближения к  $T'_c$ , и в окрестности  $T'_c$  влияние других степеней свободы нельзя свести просто к перенормировке коэффициентов теории с одним ПП. Величину этой окрестности можно оценить, предполагая, что феноменологические параметры теории, описывающие нелинейные взаимодействия, слабо зависят от  $k'$ . Это возможно, так как в точке перехода второго рода они не обязательно малы. Потребуем, чтобы термодинамическая флуктуация величины ПП не превосходила величину равновесного значения  $\eta^2$  в низкосимметричной фазе на таком же удалении от точки  $T'_c$ , на котором вычисляется термодинамическая флуктуация. Для переходов второго рода это вполне корректная оценка, так как в низкосимметричной фазе для флуктуационной добавки к равновесной части потенциала Ландау тоже следует принять (5.144), только  $a'_1=2a_1$  [53]. Величина ПП для переходов второго рода в первом приближении определяется из (2.8) как

$$\eta_1^2 + \eta_2^2 = \frac{-a'_1}{2(a_2 + b_1 \cos 4\varphi)} \approx -\frac{a'_1}{2a_2}. \quad (5.149)$$

Величина среднего квадрата флуктуации  $(\eta_1^2 + \eta_2^2)$  в объеме порядка  $r_c^3$

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle = \frac{T'_c \chi(T'_c)}{r_c^3} \ll \frac{a'_1}{2a_2}. \quad (5.150)$$

Это условие выполняется, только если

$$T > T_{g_1} = \frac{8(T'_c)^2 a_2^2}{g^3 a_1^0} + T'_c. \quad (5.151)$$

Неравенство (5.151) — это известное условие Гинзбурга на область применимости теории Ландау переходов второго рода. Аналогичное условие применимости теории есть и в однородной упорядоченной фазе:

$$T < T_{g_2} = \frac{8T_c a_2^2}{g^3 a_1^0} + T_c. \quad (5.152)$$

Из (5.151) и (5.152) видно, что область условий на термостате, в которой применимость теории, основанной на рассмотрении нерав-

новесного потенциала для одной обобщенной координаты кристалла, вызывает сомнение, расширяется на  $\lambda^2/ga_0^4$ . Из вывода ясно, что это общая черта всех теорий длиннопериодических структур, в основе которых лежат предположения о форме зависимости  $a_1(k)$  вблизи  $k_0$ . Кроме отмеченного факта, следует иметь в виду, что и область сильных флуктуаций, и область существования длиннопериодических структур, основой для которых послужили градиентные взаимодействия типа (5.144), могут полностью отсутствовать, если переход между фазами первого рода. Для этого достаточно, чтобы линия переходов первого рода лежала выше  $T_{\text{cr}}$ . Так, для однокомпонентного ПП, если принять

$$\Phi = \int dV \{ a_1 \eta^2 - |a_2| \eta^4 + a_3 \eta^6 + g (\nabla \eta)^2 \}, \quad (5.153)$$

то область сильных флуктуаций полностью отсутствует, если

$$|a_2|^3 \gg \frac{T_c^2 a_3}{g^3}. \quad (5.154)$$

Для проведения более точных оценок необходимо выйти за принятые рамки статической теории и рассмотреть динамику флуктуаций ПП и спектр возбуждений кристалла при наличии взаимодействия Лифшица. Поэтому ограничимся только перечислением тех свойств длиннопериодических структур, обусловленных случайными минимумами  $a_1(k)$ , которые, видимо, останутся в любой точной теории в пределах ее применимости.

1. Возникающая длиннопериодическая фаза не может быть представлена как две существующие структуры, короткопериодическая и длиннопериодическая. Например, в длиннопериодической фазе должны отсутствовать рефлексы короткопериодической упорядоченной структуры; если короткопериодическая фаза, соответствующая  $k_0$ , обладает поляризацией, то она в среднем равна нулю в длиннопериодической структуре, и т. д.

2. Переход из высокосимметричной фазы в длиннопериодическую второго рода.

3. Период фазы должен сильно зависеть от температуры.

4. Длиннопериодическая структура расположена вблизи границы устойчивости высокосимметричной фазы, в ней малы искажения структуры, и, следовательно, например, нелинейная восприимчивость к внешним воздействиям мало отличается от своего значения в высокосимметричной фазе.

Подчеркнем, что перечисленные свойства должны следовать из теории переходов в фазы, определяемые минимумами обобщенных модулей упругости. Однако длиннопериодические структуры часто наблюдаются между высоко- и низкосимметричной фазами и в тех случаях, когда ПП, описывающий короткопериодическую низкосимметричную фазу, удовлетворяет условию Лифшица, т. е. взаимодействие Лифшица запрещено симметрией. Например, в сплавах  $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$  происходит упорядочение, описываемое трехкомпонентным ПП. Представление, по которому преобразуется

этот ПП, удовлетворяет условию Лифшица (см. разд. 2.4), но тем не менее между высоко- и низкосимметричными фазами CuAu экспериментально наблюдается фаза с периодом, равным 10 периодам высокосимметричной фазы. В CuAu<sub>3</sub> в зависимости от концентрации период промежуточной длиннопериодической структуры колеблется от 16 до 18 периодов высокосимметричной фазы и не зависит от температуры. Переход в длиннопериодическую фазу CuAu всегда первого рода.

Поскольку низкосимметричные фазы с длинным периодом в последнее время активно изучаются экспериментально, имеет смысл рассмотреть и другой возможный механизм образования таких фаз, отличающийся от моделей, в которых учитывается инвариант Лифшица.

Одним из интересных механизмов стабилизации длинного периода являются возможные нелинейные взаимодействия между длинно- и короткопериодическими искажениями высокосимметричной фазы. На этот механизм образования длиннопериодических структур впервые обратил внимание Диммок [113].

**5.5.2. Фазы Диммока.** Рассмотрим типичный пример кристаллов, у которых сверхструктура низкосимметричных фаз описывается векторами  $\mathbf{k}$ , не выделенными по симметрии в зоне Бриллюэна высокосимметричной фазы, но вместе с тем период этих низкосимметричных фаз стабилен в широком температурном интервале.

В пиобате серебра (AgNbO<sub>3</sub>), кубическом выше 550 °C, происходит переход в тетрагональную фазу, а затем при 350 °C симметрия кристалла понижается до ромбической (фаза *PII* [114]). Если обозначить элементарные трансляции высокосимметричной фазы кристалла (группа симметрии  $O_h^1$ ,  $z=1$ )  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , то элементарные трансляции в фазе *PII*

$$\mathbf{d}_1 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{d}_2 = \frac{1}{4}\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{d}_3 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3. \quad (5.150)$$

В фазе с такой сверхструктурой AgNbO<sub>3</sub> существует вплоть до температуры жидкого азота. Такая же по симметрии ромбическая фаза образуется в NaNbO<sub>3</sub> [14]. Сверхструктура типа (5.139) существует ниже 200 °C в LaCrO<sub>3</sub> [114].

Разложим равновесное изменение плотности вероятности распределения заряда в фазе *PII*, которое описывает понижение симметрии при переходе из кубической фазы в орторомбическую, по неприводимым представлениям группы симметрии самой высокосимметричной фазы перовскита (по волнам плотности вероятности). Соотношение между элементарными трансляциями высоко- и низкосимметричных фаз указывает, что в таком разложении непременно будут присутствовать волны вероятности, характеризуемые векторами  $\mathbf{k}_{1,2} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) \pm \frac{1}{4}\mathbf{b}_2$  и  $\mathbf{k}_{3,4} = \pm \frac{1}{4}\mathbf{b}_2$ .

Естественно, что в  $\Delta\rho$  входят и волны плотности вероятности, характеризуемые векторами, имеющими выделенное по симметрии положение в обратной решетке  $O_h^1$ :  $\mathbf{k} = 0$ ,  $\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 \pm \mathbf{b}_3)$ ,  $\frac{1}{2}\mathbf{b}_2$ . Взаимодействие ПП с такими «вынужденными» в низкосимметричной

фазе искажениями структуры и должно, по идеи Диммока, стабилизировать длиннопериодическую фазу.

Определим вид этих взаимодействий. Соответствующие члены неравновесного потенциала должны оставаться инвариантными относительно любых трансляций высокосимметричной фазы кристалла. Следовательно, во всех вариантах теории они непременно четной степени по компонентам длиннопериодического ПП, т. е. будут иметь вид  $\eta_i \eta_k \xi_l$ ;  $\eta_i \eta_k \xi_j \xi_l$ ;  $\eta_i \eta_k \xi_j \xi_l \xi_m$  и т. д. Здесь  $\eta_i$  — одна из компонент длиннопериодического, а  $\xi_l$  — короткопериодического ПП.

Заметим, что понятие «длиннопериодический» в приведенных примерах первосkitов несколько условно: просто вектор  $\mathbf{k}$ , описывающий трансляционные свойства ПП, не выделен по симметрии, иначе говоря, ПП не удовлетворяет условию Лифшица.

В разложении равновесной плотности вероятности распределения зарядов  $\Delta \rho$  наряду с  $\mathbf{k}_{\eta}$  будет присутствовать волна, характеризуемая вектором —  $\mathbf{k}_{\xi}$ . Такой обязательный набор воли зарядовой плотности приводит к тому, что непременно будет присутствовать и  $\xi_l^n$  ( $n=0$ ) и вообще в потенциале члены, описывающие нелинейные взаимодействия короткопериодических параметров порядка (ПП) с длиннопериодическими, непременно будут четной степени по компонентам последнего, т. е. будут иметь вид  $\eta_i \eta_j \xi_l^n$ , где  $n=1, 2, 3, \dots$  (здесь  $\eta_i$  — компоненты длиннопериодического ПП,  $\xi_l$  — короткопериодического).

Рассмотрим, как могут стабилизировать структуру длиннопериодической фазы взаимодействия указанного вида. Вычисления проведем на модельном потенциале в рамках теории Ландау, с помощью которого при слабых нелинейных взаимодействиях можно описать только переход 2-го рода в короткопериодическую структуру или переход 2-го рода в несоразмерную фазу Лифшица.

Для простоты предположим, что короткопериодическая структура описывается однокомпонентным ПП (однокомпонентные ПП всегда удовлетворяют условию Лифшица)

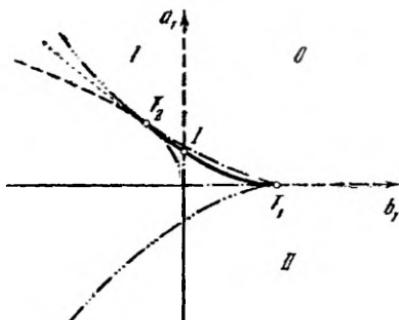
$$F = a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + a_2(\eta_1^4 + \eta_2^4) + a_3(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \lambda(\eta_1 \eta_2 - \eta_1 \eta_2) + g_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + l_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + g_2 \xi^2 + \gamma_1 \eta_1 \eta_2 \xi. \quad (5.156)$$

Точка над компонентой ПП обозначает производную по координате. Таким потенциалом можно ограничиться, если предположить, что  $g_1$  и  $g_2$  положительны. Все ветвления решений уравнений состояния, связанные с инвариантом Лифшица, возникают в модели (5.156) в области ширины порядка  $\lambda^2/g$  вблизи линии переходов второго рода.

Если экспериментальный термодинамический путь проходит по области  $a_1 > \lambda^2/4g_1$ ;  $b_1 > 0$  и вне области

$$-k^2 \frac{\lambda^2}{g_1} - \gamma_1^2 \left( -\frac{b_1}{2b_2} \right)^{1/2} > a_1 > \frac{\lambda^2}{4g_1} - \gamma_1^2 \left( -\frac{b_1}{2b_2} \right)^{1/2} \quad (b_1 < 0),$$

Рис. 65. Область длиннопериодической структуры II



где  $k \approx 1$  различное по разным оценкам, то влиянием пространственных производных на состояние монодоменного образца можно пренебречь.

Поскольку нас будет интересовать не узкая область  $\sim \lambda^2/a_1^0 g_1$  вблизи линии перехода второго рода, то в дальнейших вычислениях будем полагать  $\lambda = g_1 = g_2 = 0$ .

Анизотропное слагаемое в потенциале (5.156), вводимое  $a_2$ , специфично для ПП, описывающих самые короткие из длиннопериодических структур с учетом периода (если ПП двухкомпонентный). Для остальных двухкомпонентных ПП во всех полученных ниже формулах следует положить  $a_2 = 0$ . Однако, если длиннопериодическая структура описывается более сложным ПП, чем двухкомпонентный, соответствующие анизотропные слагаемые почти всегда присутствуют. Следовательно, (5.156) можно рассматривать как некоторый эффективный потенциал, описывающий и эти случаи.

Модель (5.156) приводит к возможности описания перехода из высокосимметричной фазы 0)  $\eta_1 = \eta_2 = \xi = 0$  в три низкосимметричные:

- I)  $\eta_1 = \eta_2 = 0; \xi \neq 0$ , II)  $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = \xi = 0$ ,  
III)  $\eta_1^2 = \eta_2^2 \neq 0, \xi \neq 0$ .

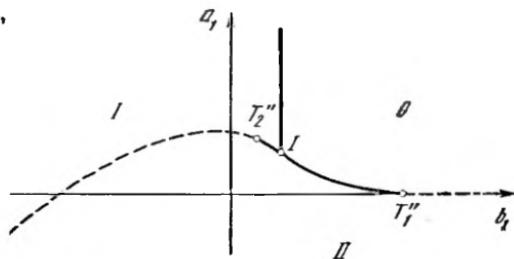
Интересующая нас длиннопериодическая фаза Диммока — это фаза III. Уравнения состояния, соответствующие этой фазе, имеют вид

$$2^4 A_2 b_2 \xi^3 + (2^3 A_2 b_1 - \gamma_1^2) \xi - 2 a_1 \gamma_1 = 0, \\ 2^8 A_2^3 b_2 \eta^6 + 3 \cdot 2^7 a_1 A_2^2 b_2 \eta^4 + (3 \cdot 2^6 a_1^2 A_2 b_2 + 2^8 A_2 b_1 \gamma_1^2 - \gamma_1^4) \eta^2 + \\ + \eta^2 a_1 (b_1 \gamma_1^2 + 8 a_1^2 b_2) = 0, \quad (5.157)$$

здесь  $A_2 = a_2 + 2a_3$ .

Поскольку эти уравнения кубические, то возникает вопрос [7]: сколько разных фаз с симметрией III описывает модель (5.156) и возможны ли между этими фазами изоструктурные переходы?. Сравнивая (5.157) с соответствующими уравнениями состояния (5.122), получаем ответ: модель (5.156) может описы-

Рис. 66. Фазовая диаграмма, соответствующая потенциальному (5.162)



вать только одну фазу с симметрией III. Проведя вычисления, полностью аналогичные описанным в предыдущих разделах этой главы, получим фазовую диаграмму в пространстве феноменологических коэффициентов потенциала (5.156).

Интересная для обсуждения фазовая диаграмма в плоскости  $(a_1, b_1)$  при  $a_2 < 0, a_2 + a_3 > 0$  приведена на рис. 65. Фаза Диммока, как видно из рисунка, граничит с короткопериодической фазой I, разрешенной условием Лифшица (вблизи высокосимметричной фазы), по линии переходов 1-го рода:

$$2^{9/2} (A_2 b_2)^{1/2} a_1 + 2^4 A_2 b_1 = \gamma_1^2, \quad (5.158)$$

которая в трикритической точке

$$T_2 : \left\{ -\frac{\gamma_1^2}{16 A_2}; \quad \frac{\gamma_1^2}{8\sqrt{2} (A_2 b_2)^{1/2}} \right\}$$

переходит в линии переходов 2-го рода

$$b_1 = -\frac{2^3 b_2}{\gamma_1^2} a_1^2. \quad (5.159)$$

Граница между фазами III и высокосимметричной идет по линии  $a_1=0, b_1 > \gamma_1^2/2^3 A_2$  (вдоль нее расположена фаза Лифшица) и по линии

$$2^{11} A_2 b_2^2 a_1^4 + 2^2 b_2 (2^9 A_2^2 b_1^2 + 5 \cdot 2^5 A_2 b_1 \gamma_1^2 - \gamma_1^4) a_1^2 + b_1 (2^3 A_2 b_1 - \gamma_1^2)^3 = 0, \quad (5.160)$$

$$0 \leq b_1 \leq \gamma_1^2/8 A_2.$$

Граница устойчивости фазы III, которая вместе с (5.160) определяет гистерезис при переходе в высокосимметричную фазу, имеет вид

$$a_1^2 = \frac{2^5 A_2^2}{3^3 b_2 \gamma_1^2} \left( \frac{\gamma_1^2}{2^3 A_2} - b_1 \right)^3. \quad (5.161)$$

При добавлении в потенциал (5.156) взаимодействия вида  $\gamma_2 (\gamma_1^2 + \gamma_2^2) \xi^2$  фазовая диаграмма рис. 65 трансформируется в фазовую диаграмму рис. 64. Интересно, кроме того, рассмотреть модель, в которой параметр  $\xi$  — многокомпонентный и не удовлетворяет условию Ландау (но удовлетворяет условию Лифшица). Именно такой ПП описывает упорядочение в сплавах  $\text{Cu}_x \text{Au}_{1-x}$ .

Модельный «эффективный» потенциал с учетом нарушения условия Ландау можно записать при этом в виде

$$\tilde{F} = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + \gamma_1\eta^2\xi + \gamma_2\eta^2\xi^2 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b^3\xi^3. \quad (5.162)$$

Потенциал (5.162) приводит к фазовой диаграмме, изображенной на рис. 66.

**5.5.3. Свойства длиннопериодических фаз, стабилизированных нелинейными взаимодействиями.** При изменении внешних условий, например давления  $p$  и температуры  $T$ , меняются все коэффициенты потенциала Ландау, вообще говоря, нелинейным образом. Однако точность моделей, которые использовались для получения рис. 64—66, позволяет рассматривать только термодинамические пути вида  $a_1 = ab_1 + \delta$ , при которых  $a_1$  и  $b_1$  линейно зависят от  $T$  и  $p$ , а остальные коэффициенты постоянны. Действительно, выбор нелинейного термодинамического пути на фазовой диаграмме формально эквивалентен тому изменению вида фазовой диаграммы, который может возникнуть, если учесть более высокие степени  $\eta$  и  $\xi$  в потенциале.

1. На фазовой диаграмме рис. 66 возможны термодинамические пути, вдоль которых после перехода в короткопериодическую структуру можно попасть переходом второго рода в длиннопериодическую, причем область существования последней вдоль этого пути будет тем меньше, чем большие  $\delta$  и меньше  $a$ . Если учесть, что  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  могут преобразовываться по разным физически не приводимым представлениям группы симметрии I, то такой результат выглядит неожиданным. В частности, он показывает, что возможно последовательное удвоение некоторого периода при нескольких переходах второго рода (ср. с [71]).

Наибольший интерес представляет путь  $a_1 = \text{const}$ . В этом случае вся «мягкость» обобщенного модуля упругости по отношению к флуктуациям координаты  $\eta$ , не удовлетворяющей условию Лифшица, обусловлена нелинейными взаимодействиями с  $\xi$ . На этом пути, как видно из рис. 64, и результат модели (5.156), и утверждение [71] имеют свои ограниченные области применимости и, по сути дела, являются дефектами моделей, на которых проводились рассуждения. Так, результаты [71] верны, если нелинейные взаимодействия отсутствуют. Действительно, сколь угодно малое взаимодействие, вводимое  $\gamma_2$  (взаимодействие такого вида всегда разрешено симметрией), приводит к тому, что между фазой I и фазой III возможен переход второго рода (причем область существования длиннопериодической структуры Лифшица будет подавлена), но только если велики нелинейные взаимодействия, вводимые  $\gamma_1$ . Точнее, термодинамический путь из I в III только тогда пройдет через точку перехода второго рода, когда на этом пути

$$\gamma_1^2(4\sqrt{a_2b_2} + \gamma_2)/[4(2\sqrt{a_2b_2} + \gamma_2)^2] < a_1 < \gamma_1^2/4\gamma_2.$$

Это соотношение показывает, что при учете в потенциале взаимодействия  $\gamma_1 \gamma_2 \xi$  необходимо учитывать и  $\tau_2 \gamma_1^2 \xi^2$  (даже если  $a_2 > 0$ , ср. с [95]).

2. Из рис. 64 можно заключить, что переход из высокосимметричной фазы непосредственно в фазу Диммока протекает как переход первого рода, из фазы Диммока в короткопериодическую — как переход второго рода. Этот результат, как видно из рис. 66, сохраняется и в случае, когда ПП, описывающий низкосимметричную фазу, не удовлетворяет условию Ландау, т. е. в разложении неравновесного термодинамического потенциала содержится инвариант третьей степени.

Эти результаты, полученные на упрощенных моделях, делают разумным заключение, что наблюдаемая длиннопериодическая фаза в упорядочивающихся по типу замещения ГЦК-сплавах типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  есть фаза Диммока. По крайней мере, отмеченные характерные черты этой фазы установлены на сплавах  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , в которых она существует в интервале температур 25 °С.

3. На фазовых диаграммах рис. 64—66 видно, что длиннопериодическая фаза, возникшая в результате нелинейных взаимодействий с короткопериодической, может не только существовать непосредственно вблизи высокосимметричной, но и располагаться между двумя областями существования одной и той же упорядоченной фазы. Переход из короткопериодической фазы в длиннопериодическую (вблизи высокосимметричной) может быть как переходом первого рода, так и переходом второго рода, в то время как второй переход, возникающий при монотонном изменении условий на термостате, в рассмотренной модели второго рода.

4. Разберем вопрос о соотношении между линейной и нелинейной восприимчивостью в фазе Диммока. Пусть для простоты параметр пропорционален поляризации  $P_z$  одноосного кристалла. Если переход в фазу III происходит при  $b_1 > \gamma_1^2/8A_2$  ( $a_1$  меняет знак), то он будет несобственным сегнетоэлектрическим (переход идет через фазу Лифшица) и вблизи него величина  $\xi \sim \eta^2$ . Однако в области фазы III при  $a_1 > 0$ ,  $b_1 < 0$ , где существование длиннопериодической фазы III обеспечивается пелинейным взаимодействием с поляризацией (точнее, с  $\xi$ ), соотношения между  $\eta$  и  $\xi$ , как видно из (5.157), совсем другие:  $\eta \sim \xi$ . Исходя из (5.156), получаем, что восприимчивость в фазе III

$$\epsilon_{zz} = \frac{\partial P_z}{\partial E_z} = \frac{2a_1 + 12(a_2 + a_3)\eta_{\text{III}}^2}{2b_1(2a_1 + 4a_3\eta_{\text{III}}^2) - \gamma_1^2\eta_{\text{III}}^2}.$$

Нелинейная восприимчивость, ответственная за вторую гармонику в модели (5.156),  $\epsilon_{zzz} \sim 1/b_z$ , следовательно, амплитуды второй и первой гармоник равны по величине, если  $b_1 < -\gamma_1^2/7a_2$ .

Напомним, что при  $b_1 < -\gamma_1^2/8A_2$  начинается линия переходов второго рода между фазой I и III. Интересно заметить, что полученный результат соответствует эффекту, наблюдаемому в  $\text{NaNO}_2$  и

$\text{NH}_4\text{BeF}_4$ , где длиннопериодическая структура существует в узком интервале температур, а амплитуда сигнала второй оптической гармоники одного порядка с основным сигналом [18]. Если пытаться описать эксперимент в  $\text{NaNO}_2$  сравнением с результатами, изображенными на рис. 64, то переход происходит вблизи точки  $A(-b_2\gamma_1^2/2\gamma_2^2, \gamma_1^2/8\gamma_2)$ , где  $\epsilon_{zzzz} \xi_0^2 \approx \epsilon_{zz}$ .

## Выводы

Радиальную задачу теории можно решать, последовательно разбив ее на задачу о виде фазовой диаграммы, задачу об аномальных термодинамических характеристиках на линиях перехода и, наконец, задачу о выборе термодинамического пути в пространстве феноменологических параметров и описании эксперимента. Это утверждение гл. 4 можно распространить и на переходы первого рода, в том числе и существенно первого рода. Описание фазовых границ при переходах первого рода—несколько более сложная алгебраическая задача, чем описание фазовых границ при переходах второго рода, однако она в принципе решается вычислением результатов уравнений состояния и условий устойчивости, уравнений состояния и равенства энергий фаз. Аналитическая зависимость между феноменологическими параметрами неравновесного потенциала на границах областей устойчивости фаз и поверхностей равенства их энергий в этом методе оказывается достаточно сложной, но полиномиальной. Последний факт характерен для моделей с полиномиальным потенциалом, и именно он позволяет при решении конкретных задач применять хорошо разработанный аппарат алгебры.

В этой главе, как и при обсуждении микроскопических моделей во введении, приведено несколько методов решения основной задачи, которая заключается в определении аналитического вида поверхностей, ограничивающих фазу в пространстве  $R^n$  феноменологических коэффициентов потенциала. Существенное упрощение всех расчетов достигается применением нескольких перечисленных ниже физически очевидных правил. Полный набор дискриминантных кривых записывается в виде результанта двух уравнений — уравнения состояния и уравнения, которое следует из равенства нулю определителя, составленного из вторых производных неравновесного потенциала по компонентам параметра порядка. Получающаяся таким образом целая рациональная функция коэффициентов может быть всегда представлена в виде простых множителей, которые легко определить, если перейти к сферическим координатам в пространстве представлений  $\epsilon_m$  ( $m$  — размерность параметра порядка). Так, всегда в качестве множителей выделяются дискриминант уравнения, определяющего величину параметра порядка, и условия, определяющие действительность угловых переменных. Если между некоторыми фазами возможны переходы второго рода, то целая рациональ-

ная функция коэффициентов потенциала, формально определяющая равенство энергий фаз, всегда представима в виде двух множителей, один из которых — линия из набора дискриминантных кривых. Так, физические соображения в сочетании с общими теоремами алгебры позволяют сильно упростить решение радиальной задачи и дают возможность аналитически описывать серии последовательно усложняющихся моделей в рамках полиномиальных неравновесных потенциалов.

Серии точно решаемых моделей позволяют, не прибегая к более общей теории, отделить физические результаты от результатов, являющихся следствием модельных упрощений теории. В частности, удается строго доказать, что в природе не может существовать фазовой диаграммы, на которой две линии переходов второго рода сходятся в точке перехода первого рода или пересекаются линия переходов второго рода и линия переходов первого рода. Предложенные методы позволяют получить ответ на ряд вопросов феноменологической теории, для решения которых необходимо рассматривать модели высокой степени по компонентам параметра порядка. В частности, подробно разобраны модели восьмой и десятой степени, необходимые при описании изоструктурных переходов. На примере серии последовательно усложняющихся моделей решен ряд вопросов теории фазовых переходов, описываемых двумя сильно взаимодействующими параметрами порядка и вопросов теории переходов со сменой параметра порядка. Приведены результаты анализа модели переходов, описываемых многокомпонентным параметром порядка. В частности, показано, что гистерезис вдоль линии перехода между низкосимметричными фазами легированной двуокиси ванадия должен сужаться по мере удаления от высокосимметричной фазы. Обсуждается возможность существования длиннопериодических структур за счет нелинейных взаимодействий длиннопериодического и короткопериодического параметров порядка. Содержание этой главы основано на работах [26—28, 115].

Многие вопросы, стоявшие перед феноменологической теорией структурных фазовых переходов, в настоящее время получили полное и окончательное решение. Это прежде всего вопросы угловой задачи теории. Вопросы радиальной задачи теории однородного монодоменного образца тоже в принципе нашли свое решение. Другие вопросы радиальной задачи полностью оставлены позади в стороне, поскольку на современном этапе развития теории их решение едва наметилось. Таковыми являются вопросы теории неоднородного состояния и теории «истинно несоразмерных» фаз,

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л. Д.* Возможное объяснение зависимости восприимчивости от поля при низких температурах. — Собр. тр. М.: Наука, 1969, т. 1, с. 97—104.
2. *Ландау Л. Д.* К теории аномалий теплоемкости. — Там же, с. 123—127.
3. *Ландау Л. Д., Либшиц Е. М.* К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел. — Там же, с. 128—143.
4. *Ландау Л. Д.* К теории фазовых переходов. — Там же, с. 234—261.
5. *Либшиц Е. М.* К теории фазовых переходов второго рода. — ЖЭТФ, 1941, с. 11, с. 255—268.
6. *Либшиц Е. М.* К теории фазовых переходов второго рода. — Там же, с. 269—281.
7. *Либшиц Е. М.* О фазовых переходах в мономолекулярных пленках. — Там же, 1944, т. 14, с. 353—363.
8. *Devonshire A. F.* Theory of Barium Titanat: Part I. — Philos. Mag., 1949, vol. 40, p. 1040—1063.
9. *Гинзбург В. Л.* Теория сегнетоэлектрических явлений. — УФН, 1949, т. 38, с. 490—525.
10. *Гинзбург В. Л.* О диэлектрических свойствах сегнетоэлектриков и типатана бария. — ЖЭТФ, 1945, т. 15, с. 739—749.
11. *Желудев И. С., Шувалов Л. А.* Сегнетоэлектрические фазовые переходы и симметрия кристаллов. — Кристаллография, 1956, т. 1, с. 681—688.
12. *Birman I. L.* Simplified theory of symmetry change in second-order phase transitions application to  $V_3Si$ . — Phys. Rev. Lett., 1966, vol. 17 (24), p. 1216—1219.
13. *Дзялошинский И. Е.* Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков. — ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 1547—1562.
14. *Дзялошинский И. Е.* К вопросу о пьезомагнетизме. — Там же, т. 33, с. 807—808.
15. *Дзялошинский И. Е.* К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках. — Там же, 1959, т. 37, с. 881—882.
16. *Ландау Л. Д., Либшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1957, с. 154—158.
17. *Инденбом В. Л.* К термодинамической теории сегнетоэлектричества. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1960, т. 24, с. 1180—1185.
18. *Инденбом В. Л.* Фазовые переходы без изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла. — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 115—125.
19. *Гуфан Ю. М.* К теории фазовых переходов, характеризуемых многокомпонентным параметром порядка. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 225—230.
20. *Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П., Попов В. П., Чечин Г. М.* О переходах типа упорядочения в сплавах с кубической гранецентрированной плотноупакованной структурой. — Там же, 1979, т. 21, с. 554—561.
21. *Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П., Попов В. П., Чечин Г. М.* Структуры упорядоченных сплавов с гексагональной плотной упаковкой. — ФММ, 1978, т. 46, с. 1133—1142.
22. *Dmitriev V. P., Gufan U. M., Popov V. P., Chechin G. M.* Structure of ordered alloys with hexagonal close packing. — Phys. status solidi (a), 1980, vol. 57, p. 59—66.
23. *Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П.* Термодинамическое описание переходов, индуцированных несколькими параметрами порядка. — Кристаллография, 1980, т. 25, с. 14—20.

24. Гуфан Ю. М., Сахненко В. П. Термодинамическое описание кристаллов при фазовых переходах второго рода вблизи  $N$ -фазных точек. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1428—1438.
25. Гуфан Ю. М., Ларин Е. С. Феноменологическое описание изоструктурных фазовых переходов. — ДАН СССР, 1978, т. 242, с. 1311—1313.
26. Гуфан Е. М., Ларин Е. С. Особые точки на фазовых диаграммах сегнетоэлектриков. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1979, т. 43, с. 1567—1585.
27. Гуфан Ю. М., Ларин Е. С. К теории фазовых диаграмм, описываемых двумя параметрами порядка. — ФТТ, 1980, т. 22, с. 463—471.
28. Гуфан Ю. М., Торгашев В. И. К феноменологической теории смены многокомпонентных параметров порядка. — Там же, с. 1629—1637.
29. Гуфан Ю. М. О вынужденном сегнетомагнетизме в магнитоупорядоченных пьезоэлектриках. — Письма в ЖЭТФ, 1968, т. 8, с. 271—273.
30. Janovec V., Dvorak V., Petzelt J. Symmetry classification and properties of eqvi-translation structural phase transitions. — Czech. J. Phys., 1975, vol. B25, p. 1362—1395.
31. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975.
32. Баръяхтар В. Г., Яблонский Д. А. Обмешное приближение в теории магнитоупорядоченных кристаллов. Донецк: Дон. ФТИ, 1979, с. 31.
33. Гуфан Ю. М., Прохоров А. С., Рудашевский Е. Г. Замкнутое описание намагниченности и резонансных частот антиферромагнетиков в магнитном поле.  $\text{NiF}_2$ . — ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 2396—2409.
34. Гуфан Ю. М., Ларин Е. С. Дисперсия диэлектрической проницаемости в собственных сегнетоэлектриках с кубической прафазой вблизи  $N$ -фазной точки. — ФТТ, 1978, т. 20, с. 1725—1729.
35. Гуфан Ю. М., Садков А. И. Определение статических и динамических характеристик кристалла вблизи перехода второго рода типа смятия.  $\text{KMnF}_3$ . — Там же, т. 21, с. 3066—3071.
36. Гиршфельдер Дж., Кертес Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 166.
37. Цель Сюзан. Физическая механика. М.: Мир, 1965, с. 255—265.
38. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 488.
39. Андерсон О. О соотношении между упругими свойствами монокристаллов и поликристаллических образцов. — В кн.: Физическая акустика/Под ред. У. Мезона. М.: Мир, 1968, т. 3Б, с. 61—121.
40. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
41. Фесенко Е. Г. Семейство первовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972.
42. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигантов. М.: Мир, 1964.
43. Кугель К. И., Хомский Д. И. Суперобменное упорядочение вырожденных орбиталей и магнитные структуры. — Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 629—634.
44. Бреэг У., Кларингбул Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967.
45. Гуфан Ю. М., Рабкин Л. М., Чубич А. А. Сравнительный теоретико-групповой анализ фазовых переходов в  $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$  и  $\text{NaNO}_2$ . — ФТТ, 1979, т. 21, с. 862—867.
46. Парментер Р. Г. Свойства симметрии энергетических зон кристаллов со структурой цинковой обманки. В кн.: Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. М.: Наука, 1970, с. 360—378.
47. Дмитриев В. П. О гипотетической прафазе тригидроселенитов щелочных металлов. — Изв. Сев.-Кавк. НЦ ВШ. Естеств. науки, 1979, № 2, с. 44—46.
48. Дмитриев В. П., Рабкин Л. М., Шувалов Л. А. Гипотетическая вырожденная структура и спектры комбинационного рассеяния низких частот тригидроселенита натрия. — ФТТ, 1980, т. 22, с. 1114—1119.
49. Боголюбов Н. Н. Избр. труды. Киев: Наук. думка, 1971, т. 3, с. 174—211.
50. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.

51. Браут Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967.
52. Уленбек Дж., Форд Дж. Некоторые по статистической механике. М.: Мир, 1965, с. 307.
53. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1, с. 436—482.
54. Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике. М.: Физматгиз, 1958.
55. Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. М.: Наука, 1970.
56. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963, с. 394—429.
57. Кричевский М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958.
58. Вейль Г. Классические группы, их инварианты и представления. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
59. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968.
60. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
61. Смоленский Г. А., Боков В. А., Икупов В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971.
62. Лариков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М. Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах. Киев: Наук. думка, 1975.
63. Ильин М. П., Сахненко В. П. Теория сегнетоэлектрических фазовых переходов в КСН. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1979, т. 43, с. 1606—1610.
64. Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
65. Ковалев О. В. Полные представления пространственных групп: Препринт 80—34. Харьков: ХФТИ АН УССР, 1980.
66. Goudenough J. B., Hong H. Y. Structures and two-band model of the System  $V_{1-x}Cr_xO_2$ . — Phys. Rev., 1973, vol. B8, p. 1323—1331.
67. Теруков Е. И., Овчинников С. Г., Зюрих А. Ю. и др. Влияние всестороннего давления на фазовый переход металл—диэлектрик в монокристаллах  $V_{1-x}Me^{3+}_xO_2$ . — ФТТ, 1980, т. 22, с. 1374—1378.
68. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972.
69. Tandeloop J. van, Ridder R. de, Amelinckx S. The  $DO_{22}$  intermediate phase in Ni—Mo system. — Phys. status solidi (a), 1975, vol. 27, p. 457—468.
70. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977, т. 1—2.
71. Хачатуровян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
72. Смарт Д., Гринвальд С. Структурные превращения в кристаллах антиферромагнитных соединений при температуре Кюри. — В кн.: Антиферромагнетизм / Под ред. С. В. Вонсовского. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 157—158.
73. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979, с. 182.
74. Kuno Y., Miyahara S. Crystal deformation of cooper and nickel chromite system. — J. Phys. Soc. Jap., 1966, vol. 21, p. 2737.
75. Wold A., Arnott R. J., Wipple E., Goudenough J. B. Crystallographic transitions in several chromium spinel sistem. — J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, p. 1085—1086.
76. Pistorius C. W. F. Crystallography and disorder of the highpressure phases of  $KNO_3$ . — High Temp.-High Pressur, 1972, vol. 4.
77. Винтайкин Е. З., Удовенко В. А., Гочуа Л. Д., Сахно В. М. Структурные превращения в сплавах  $γ$ —Мп. — В кн.: Тез. 8-го Междунар. конгр. кристаллографов. Варшава, август 3—12, 1978, № 13, с. 4—11.
78. Винтайкин Е. З., Литвин Д. С., Удовенко В. А. О некоторых особенностях фазовых превращений в сплавах NiMn. — ФММ, 1972, т. 33, с. 77—85.
79. Иродова А. В., Глазков В. П., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Исследование фазового перехода в  $HfV_2D_4$ . — ФТТ, 1980, т. 22, с. 79—86.

80. International tables of X-ray crystallography. Birmingham: Kynoch press, 1965.
81. Мирон Н. Ф., Щербак В. Н., Быков В. Н., Левдик В. А. Структурные исследования квазибинарного разреза  $Zr_{0.36}Ti_{0.65}H(D)$ . — Кристаллография, 1971, т. 16, с. 324—328.
82. Пайлс Г. Деформации решетки металла, связанные с водородом. — В кн.: Водород в металлах/ Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 69—94.
83. Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П. Кубические сверхструктуры, основанные на объемно-центрированной упаковке атомов. — ФММ, 1982, т. 53, с. 447—454.
84. Гуфан Ю. М., Широков В. Е. Упорядочение водорода в интерметаллидах со структурой фаз Лавеса. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 2481—2490.
85. Гуфан Ю. М., Чечин Г. М. О геометрических ограничениях на выбор прафазы в случае шестикомпонентного параметра порядка. — Кристаллография, 1980, т. 25, с. 453—459.
86. Гуфан Ю. М., Попов В. П. К теории фазовых переходов, описываемых четырехкомпонентным параметром порядка. — Там же, с. 921—929.
87. Кертич Ч., Райнер И. Теория представлений конечных групп и ассоциативных алгебр. — М.: Наука, 1969.
88. Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. М.: Мир, 1978, т. 1.
89. Каргополов М. И., Мерзляков Ю. И. Основы теории групп. М.: Наука, 1977.
90. Спенсер Э. Теория инвариантов. М.: Мир, 1974.
91. Дзялошинский И. Е., Манько В. И. Нелинейные эффекты в антиферромагнетиках. — ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1352—1359.
92. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П. Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981, т. 2, с. 86—89.
93. Гуфан Ю. М., Сахненко В. П. Особенности фазовых переходов, связанных с двух- и трехкомпонентными параметрами порядка. — ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 1909—1918.
94. Грин А., Адкинс Дж. Большие пругие деформации и нелинейная механика сплошной среды. М.: Мир, 1965.
95. Гуфан Ю. М., Сахненко В. П. К теории фазовых переходов в боратидах. — ФТТ, 1972, т. 14, с. 1915—1922.
96. Гуфан Ю. М. К термодинамической теории резонансных частот антиферромагнетиков. — ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 1537—1547.
97. Гуфан Ю. М., Прохоров А. С., Рудашевский Е. Г. О способах описания линейной динамики антиферромагнетиков. — ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 57—60.
98. Курош А. Г. Курс высшей алгебры. М.: Наука, 1971, с. 431.
99. Brews D. R. Symmetry considerations and the vanadium dioxide phase transition. — Phys. Rev., 1970, vol. B1, p. 2557—2568.
100. Fontaine D. de. K-space symmetry rules for order-disorder reactions. — Acta Met., 1975, vol. 23, p. 553—570.
101. Burbaut R. D. A qualitative X-ray diffraction study of the 205 °K and 151 °K phase transition in Praseodium Alluminates. — Acta Crystallogr., 1969, vol. A25, p. 227—228.
102. Harley R. T., Hayes W., Perry A. M., Smith S. R. P. The phase transition of  $PrAlO_3$ . — J. Phys., 1973, vol. C6, p. 2382—2400.
103. Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П., Торгашев В. И. Необходимые кристаллофизические критерии для поиска прафазы. — В кн.: Сетнозэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1979, с. 18—31.
104. Джэури Э. Ипноры и устойчивость динамических систем. М.: Наука, 1979.
105. Bruchner W., Gerlach U., Moldenhayer W. et al. Semiconductor—metal transition in  $V_{1-x}Ga_xO_2$  single crystal. — Phys. status solidi (a), 1978, vol. 38, p. 93—102.
106. Дзялошинский И. Е. К теории геликоидальных структур. — ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1420—1438.

107. *Goshen S., Mukamel D., Strikman S.* Symmetry change at phase transitions according to the Landau Theory. — *Intern. J. Magn.*, 1974, vol. 6, p. 221—223.
108. *Okamura K., Iwasaki H., Ogava S.* Theory of incommensurate phase transitions. — *j. Phys. Soc. Jap.*, 1968, vol. 24, p. 569—573.
109. *Dvorak V.* Incommensurate phase in the Potassium Selenate. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1969, vol. 25, p. 645—652.
110. *Jizumi M., Axe J. D., Shirane D.* Structural phase transformation in  $K_2SeO_4$ . — *Phys. Rev.*, 1977, vol. B15, p. 4392—4411.
111. *Dvorak V., Ishibashi Y.* A model of incommensurate-commensurate phase transition. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1978, vol. 45, p. 775—780.
112. *Per Bak J., von Boehm.* Ising model with solitons, phasons and the devil's staircase. — *Phys. Rev.*, 1980, vol. B21, p. 5297—5309.
113. *Dimmock J. O.* The theory of second order phase transition. — *Phys. Rev.*, 1963, vol. 130, p. 1337—1342.
114. *Александров К. С., Вторин А. Н., Шабанов В. Ф.* Генерация второй оптической гармоники в несоразмерных фазах некоторых сегнетоэлектриков. — Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 153—155.
115. *Губан Ю. М., Торгашев В. И.* К теории длиннопериодических структур: Фазы Диммока. — *ФТТ*, 1981, т. 23, с. 1129—1135.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие автора . . . . .	3
Глава первая	
ВВЕДЕНИЕ. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО РАССМОТРЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ . . . . .	9
1.1. Следствия естественных предположений и эксперимент	9
1.2. Постановка задачи феноменологической теории . . . . .	13
1.3. Эвристическое определение параметра порядка и неравновесного потенциала. Простые модели . . . . .	20
1.4. Соображения симметрии при описании модельных систем	35
1.5. Простейшие трехмерные модели. Иллюстрация применения некоторых методов феноменологической теории к расчетам моделей . . . . .	42
1.6. Общее определение неравновесного потенциала . . . . .	60
Выводы . . . . .	62
Глава вторая	
ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ И ТОЧНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ПО СИММЕТРИИ . . . . .	64
2.1. Феноменологическая теория Ландау . . . . .	64
2.2. Метод геометрического решения угловой задачи . . . . .	79
2.3. Фазовые переходы в легированной двуокиси ванадия . . . . .	90
2.4. Фазовые переходы упорядочения по типу замещения в структурах $A_1$ , $A_2$ , $A_3$ . . . . .	98
2.5. Особенности фазовых переходов, описываемых несколькими параметрами порядка . . . . .	114
2.6. Правила отбора для физической реализации параметра порядка . . . . .	122
2.7. Антиизоструктурные фазы . . . . .	134
2.8. Термодинамическое описание упорядочения водорода в фазах Лавеса . . . . .	140
Выводы . . . . .	153
Глава третья	
УТОЧНЕНИЕ ВИДА УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РЕШЕНИЙ ПО СИММЕТРИИ	155
3.1. Аналитическая формулировка и решение угловой задачи	155
3.2. Фазовые переходы в легированной двуокиси ванадия . . . . .	169
3.3. Базисные инварианты, составленные из компонент параметра порядка при упорядочении по типу замещения в структурах $A_1$ и $A_2$ . . . . .	173

3.4. Симметрия нелинейных взаимодействий между разными параметрами порядка и вынужденное упорядочение . . . . .	176
Выходы . . . . .	181
<b>Глава четвертая</b>	
<b>ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА. ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ И АНОМАЛИЙ ОБОБЩЕННЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ . . . . .</b>	<b>183</b>
4.1. Переходы первого и второго рода . . . . .	183
4.2. Фазовые диаграммы легированной двуокиси ванадия в модели переходов второго рода . . . . .	206
4.3. К теории переходов типа упорядочения . . . . .	211
4.4. Особенности фазовых переходов с двумя слабо взаимодействующими параметрами порядка . . . . .	225
Выходы . . . . .	231
<b>Глава пятая</b>	
<b>МОДЕЛИ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА В ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ . . . . .</b>	<b>232</b>
5.1. Феноменологические модели . . . . .	232
5.2. Модели изоструктурных переходов . . . . .	243
5.3. Модели фазовых переходов, описываемых одним двухкомпонентным параметром порядка . . . . .	267
5.4. Метод эффективного потенциала или подрешеток. Уточнение понятия параметра порядка . . . . .	273
5.5. Длиннопериодические структуры . . . . .	283
Выходы . . . . .	296
<b>ЛИТЕРАТУРА . . . . .</b>	<b>298</b>

