

азмытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК **2**

РИГА 1970

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
Государственный университет им. П.Стучки

РАСТВОРЫ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

выпуск II

Ученые записки, том 139

LUB

Рига 1970

УДК 530.1

Размытые фазовые переходы, вып. 2,
ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970.

В сборник включена часть исследований, выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского Государственного университета им. П. Стучки в 1970 г. Работы главным образом посвящены теоретическому изучению основных закономерностей, размытых фазовых переходов в конденсированных системах, используя термодинамические и статистические методы.

Сборник предназначен для студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области твердого тела, особенно физики диэлектриков и сегнетоэлектриков, а также может быть использован научными работниками этих специальностей.

Табл. - 4, иллюстр. - 12, библиогр. - 101 назв.

Редакционная коллегия:

Б. Н. Ролов, Ю. А. Билде (ответственный редактор),
В. Э. Дркевич.



298-3-71

200023140

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ I

Весьма часто при фазовом переходе (ФП) одной конденсированной фазы в другую имеется некоторый интервал параметров (температуры, давления, концентраций компонентов и т.д.), в котором обе фазы могут сосуществовать. Это, естественно, отражается на аномальном поведении и соответствующих физических величин. По классической теории аномалии должны проявиться при одной строго определенной температуре, а в действительности они часто простираются на конечный интервал изменений различных параметров. В связи с этим в последнее время термин "фазовый переход" часто используется в более общем смысле, чем в классической термодинамике, где условием проявления ФП является разрыв какой-нибудь производной термодинамического потенциала. Теперь под ФП следует подразумевать изменение характера температурной зависимости физической величины, связанное, с определенным изменением структуры [1]. Такие переходы теперь получили общее название размытых фазовых переходов (РФП).

В настоящее время для описания РФП используются различные модельные представления [2-6], однако отсутствует общий подход. В предлагаемой работе проведена попытка дать общие основы термодинамического формализма РФП в конденсированных системах, основываясь на принципах дальнейшего обобщения классического понятия ФП.

В работе [7] показано, что в обобщенной классификации ФП построение термодинамического потенциала $\Phi(T)$ для РФП дает результат

$$\begin{aligned} \Phi(T) &= \phi_1(T) + [\phi_2(T) - \phi_1(T)] \cdot \eta(T) = \\ &= \phi_1(T) + \Delta\Phi(T) \cdot \eta(T) \end{aligned} \quad (I)$$

где Φ_1 и Φ_2 - термодинамические потенциалы при постоянном давлении первой и второй фазы, соответственно, а $\eta(T)$ - функция включения. Простейшее представление этой функции в случае точечных ФП может быть дано через δ -функцию Дирака [7] :

$$\eta(T) = \int_0^T \delta(T-T_0) dT, \quad (2)$$

где T_0 - температура ФП.

В случае РФП функция $\eta(T)$ плавно изменяется от 0 до 1 в некотором интервале температур. Основная задача термодинамического формализма РФП состоит в нахождении этой функции из общих физических соображений. Если функция $\eta(T)$ известна, то можно найти характер поведения различных величин в области РФП. Так, например, для энтропии S , объема V , удельной изобарической теплоемкости C_p и коэффициента термического расширения α получаем

$$S = - \frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_1 + \Delta S \cdot \eta - \Delta \Phi \frac{\partial \eta}{\partial T} = S_1 + \Delta S \cdot \eta, \quad (3)$$

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial p} = V_1 + \Delta V \cdot \eta + \Delta \Phi \frac{\partial \eta}{\partial p} = V_1 + \Delta V \cdot \eta, \quad (4)$$

$$C_p = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = C_{p1} + \Delta C_p \cdot \eta + T \cdot \Delta S \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T}, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} = \alpha_1 + \Delta \alpha \cdot \eta + \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T}. \quad (6)$$

В формулах (3) и (4) учтено, что $\Delta \Phi(T_0) = 0$. Члены в формулах (3), (4), (5) и (6), содержащие функцию η и ее производные, характеризуют аномальную часть соответствующей физической величины при РФП. Следовательно, для аномальных частей получаем

$$S_a = \Delta S \cdot \eta, \quad V_a = \Delta V \cdot \eta, \quad (7)$$

$$C_{pa} = \Delta C_p \cdot \eta + T \cdot \Delta S \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T} \quad (8)$$

$$\alpha_a = \Delta \alpha \cdot \eta + \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T} \quad (9)$$

Из формул (7), (8) и (9) для РФП, получившегося в результате размытия ФП первого рода ($\Delta C_p = \Delta \alpha = 0$), получаем

$$S_a = \frac{\Delta S}{\Delta V} \cdot V_a \quad , \quad C_{pa} = T \cdot V \cdot \frac{\Delta S}{\Delta V} \cdot \alpha_a \quad (10)$$

а в случае размытия ФП второго рода ($\Delta S = \Delta V = 0$) —

$$C_{pa} = \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha} \cdot \alpha_a \quad (11)$$

Формулы (10) и (11) определяют связь между аномальными частями различных величин.

Для нахождения аналитического выражения функции η полезно учесть, что в случае РФП условно можно выделить три температурных интервала: $T < T_I$ (область первой фазы), $T_I < T < T_2$ (область сосуществования обеих фаз) и $T > T_2$ (область второй фазы). Следовательно, термодинамический потенциал можно представить как

$$\Phi(T) = \begin{cases} \Phi_1 & , \quad T < T_I ; \\ \Phi_{12} = \Phi_1 + \eta_{12} (\Phi_2 - \Phi_1) & , \quad T_I < T < T_2 ; \\ \Phi_2 = \Phi_1 + 1 \cdot (\Phi_2 - \Phi_1) & , \quad T > T_2 . \end{cases} \quad (12)$$

Здесь предположено, что Φ_I определена также для температур $T > T_I$, что имеет место, если Φ_I аналитическая функция. Аналогичное описание, разумеется, можно дать, основываясь на функции Φ_2 , тогда

$$\Phi_{12} = \Phi_2 + \eta_{21} (\Phi_1 - \Phi_2) \quad (13)$$

Сравнивая выражения (12) и (13), получаем $\eta_{21} = 1 - \eta_{12}$, и поэтому

$$\Phi_x = \Phi_1 \eta_{12} + \Phi_2 \eta_{21} \quad (14)$$

Последнее выражение показывает, что в области сосуществования обеих фаз имеется вполне определенное соотношение между количествами этих фаз, характеризуемое функциями η_{12} и η_{21} . Каждая из этих функций имеет определенный физический смысл. Так, например, η_{12} равна части первой фазы, перешедшей во вторую фазу. Аналогично определяется η_{21} . Так как функции η_{12} и η_{21} зависимы, то дальше можно обойтись одной, например,

$$\eta(T) = \begin{cases} 0 & , & T < T_{I1}; \\ \eta_{12}(T) & , & T_{I1} < T < T_{I2}; \\ I & , & T > T_{I2}. \end{cases} \quad (15)$$

Разность $T_{I1} - T_{I2}$ определяет интервал РФП. Значения 0 и I определяют асимптотические свойства функции включения $\eta(T)$. Найти следует функцию $\eta_{12}(T)$, однако легче это сделать с функцией $\eta(T)$, учитывая асимптотику. Выражение (15) дает возможность представить термодинамический потенциал РФП в виде (I).

Для функции включения $\eta(T)$ в асимптотике должны выполняться условия

$$\eta(\tau)[1-\eta(\tau)] = 0 \quad , \quad \frac{d\eta}{d\tau} = 0 \quad (16)$$

откуда можно написать дифференциальное уравнение

$$\frac{d\eta}{d\tau} = A(\tau)\eta(1-\eta) \quad (17)$$

для нахождения $\eta(T)$. Функция $A(\tau)$ введена для того, чтобы уравнение (17) имело место не только достаточно далеко от точки ФП, но и в области РФП. Решение уравнения (17) дает

$$\eta(\tau) = \frac{1}{1 + \exp\{-\int A(\tau)d\tau\}} = \frac{1}{1 + \exp B(\tau)} \quad (18)$$

где

$$F(T) = - \int A(T) dT. \quad (19)$$

Асимптотические свойства функции включения могут быть удовлетворены только в том случае, если $F(T) \rightarrow +\infty$ при $T < T_1$ и $F(T) \rightarrow -\infty$ при $T > T_2$. Так как кроме того функция $F(T)$ должна быть непрерывной, то существует такая температура $T = T_0$, при которой $F(T_0) = 0$. Из формулы (18) следует, что $\eta(T_0) = 1/2$, т.е. половина вещества находится в первой фазе, половина - во второй фазе. Поэтому температуру T_0 следует отождествлять с температурой РФП. В окрестности этой температуры функцию $F(T)$ можно разложить в ряд

$$F(T) = (T-T_0)^\beta \sum_{i=0}^{\infty} a_i (T-T_0)^i = (T-T_0)^\beta f(T), \quad (20)$$

где

$$f(T) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i (T-T_0)^i \quad (21)$$

и

$$0 < \beta < 1.$$

Функцию $f(T)$ следует считать медленно меняющейся функцией. В нулевом приближении для выяснения основных свойств функции включения можно полагать $f(T) = a_0 = \text{const}$ ($a_0 < 0$) и тогда

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \exp[a_0 (T-T_0)^\beta]} \quad (22)$$

Характер ФП определяется поведением функции включения. Для этой цели часто используют производную этой функции по температуре. Из формулы (22) получаем

$$\frac{d\eta}{dT} = - \frac{a_0 \beta}{2(T-T_0)^{1-\beta}} \cdot \frac{1}{1 + \exp[a_0 (T-T_0)^\beta]} \quad (23)$$

Выражение (23) определяет скорость изменения функции включения с температурой. Разным значениям величины β в фор-

мулах (22) и (23) соответствуют различные виды ФП, существенно отличающиеся по своим физическим свойствам. Следует различать два случая.

Если $0 < \beta < 1$, тогда в формуле (23) второй множитель можно заменить половиной и поэтому

$$\frac{dn}{dt} \approx - \frac{a_0 \beta}{4(T-T_0)^{1-\beta}} \quad (24)$$

В данном случае скорость изменения функции включения обладает особой точкой при $T = T_0$. Это соответствует точечным ФП, так как скорость изменения функции включения в этой точке равна бесконечности. Однако следует заметить, что точечный характер ФП все-таки другой, чем в классической термодинамике ФП согласно Эренфесту; в нашем случае особенность определяется формулой (24), в то время как в теории Эренфеста имеется дельтаобразная особенность. Как было показано [8], выражение (24) дает логарифмическую особенность для теплоемкости, чего нельзя получить, исходя из теории Эренфеста.

Во втором случае, когда $\beta = 1$, из формулы (22) получаем

$$\eta(T) = \frac{I}{1 + \exp [a_0 (T-T_0)]} \quad (25)$$

и

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{-a_0}{2} \cdot \frac{I}{1 + \operatorname{ch} a_0 (T-T_0)} \quad (26)$$

Функция включения при некоторых значениях величин β и a_0 показана на рис. 1. При $0 < \beta < 1$ касательной в точке перегиба является вертикальная ось. В случае $\beta = 1$ касательная образует определенный угол с вертикальной осью.

Скорость изменения функции включения согласно формуле (26) изображается кривой с конечным максимумом. Это свидетельствует о наличии РФП. Для количественной характеристики размытия ФП можно использовать полуширину кривой (26),

т.е. интервал температуры ΔT^* , отсчитанный от T_0 , в котором $\frac{d\eta}{dT}$ уменьшается вдвое по сравнению с максимальным значением:

$$\frac{d\eta}{dT} (\Delta T^*) = \frac{1}{2}$$

откуда, учитывая формулу (26), получаем

$$\Delta T^* = - \frac{\operatorname{arcsch} 3}{a_0} = - \frac{3,52}{a_0} \quad (27)$$

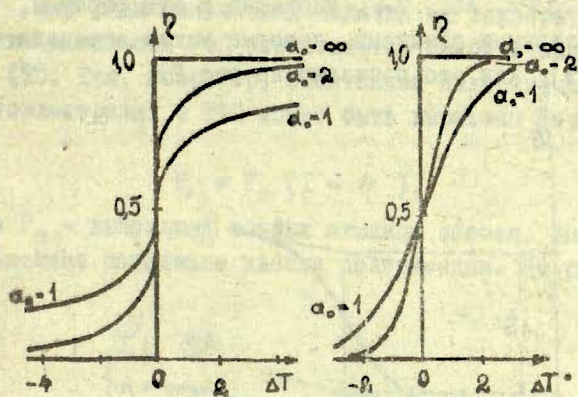


Рис. I.

Интервал температур РФП можно определить как

$$T_1 - T_2 = 2 \cdot \Delta T^* = - \frac{3,52}{a_0} \quad (28)$$

Тогда вместо формул (25) и (26) имеем

$$\eta(T) = \frac{I}{I + \exp\left(-3,52 \frac{T - T_0}{T_1 - T_2}\right)} \quad (29)$$

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{1,76}{T_I - T_2} \cdot \frac{I}{I + \operatorname{ch}\left(3,52 \frac{T - T_0}{T_I - T_2}\right)} \quad (30)$$

Интервалу температур РФП $T_I - T_2$ соответствует изменение функции включения от значения 0,15 (при T_I) до 0,85 (при T_2).

Формулы (25), (26) (29) и (30) являются основными формулами термодинамического формализма РФП. Эти формулы позволяют вычислить аномальные части любых физических величин, используя, например, выражения (7), (8) и (9). Величины ΔS , ΔV , ΔC_p , $\Delta \alpha$, входящие в эти формулы, являются эффективными скачками, которые можно определить графически [9], как это показано на рис.2.

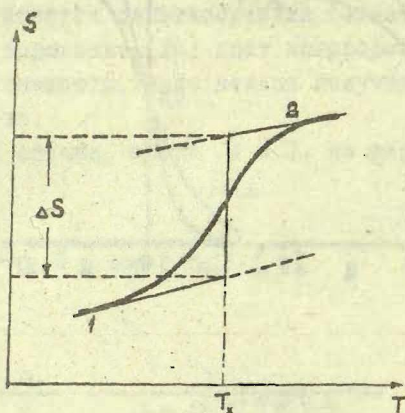


Рис. 2.

Если предположить, что наблюдаемый ФП является результатом размытия ФП первого рода, тогда для аномальной части теплоемкости получаем

$$C_{pa} = T \cdot \Delta S \cdot \frac{d\eta}{dT} = - \frac{a_0 Q}{2} \cdot \frac{1}{I + \operatorname{ch} a_0 (T - T_0)} \quad (31)$$

где $T \Delta S = Q$ - теплота ФП. Выражение (31) успешно было использовано для анализа аномальной части теплоемкости в области размытого сегнетоэлектрического ФП [5, 10-12]. Аналогично для аномальной части термического расширения, используя формулы (9) и (26), имеем выражение

$$\Delta \alpha = - \frac{\Delta V \alpha_0}{V} \cdot \frac{1}{1 + \chi \alpha_0 (T - T_c)} \quad (32)$$

которое также хорошо выполняется для сегнетоэлектриков [12 - 14].

Для ряда физических величин их температурная зависимость в области РФП определяется самой функцией включения $\eta(T)$. Так, например, спонтанная поляризация P_s в сегнетоэлектриках с РФП может быть выражена формулой

$$P_s = P_0 (1 - \eta), \quad (33)$$

где P_0 - дипольный момент единицы объема. Выражение (33) объясняет поведение хвоста поляризации. На рис. 3 показано

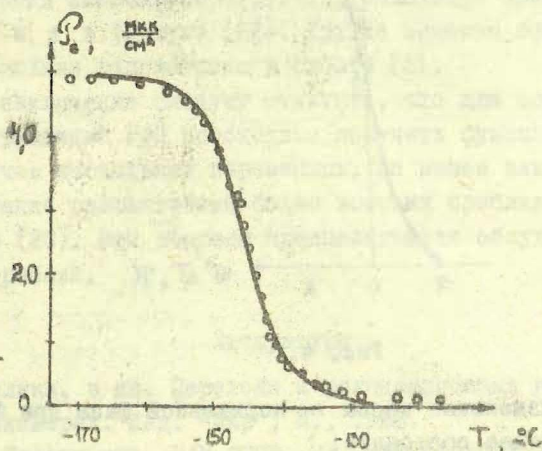


Рис. 3.

поведение P_s согласно выражению (33) для сегнетоэлек-

трида KN_2PO_4 . Как видно, при помощи функции включения (25) получается весьма хорошее соответствие экспериментальным данным работы [15].

В работе [16] было показано, что электрическое сопротивление при переходе свинца в сверхпроводящее состояние существенно меняется в весьма узком, но все же конечном интервале температур. Это можно рассматривать как РФП, где электрическое сопротивление R с учетом формулы (25) можно представить в виде

$$R = R_0 \cdot \eta = \frac{R_0}{1 + \exp(a_0 \Delta T)} \quad (34)$$

Здесь $\Delta T = T - T_0$, a_0 и R_0 - постоянные. Формула (34) дает хорошее согласие с экспериментальными данными работы [16], что показано на рис. 4. Аналогичная формула имеет

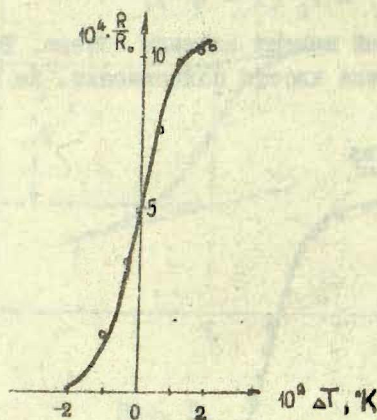


Рис. 4.

место для изменения массы m нормальной фазы при ФП в сверхпроводящее состояние:

$$m = \frac{m_0}{1 + \exp(a_0 \Delta T)} \quad (35)$$

где m и a - постоянные. Эта формула также дает хорошее совпадение с экспериментом [17] (см. табл. I).

Таблица I

Температурная зависимость доли нормальной фазы при ФП в сверхпроводящее состояние, рассчитанная по формуле (35) при значении параметра $a = -100$ и полученная экспериментально [17].

T, °K	2,05	2,08	2,10	2,115	2,120	2,125	2,131	2,145	2,16
m теор.	0,00	0,02	0,11	0,35	0,50	0,60	0,80	0,91	0,98
m Эксп. $\pm 0,02$	0,00	0,04	0,13	0,34	0,50	0,60	0,83	0,92	1,00

Наконец, следует отметить, что функция включения (25) хорошо соответствует кривым, полученным из аномальной части теплоемкости в сегнетоэлектриках [10].

Как было показано, в зависимости от значений величины β все ФП условно можно разбить на точечные и РФП. Это дает возможность классифицировать ФП, используя значения величин a и β в формуле (22). Другие аспекты обобщенной классификации рассмотрены в работе [8].

В заключение следует отметить, что для создания общего формализма РФП необходимо получить функцию включения и в случае нескольких переменных. Не менее важное значение имеет также рассмотрение более высоких приближений в разложении (20). Эти вопросы предполагается обсудить в следующей работе.

Литература

1. А. Малкин, в кн. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Изд. "Мир", М., 1968.
2. В.К. Семенченко, ДАН СССР, 74, 335 (1950).
3. Я.И. Френкель, Собр. избранных трудов, т.3, Изд. АН СССР, М.-Л., 1959.

4. А.Г.Хотченков, сб. Физика для народного хозяйства, 35, II2, Тюмень, 1967.
5. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 649 (1964); 29, 1019 (1965).
6. А.У.Тобельску, J.J.Козак, N.H.Canter, Phys. Rev. 2A, 138, 651 (1965).
7. Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.и техн.наук, 2, 29 (1969).
8. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.и техн.наук, 4, 46 (1969).
9. A.J.Rutgers, S.A.Wouthuysen, Physica, 4, 235 (1937).
10. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер.физ.и техн.наук, I, 40 (1969).
11. Б.Н.Ролов, ФТТ, 10, 3441 (1968).
12. Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, 33, 227 (1969).
13. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер.физ.и техн.наук, 6, 55 (1968).
14. Б.Н.Ролов, ФТТ, 11, 1056 (1969).
15. J.Azoulay, Y.Grinberg, I.Pelah, E.Wiener, J. Phys. Chem. Solids, 29, 843 (1968).
16. W.J. De Haas, J.E. De Boer, G.J.Van den Berg, Physica, 1, 1115 (1934).
17. W.H.Keeson, J.A.Kok, Physica, 1, 503 (1934).

Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ II

В работе [I] было дано общее выражение для функции включения η и проведен анализ ее свойств в нулевом приближении. В случае размытых фазовых переходов (РФП) эта функция имеет вид

$$\eta(T) = \frac{I}{1 + e^{a_0(T-T_0)}} \quad (1)$$

где T_0 - температура перехода, a_0 - постоянная. Для выяснения общих свойств и закономерностей РФП необходимо исследовать дальнейшие члены разложения функции $F(T)$, определяющей функцию включения [I]:

$$\eta(T) = \frac{I}{1 + \exp F(T)} \quad (2)$$

Различным приближениям функции включения, обозначенным через η_n , соответствуют различные приближенные разложения функции $F_n(T)$:

$$\eta_n(T) = \frac{I}{1 + \exp F_n(T)} \quad (3)$$

При $n = 0$ (нулевое приближение) получаем формулу (1).

В первом приближении ($n = 1$) разложение функции $F(T)$ согласно [I] имеет вид

$$F_1(T) = a_0(T-T_0)^2 + a_1(T-T_0)^{2+1}$$

что дает

$$\eta_1(T) = \frac{I}{1 + \exp \{a_0(T-T_0)^2 + a_1(T-T_0)^{2+1}\}} \quad (4)$$

Для температурной скорости изменения функции включения, определяющей теплоемкость, получаем

$$\frac{dn_1}{dT} = -\frac{a_0 \beta}{2(T-T_0)^{2-\beta}} \cdot \frac{1}{1 + \text{ch} F_1(T)} \cdot \left[1 + \frac{a_1}{a_0 \beta} (\beta+1)(T-T_0) \right]. \quad (5)$$

Температура фазового перехода определяется из условия $\eta_1(T_0) = 1/2$, что в данном случае приводит к решению уравнения

$$(T-T_0)^\beta [a_0 + a_1 (T-T_0)] = 0.$$

Корни этого уравнения равны

$$T_{01} = T_0, \quad T_{02} = T_{01} - \frac{a_0}{a_1} = T_0 - \frac{a_0}{a_1}. \quad (6)$$

Как видно, в этом случае существуют две температуры РФП: одна совпадает с обычной температурой T_0 , вторая в зависимости от знаков величин a_0 и a_1 смещена вправо или влево от T_0 . Второй корень T_{02} стремится к бесконечности при $a_1 \rightarrow 0$. Разность температур между обоими точками РФП равна

$$\Delta T_0 = T_{02} - T_{01} = -\frac{a_0}{a_1}.$$

Так же как в случае нулевого приближения при $0 < \beta < 1$ производная функции включения (5) обращается в бесконечность при $T = T_0$, что свидетельствует о принадлежности таких переходов к группе точечных ФП обобщенного типа [1]. Собственно РФП определяется значением $\beta = 1$, что дает

$$\eta_1(T) = \frac{1}{1 + \exp \{ a_0 (T-T_0) + a_1 (T-T_0)^2 \}}, \quad (7)$$

$$\frac{d\eta_1}{dT}(T) = -\frac{a_0}{2(1 + \text{ch} F_1(T))} \cdot \left[1 + \frac{2a_1}{a_0} (T-T_0) \right]. \quad (8)$$

Графический вид функции (7) показан на рис. I. Физическая интерпретация этой функции может быть связана с существо-

ванием одной фазы в определенном интервале температур $\Delta T_0 = T_{02} - T_{01}$. С таким случаем, например, встречаются при рассмотрении ФП в сегнетовой соли. Из выражений (5) и (8) следует, что если аномалия теплоемкости в точке T_{02} положительна, то в точке T_{01} отрицательна, что согласуется с измерениями теплоемкости в сегнетовой соли [2]. Следует однако отметить, что это одна из возможностей и в общем случае необходимо провести более тщательные исследования.

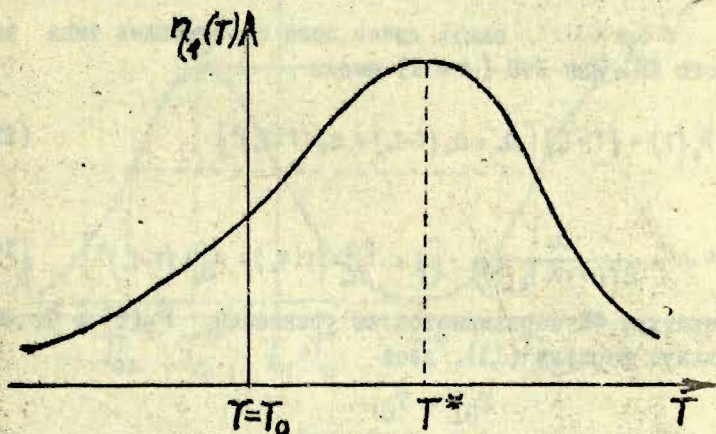


Рис. I.

Экстремальные значения функции (7) достигаются при температуре

$$T^* = T_0 - \frac{a_0}{2a_1}, \quad (9)$$

которая с учетом формулы (6) находится между обоими температурами РФП. Для экстремальных значений получаем

$$\eta_{\text{max}} = \frac{I}{1 + \exp\left(-\frac{a_0^2}{4a_1}\right)}, \quad a_1 > 0, \quad (10)$$

298-3-71

$$\eta_{1\min} = \frac{I}{1 + \exp\left(\frac{a_2}{4a_1}\right)}, \quad a_1 < 0. \quad (11)$$

При $a_1 \rightarrow 0$ $\eta_{1\max} \rightarrow 1$, $\eta_{1\min} \rightarrow 0$.

Рассмотрим теперь второе приближение:

$$\eta_2(T) = \frac{I}{1 + \exp F_2(T)}, \quad (12)$$

$$F_2(T) = (T-T_0)^\beta [a_0 + a_1(T-T_0) + a_2(T-T_0)^2].$$

При $0 < \beta < 1$ опять имеем дело со случаями типа точечного ФП. Для РФП ($\beta = 1$) имеем

$$F_2(T) = (T-T_0) [a_0 + a_1(T-T_0) + a_2(T-T_0)^2] \quad (13)$$

и

$$\frac{d\eta_2}{dT} = -\frac{a_0}{2(1 + \exp F_2(T))} \cdot \left[1 + \frac{2a_1}{a_0}(T-T_0) + \frac{3a_2}{a_0}(T-T_0)^2 \right]. \quad (14)$$

Температура ФП определяется из уравнения $F_2(T) = 0$, что, используя формулу (13), дает

$$T_{01} = T_0,$$

$$T_{02} = T_0 - \frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0}{a_2}}, \quad (15)$$

$$T_{03} = T_0 - \frac{a_1}{2a_2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0}{a_2}}. \quad (16)$$

При $a_0 > 0$, $a_1 > 0$ и $a_2 < 0$ имеем $T_{02} > T_0 > T_{03}$ (рис. 2). Условие вещественности корней накладывает ограничение на коэффициенты разложения:

$$a_1^2 > 4a_0a_2 \quad (17)$$

Последние два корня (15) и (16) совпадают при

$$a_2 = \frac{a_1^2}{4a_0}$$

и равны

$$T_{02} = T_{03} = T_0 - \frac{a_1}{2a_2} \quad (18)$$

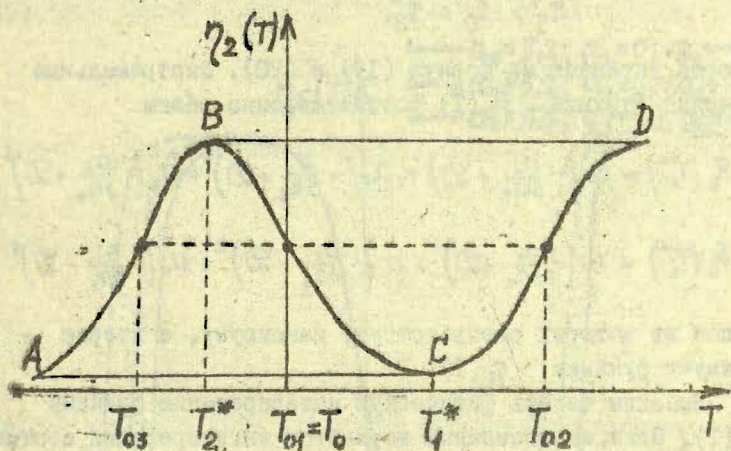


Рис. 2.

Графический вид функции включения (12) при $\beta = 1$ и отрицательных значениях величины a_2 показан на рис. 2. В дальнейшем интерес в основном представляет случай $a_2 < 0$, так как только здесь выполняются обычные асимптотические свойства для функции η : $\eta \rightarrow 0$ при $T \ll T_0$ и $\eta \rightarrow 1$ при $T \gg T_0$.

Экстремальные значения функции $\eta_2(T)$ соответствуют температурам

$$T_1^* = T_0 - \frac{a_1}{3a_2} + \mathcal{O} \quad (19)$$

$$T_2^* = T_0 - \frac{a_1}{3a_2} - \mathcal{D}, \quad (20)$$

где

$$\mathcal{D} = \sqrt{\left(\frac{a_1}{3a_2}\right)^2 - \frac{a_0}{3a_2}} = \frac{1}{3a_2} \sqrt{a_1^2 - 3a_0 a_2} \quad (21)$$

При $a > 0$, $a_1 > 0$ и $a_2 < 0$ имеет место соотношение

$$T_1^* > T_0 > T_2^*, \quad (22)$$

которое вытекает из формул (19) и (20). Экстремальные значения функции $F_2(T)$ соответственно равны

$$F_2(T_1^*) = a_0 \left(-\frac{a_1}{3a_2} + \mathcal{D}\right) + a_1 \left(-\frac{a_1}{3a_2} + \mathcal{D}\right)^2 + a_2 \left(-\frac{a_1}{3a_2} + \mathcal{D}\right)^3,$$

$$F_2(T_2^*) = a_0 \left(-\frac{a_1}{3a_2} - \mathcal{D}\right) + a_1 \left(-\frac{a_1}{3a_2} - \mathcal{D}\right)^2 + a_2 \left(-\frac{a_1}{3a_2} - \mathcal{D}\right)^3,$$

первое из которых соответствует максимуму, а второе - минимуму функции $\eta_2(T)$.

Выясним теперь физическую интерпретацию функции $\eta_2(T)$. Один из возможных вариантов интерпретации состоит в том, что новая фаза возникает (область АВ рис.2), исчезает (BC) и потом снова возникает (CD). Такой случай, однако, нам кажется маловероятным, хотя и возможным. Второй, более реальный случай связан с тем, что область BC соответствует некоторому метастабильному состоянию в определенном интервале температур. Тогда, проводя прямые ВD и AC, получаем петлю гистерезиса АВDC, ширина которой равна

$$h = T_{03} - T_{02} = 2 \sqrt{\left(\frac{a_1}{3a_2}\right)^2 - \frac{a_0}{3a_2}} \quad (23)$$

Из условия (17) или прямо из формулы (23) следует, что гистерезис имеет место только в случае, если $a_1^2 > 4a_0 a_2$.

Таким образом, учет кубических членов разности температур $T - T_0$ в функции $F(T)$ приводит к появлению гистерезиса РФП. При нагревании процесс идет по кривой АCD,

при охлаждении - по кривой ЭВА. Ход по участкам АВ (при нагревании) и ЭС (при охлаждении), очевидно, энергетически не выгоден, так как приводит к образованию области метастабильных состояний ВС.

Характер кривой $\eta_2(T)$ при некоторых значениях параметров a_0 , a_1 и a_2 показан на рис.3. Параметр a_2 определяет асимметрию кривой по отношению к точке $T = T_0$. При $a_1 = 0$ имеем вполне симметричную кривую.

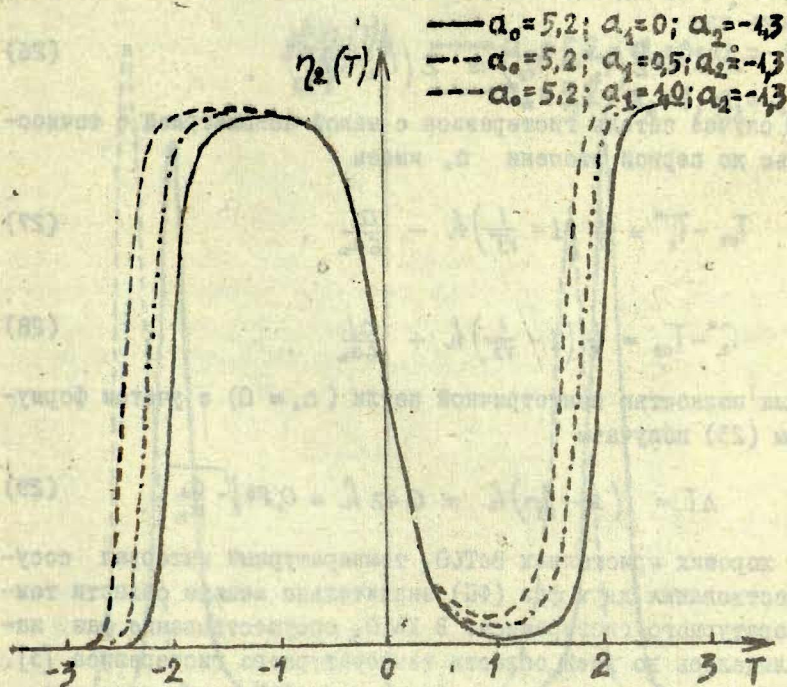


Рис. 3.

Как видно из формулы (23), ширина гистерезиса определяется отношением коэффициентов a_1/a_2 и a_0/a_2 . В предельном случае петель гистерезиса малой асимметрии, когда имеет место условие $a_1^2 \ll -4a_0a_2$, получаем

$$h \approx 2 \sqrt{-\frac{a_0}{a_2}} \left(1 - \frac{a_1^2}{8a_0 a_2} \right). \quad (24)$$

Для вполне симметричных петель гистерезиса, когда $a_1 \rightarrow 0$, имеем

$$\lim_{a_1 \rightarrow 0} h \approx 2 \sqrt{-\frac{a_0}{a_2}}. \quad (25)$$

Известно, что РФП характеризуется некоторым интервалом температур ΔT , который в данном случае можно определить как

$$\Delta T \approx 2(T_2^* - T_{03}) \approx 2(T_{02} - T_1^*). \quad (26)$$

В случае петель гистерезиса с малой асимметрией с точностью до первой степени a_1 имеем

$$T_{02} - T_1^* = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) h - \frac{a_1}{6a_2}, \quad (27)$$

$$T_2^* - T_{03} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) h + \frac{a_1}{6a_2}. \quad (28)$$

Для полностью симметричной петли ($a_1 = 0$) с учетом формулы (23) получаем

$$\Delta T = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) h \approx 0,42 h = 0,84 \sqrt{-\frac{a_0}{a_2}}. \quad (29)$$

В хороших кристаллах BaTiO_3 температурный интервал сосуществования двух фаз (ФП) значительно меньше области температурного гистерезиса. В KMnO_3 сосуществование фаз наблюдалось во всей области температурного гистерезиса [3].

Следовательно, интервал температур РФП пропорционален ширине петли гистерезиса: чем шире петля температурного гистерезиса, тем более размыт соответствующий ФП.

Гистерезис функции включения, естественно, приводит к температурному гистерезису целого ряда физических величин в области РФП: аномальных частей теплоемкости, термического расширения, диэлектрической проницаемости и др.

Так, например, аномальная часть теплоемкости C_a определя-

ется соотношением

$$C_a(T) = Q_0 \frac{dn_2}{dT} \quad (30)$$

с учетом формулы (14). Здесь Q_0 - энергия перехода единицы объема. Графический вид выражения

$$\frac{C_a(T)}{Q_0} = \frac{dn_2}{dT},$$

не учитывая область метастабильных состояний, показан на рис.4. Получаются два максимума, расстояние между центрами

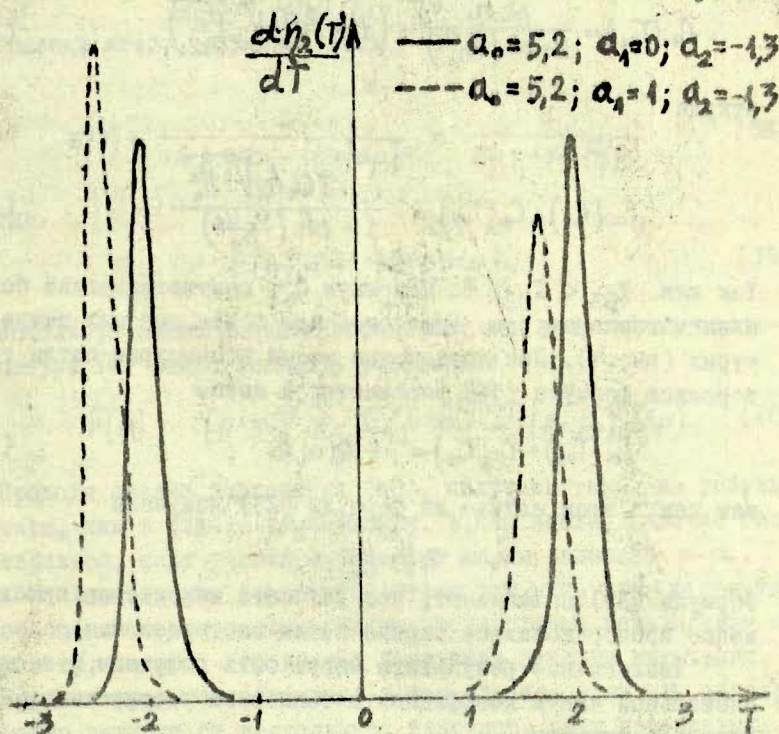


Рис. 4.

которых равно h . В случае симметричной петли гистерезиса оба максимума одинаковой высоты и

$$C_a(T_{03}) = C_a(T_{02}) = \frac{Q_0 a_0}{2} \quad (31)$$

При наличии асимметрии $a_1 \neq 0$ и

$$C_a(T_{03}) = \frac{Q_0 a_0}{1 + ch\left(\frac{a_1 a_0}{a_2}\right)} \cdot \left(1 + \frac{2a_1}{a_0} \sqrt{-\frac{a_0}{a_2}}\right), \quad (32)$$

$$C_a(T_{02}) = \frac{Q_0 a_0}{1 + ch\left(\frac{a_1 a_0}{a_2}\right)} \cdot \left(1 - \frac{2a_1}{a_0} \sqrt{-\frac{a_0}{a_2}}\right), \quad (33)$$

откуда

$$C_a(T_{03}) - C_a(T_{02}) = \frac{2 Q_0 a_1 \sqrt{-\frac{a_0}{a_2}}}{1 + ch\left(\frac{a_1 a_0}{a_2}\right)}. \quad (34)$$

Так как $T_{03} < T_{02}$, то максимум C_a , соответствующий более низким температурам, выше, чем при более высоких температурах (рис. 4). При достаточно малой асимметрии петли гистерезиса формула (34) упрощается и имеем

$$C_a(T_{03}) - C_a(T_{02}) = \frac{1}{2} Q_0 a_1 h, \quad (35)$$

так как в этом случае из формулы (23) получаем

$$h \approx 2 \sqrt{-\frac{a_0}{a_2}}.$$

Формула (35) показывает, что разность максимумов приблизительно пропорциональна ширине петли гистерезиса.

Аналогичные результаты могут быть получены и в случае аномальной части коэффициента теплового расширения Δa , учитывая формулу

$$\Delta a = \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{dn_2}{dt}, \quad (36)$$

где V - объем, а ΔV - изменение объема. Сравнивая формулы (30) и (36) получаем

$$\Delta a(T) = \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{C_a(T)}{Q_0},$$

откуда видно, что температурное изменение $L_a(T)$ имеет такой же характер, как у $C_a(T)$.

В заключение отметим, что подобные результаты о наличии гистерезиса могут быть получены и в случае других независимых переменных системы. Так, например, если меняется давление при постоянной температуре, то соответствующее дифференциальное уравнение для функции включения имеет вид

$$\frac{d\eta}{dp} = B(p) \eta (1 - \eta) \quad (37)$$

Решение этого уравнения есть

$$\eta(p) = \frac{1}{1 + \exp\left\{-\int B(p) dp\right\}} = \frac{1}{1 + \exp F(p)}, \quad (38)$$

где

$$F(p) = - \int B(p) dp \quad (39)$$

Используя аналогичные соображения, как и в случае температуры [I] можно записать разложение

$$F(p) = (p - p_0)^{\delta} \sum_{i=0}^{\infty} b_i (p - p_0)^i = (p - p_0)^{\delta} f(p) \quad (40)$$

Проводя анализ разложения (40), получаем такие же результаты, как в случае температуры, в частности, наличие гистерезиса, если учесть кубические члены разности $p - p_0$.

Аналогичные результаты можно получить при дальнейшем обобщении, если рассматривать произвольный независимый параметр, который определяет поведение функции включения. Труднее провести обобщение в том случае, если η одновременно зависит от нескольких, например, двух переменных. Тогда уравнение (37) переходит в дифференциальное уравнение в частных производных более сложного типа, и это требует, очевидно, специальных исследований.

Литература

1. Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, сб. Размытые фазовые переходы, вып. 2, стр. 4, Рига, 1970.
2. A.J.C.Wilson, Phys.Rev., 54, 1103 (1938).
3. В.Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, М., ИЛ, 1960.

В.Э.Кркевич, Б.Н.Ролов

ПРИНЦИПЫ ОПОЗНАВАНИЯ ХАРАКТЕРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА БЭСМ-2

Исследование фазовых переходов в сегнетоэлектриках показало, что характер и закономерности этих переходов не всегда укладываются в рамки классической термодинамической теории. Отличия проявляются в основном в двух аспектах. Во первых, многие физические величины, которые согласно термодинамической теории в точке фазового перехода должны стремиться к бесконечности, практически в лучшем случае достигают только достаточно больших значений, оставаясь конечными. Температурная зависимость целого ряда физических величин (теплоемкости, диэлектрической проницаемости, коэффициента теплового расширения, теплопроводности и т.д.) проходит через максимум или минимум. Это смыкает резкие границы, существующие в классической термодинамике между фазовыми переходами первого и второго рода. Если в классической термодинамике подчеркиваются существенные отличия между этими переходами, то более общая теория должна показать, что у них общее.

Во вторых, весьма часто сегнетоэлектрический фазовый переход протекает не при одной, строго определенной температуре (температура или точка Кюри), а в некотором, иногда достаточно широком интервале температур (область температур Кюри). Так получается размытый сегнетоэлектрический фазовый переход, который также противоречит точечному характеру фазового перехода в классической термодинамике.

Все вышеупомянутое заставляет искать и использовать новые методы и более общие представления при анализе сегнетоэлектрических фазовых переходов. В настоящее время можно отметить лишь два возможных подхода. Во первых, можно попытаться построить теорию размытых фазовых переходов,

где термодинамические соображения объединены со статистическими флуктуациями физических величин. Здесь обобщение осуществляется синтезом термодинамики и статистики. В каждом конкретном случае (фазовый переход первого и второго рода) к физическим величинам, полученным на основе выражений классической термодинамики, добавляется соответствующая поправка. Последняя учитывает вклад флуктуаций. Если через Φ_1^0 и Φ_2^0 обозначить термодинамические потенциалы (или другие аддитивные физические величины) в случае фазовых переходов первого и второго рода без учета флуктуаций, т.е. в смысле обычной термодинамики, тогда

$$\Phi_1 = \Phi_1^0 + \Delta\Phi_1,$$

$$\Phi_2 = \Phi_2^0 + \Delta\Phi_2,$$

где Φ_1 и Φ_2 термодинамические потенциалы с учетом вкладов флуктуаций $\Delta\Phi_1$ и $\Delta\Phi_2$. При достаточно больших значениях $\Delta\Phi_1$ и $\Delta\Phi_2$ исходные термодинамические потенциалы Φ_1^0 и Φ_2^0 для чистых фазовых переходов первого и второго рода весьма сильно искажаются. Этот метод теперь применяется как для фазовых переходов второго рода (учет флуктуаций параметра упорядочения), так и для фазовых переходов первого рода (зародыши новой фазы и гетерофазные флуктуации, модель областей Кенцига).

Второй возможный подход связан с предположением, что любой сегнетоэлектрический переход является промежуточным между переходами первого и второго рода. Другими словами, это означает, что любой сегнетоэлектрический переход можно "разложить" по переходам первого и второго рода. В этом случае термодинамический потенциал размытого фазового перехода Φ можно представить в виде

$$\Phi = c_1\Phi_1^0 + c_2\Phi_2^0,$$

где c_1 и c_2 коэффициенты разложения, удовлетворяющие условию $c_1 + c_2 = 1$. Этот метод пока не применялся для анализа

заменить функцией, непрерывной кривой

$$y(T) = D_1 \arctg(D_2 T + D_3) + D_4.$$

Постоянные D_j ($j = 1, 2, 3, 4$) можно найти из совокупности экспериментальных точек. Для этой цели необходимо задать четыре экспериментальные точки, через которые должна пройти искомая кривая $y(T)$. В качестве таких точек удобно выбрать точки с номерами $1, 2, n-1, n$, т.е. крайние точки, находящиеся справа и слева от точки перегиба. Тогда коэффициенты D_j находятся из системы четырех уравнений

$$y(T_i) = D_1 \arctg(D_2 T_i + D_3) + D_4, \quad (1)$$

где $i = 1, 2, n-1, n$. Подставляя найденные коэффициенты, теоретическая кривая дальше уточняется путем нахождения минимума функции

$$\Delta = \sum_{i=1}^n [\bar{y}(T_i) - y(T_i)]^2 \quad (2)$$

за счет вариации параметров D_j . После этого теоретическая кривая $y(T)$ еще более уточняется, но только в более узком интервале температур от T_- до T_+ (рис. 1), содержащем около 8-10 экспериментальных точек, но не меньше 6. Потом легко находится точка перегиба кривой, которая одновременно является и точкой фазового перехода.

Величина ΔT , характеризующая размытие фазового перехода, находится следующим образом. Выбирается величина

$$\epsilon = 0,1 \epsilon \bar{y}(T_1),$$

где множитель одна десятая взят для запаса точности дальнейших расчетов. Потом находят температуру T , при которой значение функции $y(T)$, взятой для аппроксимации всей экспериментальной кривой, меньше значение величины ϵ . Таким образом получают интервал $\Delta T_1 = T - T_K$. Затем теоретическая кривая уточняется в интервале температур от T_K до T_n , соответствующей последней экспериментальной точке и аналогичным путем, как в предыдущем случае, находится ΔT_2 . Наименьшее из ΔT_1 и ΔT_2 выбирается в качестве величин размытия.

Чтобы определить насколько экспериментальная кривая $\bar{y}(T)$ близка к фазовому переходу первого или второго рода, необходимо построить соответствующие кривые для этих переходов, основываясь на экспериментальных точках.

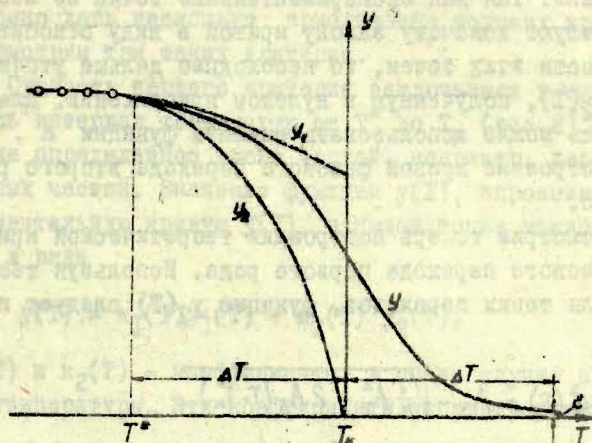


Рис.2. Кривые фазового перехода: y - размытый фазовый переход; y_1 - фазовый переход первого рода; y_2 - фазовый переход второго рода.

Начнем с теоретически простейшего случая фазовых переходов второго рода. Кривая $y_2(T)$, описывающая такой переход, ищется в виде

$$y_2(T) = A_1 \left[1 + A_2 \sqrt{T - T_K} + A_3 (\sqrt{T - T_K})^2 + A_4 (\sqrt{T - T_K})^3 \right] \sqrt{T - T_K}, \quad (3)$$

где A_i ($i = 1, 2, 3, 4$) - постоянные. Эта кривая должна совпадать с экспериментальной кривой $\bar{y}(T)$ в точке $T = T^*$ (рис.2) и пройти через нуль в точке $T = T_K$. Кроме того она должна минимальным образом отличаться от экспериментально заданных точек левее температуры T^* . Следовательно, и в данном случае ищется минимум функции Δ . В качестве нулевого приближения для постоянных A_i были приняты следу-

щие значения:

$$A_2^0 = -10^{-4}, \quad A_3^0 = 10^{-5}, \quad A_4^0 = -10^{-6},$$

а постоянная A_1^0 находилась из условия $y_2(T^*) = \bar{y}(T^*)$. Подставляя эти значения A_i , получаем $y_2(T)$ в нулевом приближении. Так как экспериментальные точки не всегда соответствуют искомому закону кривой в виду относительной точности этих точек, то необходимо дальше уточнить кривую $y_2(T)$, полученную в нулевом приближении. Для этой цели опять можно использовать минимум функции Δ . Тем самым построение кривой фазового перехода второго рода закончено.

Рассмотрим теперь построение теоретической кривой $y_1(T)$ фазового перехода первого рода. Используя теорию Ландау для таких переходов, функцию $y_1(T)$ следует искать в виде

$$y_1^2(T) = A_5 - \sqrt{\frac{1}{4} A_5^2 - 2 A_6 (T - T_K)} \quad (4)$$

где A_5 и A_6 - постоянные. Для построения кривой фазового перехода первого рода используются все экспериментальные точки левее T^* (рис.2). Если указанные экспериментальные точки не согласуются с кривой $y_1(T)$, то точки варьируются в пределах ошибки до тех пор, пока они не удовлетворяют функции $y_1(T)$. Когда выбранные точки удовлетворяют кривой фазового перехода первого рода, то находят $y_1(T_K)$. Кроме того, искомая кривая $y_1(T)$ должна проходить на минимальном расстоянии от экспериментальных точек, которые находятся левее температуры T^* , и совпадать со всей теоретической кривой $y(T)$ в точке $T = T^*$. Выполнение этих условий для кривой $y_1(T)$, взятой в форме (4), вызывает вычислительные трудности. Поэтому в первом приближении кривую фазового перехода первого рода также можно искать в виде (1), но, разумеется, с другими коэффициентами и требовать выполнения вышеуказанных условий. Таким образом, построенная кривая определена при значениях $T < T_K$ и, кроме того, при $T = T_K$ должна совпадать с кривой (4).

Когда построены кривые фазового перехода первого и второго родов, можно определить принадлежность экспериментальной кривой к тому или другому переходу. Для этой цели сначала следует указать критерий, по которому будет проводиться такая оценка принадлежности. Здесь, вообще говоря, можно дать несколько приблизительно похожих критериев. Рассмотрим три таких критерия.

I. Сущность первого критерия заключается в следующем. Весь интервал температур от T^* до T_K (рис.2) разбивается на определенное число частей, например, десять одинаковых частей. Значение функции $y(T)$, аппроксимирующей экспериментальную кривую $\bar{y}(T)$, в любой точке можно представить в виде

$$y(T) = k_1(T)u_1(T) + k_2(T)u_2(T), \quad (5)$$

где $k_1(T)$ и $k_2(T)$ - коэффициенты, в общем случае зависящие от температуры. Эти коэффициенты удовлетворяют условию

$$k_1(T) + k_2(T) = 1 \quad (6)$$

и характеризуют принадлежность данного перехода определенному типу. Если $k_2(T) = 0$, тогда рассматриваемый переход является переходом первого рода, если $k_1(T) = 0$, то переход второго рода. В общем случае, учитывая формулы (5) и (6), получаем

$$y(T) = k_1(T)u_1(T) + [1 - k_1(T)]u_2(T), \quad (7)$$

и экспериментальная кривая в рассматриваемой точке с температурой T на $k_1(T) \cdot 100\%$ принадлежит к фазовому переходу первого рода и на $[1 - k_1(T)] \cdot 100\%$ - к фазовому переходу второго рода. Из соотношений (5) и (6) получаем

$$k_1(T) = \frac{y(T) - u_2(T)}{u_1(T) - u_2(T)},$$

$$k_2(T) = \frac{y_1(T) - y(T)}{y_1(T) - y_2(T)}.$$

Температурная зависимость величин $k_1(T)$ и $k_2(T)$ характеризует изменение характера данного фазового перехода с температурой. С этой точки зрения коэффициенты $k_1(T)$ и $k_2(T)$ можно рассматривать как дифференциальные коэффициенты. Характер фазового перехода можно характеризовать и в интегральном виде. Для этого можно использовать площади, образуемые кривыми $y_1(T)$, $y_2(T)$ и $y(T)$:

$$S_1 = \int_{T^*}^{T_k} y_2(T) dT, \quad S_2 = \int_{T^*}^{T_k} y_1(T) dT, \quad S = \int_{T^*}^{T_k} y(T) dT$$

и

$$S = k_{10} S_1 + k_{20} S_2,$$

где k_{10} и k_{20} также подчиняется условию $k_{10} + k_{20} = 1$, но уже не зависят от температуры (постоянные). Это интегральные коэффициенты принадлежности перехода к определенному типу. Если дифференциальные коэффициенты не зависят от температуры, то они одновременно являются и интегральными коэффициентами. В этом можно убедиться, интегрируя соотношение (5).

II. Второй критерий использует поведение производной функции $y(T)$. Рис. 3 показывает, как ведет себя кривая температурной зависимости параметра упорядочения в случае фазовых переходов первого рода (y_1) и второго рода (y_2). Там же показано поведение соответствующих производных y_1' и y_2' . В случае фазовых переходов первого рода производная y_1' возрастает при приближении к точке Кюри, но стремится к некоторому конечному пределу. Если рассматривать фазовые переходы второго рода, то здесь производная y_2' вблизи точки фазового перехода неограниченно возрастает и стремится к бесконечности. Наконец,

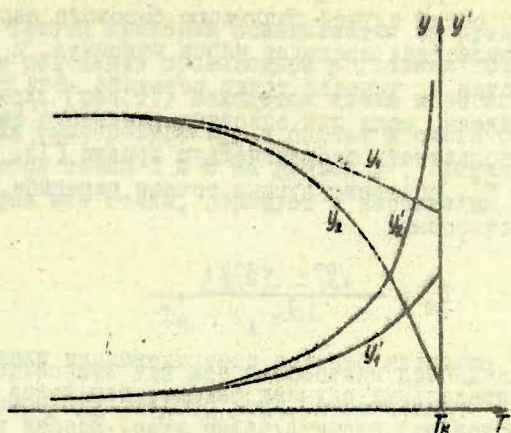


Рис.3. Поведение кривых и их производных вблизи точки Кюри: y_1 и y_1' - в случае фазовых переходов первого рода; y_2 и y_2' - в случае фазовых переходов второго рода.

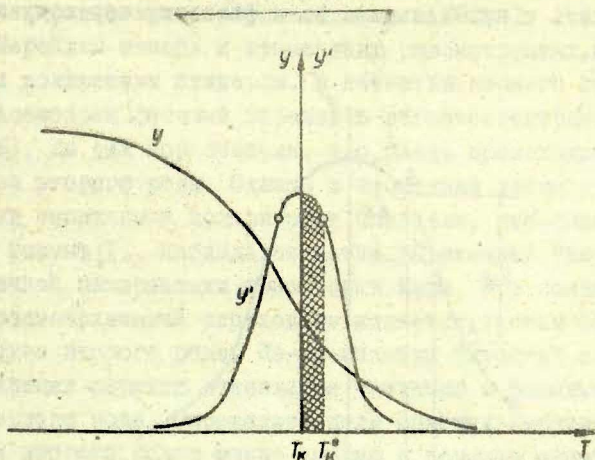


Рис.4. Поведение кривой y размытого фазового перехода и ее производной y' .

рассматривал общий случай размытого фазового перехода (рис.4), производная проходит через максимум, и слева и справа от точки T_K имеются точки перегиба. Эти точки могут быть найдены, если для описания размытого фазового перехода использовать теоретическую кривую (I). Тогда температуры T_K^* , соответствующие точкам перегиба, находятся из соотношения

$$T_K^* = \frac{\sqrt{3} \pm 3D_1}{3D_2}.$$

За величину размытия берется заштрихованная площадь (рис.4). В предельных случаях фазовых переходов первого и второго родов эта площадь равна нулю. Вообще говоря, этот критерий применим только для нахождения доли фазового перехода второго рода; определить степень принадлежности к первому роду можно только косвенным путем. Чем больше $\Delta y'$ (рис.5), тем ближе переход к переходу второго рода, где $\Delta y' \rightarrow \infty$. Тогда интервал $T_K - T_K^*$ следует связать с принадлежностью к фазовому переходу первого рода.

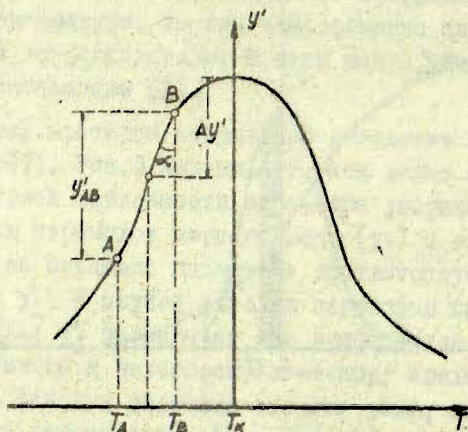


Рис.5. Характер производной кривой размытого фазового перехода вблизи точки Кюри.

III. Третий критерий основывается на предидущем. Рассмотрим поведение производной y' вблизи точки фазового перехода (рис.5). Находится точка перегиба, соответствующая температуре T_K^* , и справа и слева от этой точки берутся точки А и В на кривой y' . Прямая, проведенная через эти точки, образует с вертикалью угол \angle . Отношение

$$\frac{\Delta y'}{T_B - T_A}$$

можно использовать для характеристики принадлежности к фазовому переходу второго рода, а величина

$$I = \frac{\Delta y'}{T_B - T_A}$$

указывает на принадлежность к переходу первого рода.

Для всех трех критериев были составлены программы для электронно-вычислительной машины БЭСМ-2.

Перейдем теперь к применению рассмотренных критериев к конкретным примерам. В качестве первого примера был рассмотрен фазовый переход в сегнетоэлектрике КДР (рис.6). До сих пор считали, что здесь происходит фазовый переход второго рода. Однако в последнее время точные измерения спонтанной поляризации показали, что фазовый переход размыт [1]. Наблюдался четко выраженный "хвост" спонтанной поляризации выше точки Кюри. Это показывает, что рассматриваемый переход не является чистым фазовым переходом второго рода. Из-за наличия "хвоста" спонтанной поляризации переход становится частично и фазовым переходом первого рода. Определить долю фазовых переходов первого и второго родов можно только с помощью электронно-вычислительной машины, используя ранее приведенные критерии. В таблице I приведены результаты, полученные всеми тремя критериями в зависимости от числа заданных экспериментальных точек. Здесь также приведены средние оценки по

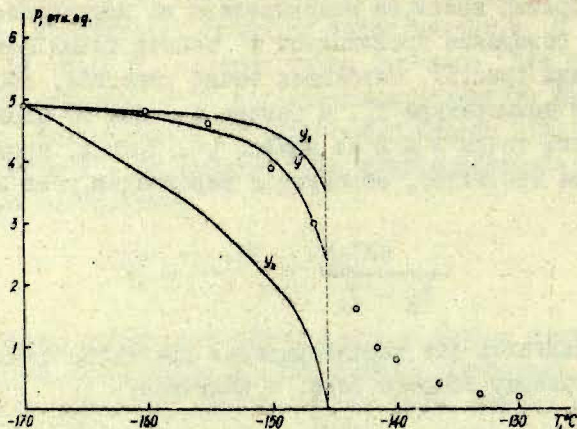


Рис.6. Построение кривых фазового перехода для опознавания характера фазового перехода в КДР: \bar{Y} - размытый переход, соответствующий экспериментальным данным (кружечки); Y_1 - кривая фазового перехода первого рода; Y_2 - кривая фазового перехода второго рода.

всем критериям, которые сравнительно мало чувствительны к числу взятых экспериментальных точек. Интересно отметить, что все три критерия качественно дают одинаковые результаты. Приведенные результаты показывают, что фазовый переход в основном следует считать фазовым переходом первого рода. Так, например, если использовать 12 экспериментальных точек, то рассмотренный переход в среднем на 85,6% относится к первому роду, а только 14,4% - ко второму роду. Меняя число заданных точек, процентное отношение вообще меняется, но весьма слабо. Изменению числа точек в полтора раза соответствует около 9% изменения вклада соответствующих типов фазового перехода. Очевидно, такого же порядка точность применяемого метода в среднем. Для отдельных критериев точность гораздо меньше. Поэтому для анализа характера фазового перехода, очевидно, целесообразно всегда од-

новременно использовать несколько критериев. Это позволит всесторонне провести анализ, так как разные критерии, вообще говоря, используют разные свойства фазовых переходов и тем самым увеличивается достоверность полученных результатов.

Таблица I

Опознавание характера сегнетоэлектрического
фазового перехода в КДФ

Число заданных точек	I критерий	II критерий	III критерий	среднее
12	83 % I 17 % П	90 % I 10% П	84 % I 16 % П	85,6 % I 14,4 % П
11	83 % I 17 % П	90 % I 10 % П	84 % I 16 % П	85,6 % I 14,4 % П
10	78 % I 22 % П	92 % I 8 % П	87 % I 13 % П	85,6 % I 14,4 % П
9	63 % I 37 % П	95 % I 5 % П	92 % I 8 % П	83,6 % I 16,4 % П
8	44 % I 56 % П	94 % I 6 % П	91 % I 9 % П	76,3 % I 23,7 % П

Второй пример связан с характером фазового перехода в титанате бария. Как известно, здесь в отсутствие внешнего электрического поля наблюдается фазовый переход первого рода. Однако приложение внешнего электрического поля и постепенное увеличение напряженности этого поля размывает сегнетоэлектрический фазовый переход. Это означает, что переход уже содержит признаки второго рода. Естественно ожидать, что это должно проявляться при анализе, используя разработанную методику. Анализ проводился следующим образом. Сначала были построены кривые спонтанной

поляризации в присутствии электрического поля на основе теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира. Точки этой кривой рассматривались как экспериментальные точки, к которым применялись все три критерия. Полученные результаты приведены в таблице 2. В этом случае среднее по всем методам показывает, что приложение внешнего электрического поля несколько уменьшает долю фазового перехода первого рода и, соответственно, увеличивает долю фазового перехода второго рода. Что касается отдельных критериев, то здесь результаты несколько противоречивы. Согласно первому критерию доля фазового перехода первого рода уменьшается с увеличением напряженности электрического поля, а согласно второму и третьему критериям это, наоборот, приводит к увеличению доли фазового перехода первого рода. Это, очевидно, связано со своеобразным характером деформации кривой поляризации в зависимости от напряженности приложенного электрического поля.

Таблица 2

Опознавание характера сегнетоэлектрического фазового перехода в BaTiO_3 в присутствии электрического поля

Напряженность электрического поля E в кВ/см	I критерий	II критерий	III критерий	среднее
2	86 % I 14 % II	90 % I 10 % II	84 % I 16 % II	86,7 % I 13,3 % II
4	82 % I 18 % II	91 % I 9 % II	86 % I 14 % II	86,3 % I 13,7 % II
6	73 % I 27 % II	92 % I 8 % II	87 % I 13 % II	84 % I 16 % II

Рис. 7 показывает, как электронно-вычислительная машина строит кривые поляризации (в относительных единицах) $\bar{P}(T)$, соответствующие исходным экспериментальным данным, обозначенные кружками, и также кривые фазового перехода первого рода Y_1 и второго рода Y_2 .

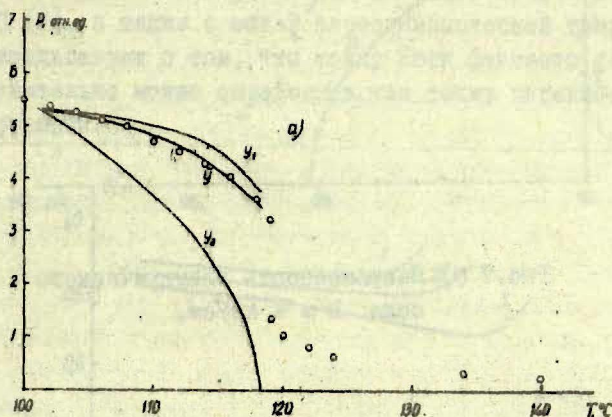


Рис. 7 а) Построение кривых фазового перехода для опознавания характера фазового перехода в $BaTiO_3$ в присутствии электрического поля; \bar{Y} - размытый фазовый переход; Y_1 - фазовый переход первого поля; Y_2 - фазовый переход второго рода; напряженность электрического поля $E = 2$ кВ/см.

Наконец, последний рис. 8 показывает, как меняется характер фазового перехода в присутствии электрического поля при приближении к точке фазового перехода. Коэффициент k_1 характеризует вклад фазового перехода первого рода. Крестики в концах кривых соответствуют точкам фазового перехода в присутствии электрического поля. Оценка проведена, используя первый критерий. Как видно, точка фазового перехода под действием поля смещается в сторону высоких температур. При напряженности поля

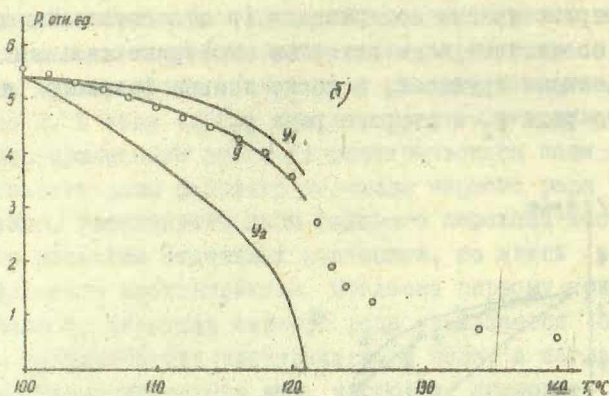


Рис.7 б) Напряженность электрического поля $E = 4 \text{ кВ/см}$.

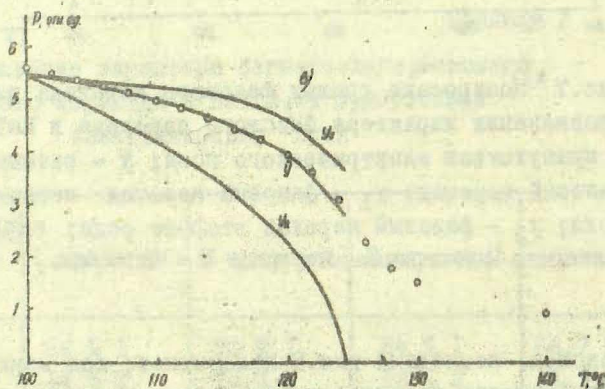


Рис.7 в) Напряженность электрического поля $E = 6 \text{ кВ/см}$.

$E = 2$ кв/см вычисления дали $T_K = 118,2^\circ\text{C}$, при $E = 4$ кв/см - $T_K = 121,1^\circ\text{C}$, а напряженности поля $E = 6$ кв/см соответствует $T_K = 124,3^\circ\text{C}$. Таким образом, изменение напряженности электрического поля на 2 кв/см вызывает смещение точки Кюри примерно на 3°C . Это хорошо согласуется с теорией модели областей Кенцига, где это смещение получается равным $3,2^\circ\text{C}$ [2], а также с общей термодинамической теорией. Это свидетельствует о том, что точку Кюри фазового перехода действительно можно определить как точку перегиба кривой поляризации.

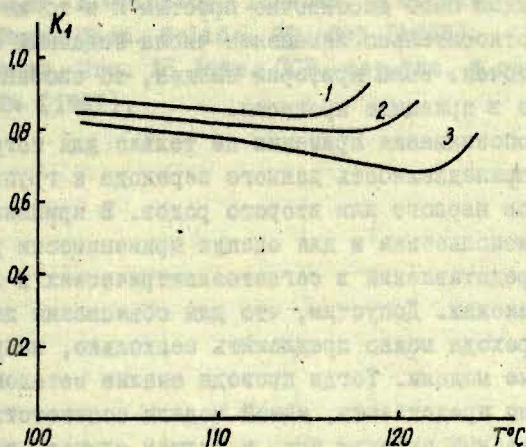


Рис.8. Изменение характера фазового перехода в BaTiO_3 в присутствии электрического поля вблизи точки Кюри: 1 - напряженность поля $E = 2$ кв/см; 2 - $E = 4$ кв/см; 3 - $E = 6$ кв/см.

Из рис. 8 также видно, что при приближении к точке Кюри роль вклада фазового перехода первого рода сначала несколько уменьшается, а потом в непосредственной близости к точке фазового перехода сильно возрастает.

Из полученных результатов видно, что электронно-вычислительную машину можно использовать для опознавания характера фазового перехода и исследования закономерности

изменения этого характера под действием различных внутренних и внешних факторов. В принципе такой метод опознавания применим не только для кривых поляризации, но и для других физических величин, например, диэлектрической проницаемости, теплоемкости и т.д. Само собой разумеется, что метод может быть также использован не только для сегнетоэлектрических, но и других фазовых переходов. Единственная принципиальная задача, которая должна быть решена для того, чтобы метод опознавания можно было эффективно использовать - это нахождение соответствующего критерия оценки принадлежности к определенному типу фазового перехода. Такой критерий должен быть достаточно простым и в то же время устойчивым относительно изменения числа заданных экспериментальных точек. Если критерий найден, то опознавание можно всегда в принципе провести.

Метод опознавания применим не только для того, чтобы определить принадлежность данного перехода к группе фазовых переходов первого или второго родов. В принципе метод может быть использован и для оценки применимости различных модельных представлений в сегнетоэлектрических и других фазовых переходах. Допустим, что для объяснения данного фазового перехода можно предложить несколько, например, две различные модели. Тогда проводя анализ методом опознавания можно предсказать, какой модели соответствует наблюдаемый фазовый переход или, в худшем случае, какая из двух моделей ближе к действительности. Возможно, что разные модели применимы в разных условиях, например, в разных интервалах температур. Ответ на этот вопрос также может дать метод опознавания. Таким образом метод опознавания характера фазового перехода на электронно-вычислительной машине может дать такую новую информацию о проблеме фазовых переходов, которую вообще нельзя получить другими, в настоящее время известными методами. Это несомненно позволит обогатить арсенал методов исследования фазовых переходов в веществе.

Все численные данные, а также весь процесс опознавания были осуществлены на БЭСМ-2 Вычислительного центра Латвийского государственного университета им. П. Стучки.

Авторы приносят благодарность Л. М. Михельсону за предоставление расчетов и данных о поляризации титаната бария в присутствии электрического поля.

Литература

1. J. Azoulay, I. Grinberg, I. Pelah, E. Wiener, J. Phys. Chem. Solids, 29, 843 (1968).
2. В. Н. Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 6, 24 (1967).

РАСЧЕТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ С УЧЕТОМ
ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

§1. Введение

В настоящее время известно значительное число сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита или калиево-вольфрамовой бронзы, у которых наблюдается более или менее размытый фазовый переход. В эту группу входят твердые растворы $SrTiO_3 - Bi_{2/3}TiO_3$ [1-5], $(Ba, Sr)(Ta, Nb)_2O_6$ [2], $Ba(Ti, Sr)_2O_3$ [3], соединения $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [3, 6, 7] и многие другие соединения и твердые растворы.

Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом характеризуются рядом особенностей, которые не наблюдаются у обычных сегнетоэлектриков. Так, например, кривые диэлектрической проницаемости размыты и, кроме того, их максимум зависит от того, при какой частоте производятся измерения, т.е. имеет место диэлектрическая релаксация.

Одна из возможностей объяснения закономерностей размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов связана с представлениями о флуктуациях состава. Такая возможность неоднократно обсуждалась в работах [8-15], однако ряд вопросов требует дальнейшей разработки. В предлагаемой работе рассматривается попытка обобщить некоторые результаты, данные впервые в работах [11, 12].

§2. Флуктуации концентрации и диэлектрическая проницаемость

В твердых сегнетоэлектрических растворах из-за наличия нескольких компонентов возможны локальные отклонения от среднего макроскопического состава, т.е. флуктуации концентраций. Твердые растворы с развитыми флуктуациями

концентрации можно рассматривать как микродисперсные системы с хаотически распределенными неоднородностями. Ввиду этого различные микрообъемы обладают различными температурами Кюри. Следовательно, при заданной макроскопической температуре всего образца отдельные микрообъемы характеризуются определенной точкой Кюри, отличной от точки фазового перехода всего образца. Так как сегнетоэлектрик вблизи фазового перехода характеризуется проницаемостью сильно зависящей от температуры, то микрообъемам с разным составом соответствуют различные значения диэлектрической проницаемости. Поэтому сегнетоэлектрический твердый раствор можно представить как хаотические распределения микрообъемов с разными диэлектрическими проницаемостями. Таким образом, рассмотрение флуктуаций концентраций сводится к исследованию флуктуаций диэлектрической проницаемости.

Статистическое среднее квадрата флуктуаций диэлектрической проницаемости обратно пропорционально объему той части вещества, в которой флуктуации рассматриваются. В достаточно малых объемах средние квадраты флуктуаций велики, а в больших объемах — малы. Поэтому флуктуации можно подразделить на термодинамические, относящиеся к достаточно большим объемам вещества, и мелкоструктурные, относящиеся к объемам с небольшим числом частиц. Термодинамические флуктуации охватывают большое число частиц, достаточное для того, чтобы основные термодинамические параметры (температура, энтропия и др.) могли быть применены для характеристики равновесного состояния вещества в объеме, занимаемом флуктуацией [16]. Мелкоструктурные флуктуации не удовлетворяют этому условию. Средний квадрат термодинамических флуктуаций гораздо меньше мелкоструктурных, но зато время существования таких флуктуаций относительно велико. Так как, по-видимому, интересующие нас микрообъемы следует отождествлять с областями Кенцига в сегнетоэлектриках [9, 10—14], содержащими большое число элементарных ячеек, то в дальнейшем рассматриваются только термодинамические флуктуации. Это, однако, не означает, что мелкоструктур-

ные флуктуации вообще не могут влиять на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков. Флуктуации этого типа могут, например, играть существенную роль при рассмотрении колебаний доменных стенок, а также границ раздела областей Кенцига.

Термодинамические флуктуации, естественно, могут быть рассмотрены с помощью термодинамических методов. Однако следует учесть, что такой анализ флуктуаций имеет смысл лишь в тех случаях, когда имеет место условие [17]

$$t > \frac{\hbar}{kT} = 4,78 \cdot 10^{-11} / T, \quad (1)$$

где t - время, характеризующее процесс изменения какой-либо физической величины, имеющей неравновесное значение, \hbar - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, T - температура. При комнатной температуре ($T \approx 300^\circ\text{K}$) условие (1) дает $t \gg 1,6 \cdot 10^{-13}$ сек. Следовательно, на термодинамические характеристики вещества могут влиять только такие флуктуации, время существования которых по крайней мере имеет порядок 10^{-12} сек.

В термодинамической теории флуктуаций предполагается, что энергия системы аддитивно складывается из энергий отдельных ее микрообъемов ν_i , которые в дальнейшем будут называться областями Кенцига (ОК). Энергия взаимодействия ОК с остальной частью системы считается малой по сравнению с энергией ОК и в дальнейшем не учитывается. Это означает, что энергия ОК однозначно определяется заданием макроскопических переменных, характеризующих состояние. В принципе выводы термодинамической теории флуктуаций точны, если элементы объема, т.е. ОК, бесконечно велики. Однако, на практике результаты достаточно точны и в том случае, когда ОК содержит большое количество элементарных ячеек.

Условие аддитивности энергии приводит к выводу о независимости флуктуаций, происходящих в соседних ОК, т.е. считается, что флуктуации распределены по объему системы хаотически.

Применимость термодинамической теории обусловлена применимостью условия аддитивности энергии системы. Вблизи фазового перехода энергия образования флуктуаций очень мала. Поэтому даже малые взаимодействия между ОК и остальной частью системы могут привести к весьма существенному нарушению условия аддитивности энергии. Ввиду этого, термодинамическое рассмотрение в области фазового перехода является приближенным.

Вблизи фазового перехода корреляция флуктуаций в соседних ОК может стать значительной и, поэтому хаотическое распределение заменяется упорядоченным распределением флуктуаций в пространстве. Следовательно, термодинамические результаты в области фазового перехода следует применять с осторожностью, так как часто они отражают действительность только качественно. Однако для многих случаев, учитывая ограниченную точность экспериментальных измерений, термодинамический подход является вполне удовлетворительным, что и оправдывает далее приведенное рассмотрение и вычисления.

Пусть сегнетоэлектрический твердый раствор занимает объем V и находится в состоянии термодинамического равновесия. Предполагается также, что для твердого раствора применима модель областей Кенцига (МОК), основы которой изложены в работах [18, 19]. Разделим мысленно объем V на большое число N одинаковых малых элементов объема v_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Величина v_i представляет собой средний объем ОК. Флуктуации концентрации в объемах v_i приводят к флуктуациям диэлектрической проницаемости. Чтобы найти макроскопическую диэлектрическую проницаемость всего сегнетоэлектрического образца, следует выбрать некоторую модель. Для этой цели твердый раствор с учетом флуктуаций концентрации можно заменить микродисперсной системой с хаотически распределенными неоднородностями. Такая модель была использована для рассмотрения диэлектрической проницаемости растворов жидкостей [16], но основные предположения с соответствующими изменениями могут быть перенесены также на сегнетоэлектрические твердые растворы.

Диэлектрическая проницаемость дисперсных систем с хаотическим распределением частиц, если ее представить в виде функции объемной доли φ частиц, имеет отрицательные отклонения от аддитивности [20]. С этой точки зрения отрицательное отклонение диэлектрической проницаемости для твердых сегнетоэлектрических растворов, которое наблюдается на опыте и приводит к размытию соответствующего фазового перехода, может быть обусловлено влиянием относительно устойчивых микронеоднородностей, вызванных флуктуациями концентрации. Эти микронеоднородности, по-видимому, можно упрощенно связать с наличием ОК.

Для расчета макроскопической диэлектрической проницаемости твердого раствора воспользуемся представлением о локальной диэлектрической проницаемости ϵ_0 , зависящей от координат, т.е.

$$\epsilon_0 = \epsilon_0(x, y, z).$$

Она представляет собой диэлектрическую проницаемость, которую имел бы твердый сегнетоэлектрический раствор при условии, что по всему объему V состояние раствора было бы таким же, как в элементе объема $dx dy dz$. Благодаря функциям концентрации, локальная диэлектрическая проницаемость в различных элементах объема v_i (ОК) может иметь неодинаковые значения. Несмотря на это, локальная диэлектрическая проницаемость каждого из объемов колеблется вокруг некоторого среднего значения $\bar{\epsilon}_0$, одинакового для всех v_i . Величина $\bar{\epsilon}_0$ соответствует диэлектрической проницаемости в состоянии равновесия в предположении, что в этом состоянии отсутствуют флуктуации, т.е. свойства твердого раствора во всем объеме совпадают с их средними локальными значениями.

Ввиду наличия флуктуаций концентрации твердый раствор становится в известной степени неоднородным и макроскопическая диэлектрическая проницаемость ϵ может отличаться от ϵ_0 . Для вычисления разности $\bar{\epsilon}_0 - \epsilon$ удобно заменить реальный твердый раствор гетерогенной системой, где каждый элемент объема v_i имеет локальную диэлектри-

ческую проницаемость ϵ_{oi} , которую можно записать в виде [16]

$$\epsilon_{oi} = \bar{\epsilon}_0 + \Delta\epsilon_{oi} \quad (2)$$

Совокупность этих значений образует в первом приближении непрерывное статистическое распределение, гауссовское или близкое к гауссовскому. Поэтому среднее статистическое значение диэлектрической проницаемости отдельной ОК равно $\bar{\epsilon}_0$, т.е. такое же как среднее значение локальной диэлектрической проницаемости твердого сегнетоэлектрического раствора.

Ввиду отрицательного отклонения от аддитивности макроскопическая диэлектрическая проницаемость всей гетерогенной системы (модели раствора) при любых возможных расположениях элементов объема v_i всегда должна быть меньше чем $\bar{\epsilon}_0$. В далее приведенных теоретических расчетах используется предположение о том, что макроскопические диэлектрические проницаемости ϵ гетерогенной модели и реального твердого раствора одинаковы. Это означает, что наличие флуктуаций концентрации в реальном твердом растворе должно приводить к такой же разности $\bar{\epsilon}_0 - \epsilon$, что и неоднородности в рассматриваемой модели.

§3. Влияние флуктуаций концентрации на диэлектрическую проницаемость вне области дисперсии

Рассмотрим общий случай твердого сегнетоэлектрического раствора, состоящего из N_1, N_2, \dots, N_M молекул компонентов $1, 2, \dots, M$, не учитывая анизотропию. Предположим, что распределение флуктуаций $\Delta\epsilon_{oi}$ в формуле (2) является гауссовским, т.е. симметричным относительно положительных и отрицательных отклонений ϵ_{oi} от $\bar{\epsilon}_0$ [16, 20, 21]. Вероятность dw_i найти значение диэлектрической проницаемости ϵ_{oi} определяется отношением суммарного объема всех v_i , в которых $\epsilon_0(x, y, z) = \epsilon_{oi}$, к объему твердого раствора:

$$dw_i = \frac{n_i v_i}{V} , \quad (3)$$

где n_i - число ОК с $\epsilon_0(x, y, z) = \epsilon_{0i}$. Физическая интерпретация вероятности заключается в том, что она равна объемной доли ОК с локальной диэлектрической проницаемостью ϵ_{0i} . Следовательно, должно иметь место условие нормировки

$$\sum dw_i = \frac{1}{V} \sum n_i v_i = 1 . \quad (4)$$

Если твердый раствор находится в однородном внешнем поле \vec{E}_0 и плотность свободных зарядов внутри равна нулю, что, очевидно, имеет место в том случае, когда заряды не накапливаются на границах раздела отдельных ОК, то потенциал электрического поля Φ удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta \Phi = 0 \quad (5)$$

Это уравнение имеет место также для каждой из ОК в отдельности, т.е.

$$\Delta \Phi_i = 0 \quad (6)$$

Вдоль поверхности раздела двух соседних ОК, например, i -го и k -го, должны выполняться граничные условия для потенциалов

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial s} = \frac{\partial \Phi_k}{\partial s} , \quad (7)$$

$$\epsilon_{0i} \frac{\partial \Phi_i}{\partial q_i} + \epsilon_{0k} \frac{\partial \Phi_k}{\partial q_k} = 0 , \quad (8)$$

где $\frac{\partial}{\partial s}$ обозначает дифференцирование по любому направлению, лежащему в касательной плоскости к поверхности раздела ОК, а $\frac{\partial}{\partial q_i}$ и $\frac{\partial}{\partial q_k}$ - производные по нормальям, направленным, соответственно, в i -ую и k -ую ОК.

Из условия (8) получается

$$\frac{\epsilon_{0i}}{\epsilon_{0k}} = - \frac{\frac{\partial \Phi_k}{\partial q_k}}{\frac{\partial \Phi_i}{\partial q_i}} \quad (9)$$

В частном случае, если под элементом объема с индексом k понимать весь объем за исключением i -го элемента, то

$\epsilon_{ок} = \epsilon$ и

$$\frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon} = - \frac{\frac{\partial \phi}{\partial q}}{\frac{\partial \phi_i}{\partial q_i}} \quad (10)$$

Аналогично для любой k -й ОК

$$\frac{\epsilon_{ок}}{\epsilon} = - \frac{\frac{\partial \phi}{\partial q}}{\frac{\partial \phi_k}{\partial q_k}} \quad (11)$$

Из формул (10) и (11) получается

$$\frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon_{ок}} = - \frac{\frac{\partial \phi_k}{\partial q_k} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial q}}{\frac{\partial \phi_i}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial q}} = \frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon} \cdot \frac{\partial \phi_k}{\partial q_k} \quad (12)$$

Подобные выражения могут быть получены для всех остальных ОК.

Из формул (9), (10), (11) и (12) следует, что при изменении ϵ_{oi} , $\epsilon_{ок}$ и ϵ в одинаковое число раз отношения

$$\frac{\partial \phi}{\partial q} : \frac{\partial \phi_k}{\partial q_k}, \quad \frac{\partial \phi_k}{\partial q_k} : \frac{\partial \phi_i}{\partial q_i}$$

и

$$\frac{\partial \phi}{\partial q} : \frac{\partial \phi_i}{\partial q_i}$$

не изменятся. Поэтому для любой пары ОК имеет место соотношение [16, 21]

$$\frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon_{ок}} = \frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon} C_{ik}, \quad (13)$$

где C_{ik} - некоторая постоянная. Формула (13) выражает так называемую теорему пропорциональности, согласно которой увеличение в одно и то же число раз диэлектрической проницаемости ϵ_{oi} , $\epsilon_{ок}$, ... всех фаз системы приводит к возрастанию в то же число раз средней макроскопической диэлектрической проницаемости ϵ всей гетерогенной системы [16].

Это дает возможность, используя метод работы [22], заменить твердый сегнетоэлектрический раствор некоторой вспомогательной системой с тем же распределением ОК, но с локальными диэлектрическими проницаемостями, уменьшенными в ϵ раз. При таком подходе ОК с индексом i характеризуется безразмерной диэлектрической проницаемостью

$$\eta_i = \frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon} \quad (i = 1, 2, \dots, L) \quad (14)$$

Согласно теореме пропорциональности макроскопическая диэлектрическая проницаемость также уменьшится в ϵ раз, что характеризуется безразмерной величиной $\eta = 1$.

Использование упомянутой вспомогательной системы дает возможность привести задачу о поляризации ОК раствора с локальной диэлектрической проницаемостью ϵ_i к задаче о поляризации такой же ОК в вакууме. Если в реальном твердом растворе среднее макроскопическое поле \vec{E} будет отличаться от поля в вакууме \vec{E}_0 , то во вспомогательной системе $\vec{E} = \vec{E}_0$. Это существенно упрощает дальнейшие расчеты.

Для удобства расчета предполагается, что ОК имеет сферическую форму (если форма ОК отличается от сферической, то всегда объем можно заменить мысленно эквивалентными в отношении поляризации сферами). Решение уравнения Лапласа (6) в этом случае дает

$$\vec{E}_i = \frac{3\vec{E}_0}{(\eta_i + 2)} \quad (15)$$

Электрический момент ОК равен

$$\vec{P}_i v_i = \frac{\eta_i - 1}{4\pi} \cdot \vec{E}_i v_i = \frac{\eta_i - 1}{4\pi} \cdot \frac{3\vec{E}_0}{\eta_i + 2} \cdot v_i \quad (16)$$

где \vec{P}_i - поляризация единицы объема с безразмерной диэлектрической проницаемостью η_i . Полная поляризация единицы объема вспомогательной системы с учетом всего набора η_i равна

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \frac{1}{V} \sum n_i v_i \vec{P}_i = \frac{3}{4\pi} \sum \frac{\eta_i - 1}{\eta_i + 2} \vec{E}_0 v_i n_i = \\ &= \frac{\vec{D} - \vec{E}_0}{4\pi} = \frac{\eta - 1}{4\pi} \vec{E}_0 = \sum \vec{P}_i dw_i \end{aligned} \quad (17)$$

Так как $\eta = 1$, то поляризация вспомогательной системы тождественно равна нулю, т.е. такая система макроскопически ведет себя как нейтральная. Из соотношений (17) вытекает

$$\begin{aligned} \sum \vec{P}_i dw_i &= \frac{3}{4\pi} \vec{E}_0 \sum \frac{\eta_i - 1}{\eta_i + 2} n_i v_i = \\ &= \frac{3V}{4\pi} \vec{E}_0 \sum \frac{\eta_i - 1}{\eta_i + 2} dw_i = 0, \end{aligned}$$

или

$$\sum \frac{\eta_i - 1}{\eta_i + 2} dw_i = 0 \quad (18)$$

Если перейти от вспомогательной системы к реальной, что достигается умножением безразмерных диэлектрических проницаемостей η_i на величину ϵ , вместо формулы (18) получаем

$$\sum \frac{\epsilon_{oi} - \epsilon}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dw_i = 0 \quad (19)$$

Так как вероятность dw_i нормирована, то, используя условие (4) и очевидное тождество

$$\frac{\epsilon_{oi} - \epsilon}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} = 1 - \frac{3\epsilon}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon},$$

из формулы (19) имеем

$$\sum \frac{dw_i}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} = \frac{1}{3\epsilon} \quad (20)$$

В случае гауссовского распределения

$$dw_i = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \exp(-Ax^2) d\epsilon_{oi} \quad (21)$$

где

$$x = \epsilon_{oi} - \bar{\epsilon}_o \quad , \quad (22)$$

$$A^{-1} = 2 \overline{(\epsilon_{oi} - \bar{\epsilon}_o)^2} = 2 \overline{(\Delta \epsilon_o)^2} \quad (23)$$

Если предполагать, что возможные значения ϵ_{oi} имеют квази непрерывный спектр, что, по-видимому, имеет место при достаточно малых микрообъемах и при большом их количестве, то, заменяя суммирование интегрированием, условие (20) запишем в виде

$$\sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx_i = \frac{1}{3\epsilon} \quad (24)$$

Рассмотрим произвольный параметр y , характеризующий равновесное состояние твердого сегнетоэлектрического раствора в объеме V . В качестве y может быть выбрана температура T , давление p , концентрация φ и т.д. Так как локальная диэлектрическая проницаемость ϵ_{oi} не характеризует равновесное состояние твердого раствора в целом, то, очевидно,

$$\frac{d\epsilon_{oi}}{dy} = 0 \quad , \quad (25)$$

в то время как $\epsilon = \epsilon(y)$. Дифференцируя уравнение (24) по параметру y и учитывая формулу (25), получаем

$$\frac{1}{3\epsilon^2} \cdot \frac{d\epsilon}{dy} = \frac{dA}{dy} J_1 + 2 \frac{d\epsilon}{dy} J_2 - 2 \frac{d\bar{\epsilon}}{dy} A J_3 - \frac{1}{2} \frac{dA}{dy} \cdot \frac{1}{A} J_4 \quad , \quad (26)$$

где

$$J_1 = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{x^2 e^{-Ax^2}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx \quad , \quad (27)$$

$$J_2 = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2}}{(\epsilon_{oi} + 2\epsilon)^2} dx \quad , \quad (28)$$

$$J_3 = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{x e^{-Ax^2}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx \quad , \quad (29)$$

$$J_4 = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx \quad (30)$$

Выражение (26) позволяет выяснить зависимость ϵ от различных параметров, характеризующих равновесное состояние твердого сегнетоэлектрического раствора. Ввиду наличия гауссовского распределения в подынтегральных выражениях, пределы интегрирования можно без существенной погрешности распространить на интервал от минус бесконечности до плюс бесконечности.

Вычислим интегралы, входящие в формулу (26). Интеграл J_4 вычисляется сразу же, если учесть формулу (24). Для интеграла J_3 имеем:

$$\begin{aligned} J_3 &= \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2} \epsilon_{oi}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx - \bar{\epsilon}_0 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx = \\ &= \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2} \epsilon_{oi}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx - \frac{\bar{\epsilon}_0}{3\epsilon} \end{aligned}$$

где для нахождения второго слагаемого использована формула (24). Так как

$$\frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} = 1 - \frac{2\epsilon}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} \quad ,$$

то

$$\sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2} \epsilon_{oi}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int e^{-Ax^2} dx - 2\epsilon \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2}}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} dx = \frac{1}{3} \quad (31)$$

если воспользоваться формулой

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad .$$

Следовательно,

$$J_3 = \frac{1}{3} - \frac{\bar{\epsilon}_0}{3\epsilon} \quad (32)$$

Далее, из формул (24) и (31) находим

$$\begin{aligned}
 J_1 &= \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2} \xi_{0i}^2}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} dx - 2\bar{\varepsilon}_0 \int \frac{e^{-Ax^2} \xi_{0i}}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} dx + \frac{(\bar{\varepsilon}_0)^2}{3\varepsilon} = \\
 &= \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2} \xi_{0i}^2}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} dx - \frac{2\bar{\varepsilon}_0}{3} + \frac{(\bar{\varepsilon}_0)^2}{3\varepsilon} . \quad (33)
 \end{aligned}$$

Если использовать тождество

$$\frac{\xi_{0i}^2}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} = \xi_{0i} - 2\varepsilon + \frac{4\varepsilon^2}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} ,$$

то

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2} \xi_{0i}^2}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} dx &= \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int e^{-Ax^2} \xi_{0i} dx - 2\varepsilon \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int e^{-Ax^2} dx + \\
 + 4\varepsilon^2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2}}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} dx &= \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int e^{-Ax^2} (x + \bar{\varepsilon}_0) dx - 2\varepsilon + \frac{4}{3}\varepsilon . \quad (34)
 \end{aligned}$$

Так как

$$\sqrt{\frac{A}{\pi}} \int e^{-Ax^2} (x + \bar{\varepsilon}_0) dx = \bar{\varepsilon}_0 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int e^{-Ax^2} dx = \bar{\varepsilon}_0 , \quad (35)$$

где учтено, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax^2} x dx = 0 ,$$

то из выражений (33), (34) и (35) имеем

$$J_1 = \frac{1}{3} \bar{\varepsilon}_0 - \frac{2}{3} \varepsilon + \frac{(\bar{\varepsilon}_0)^2}{3\varepsilon} . \quad (36)$$

Наконец, интеграл (28) вычисляется интегрированием по частям:

$$\begin{aligned}
 J_2 &= \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{e^{-Ax^2} dx}{(\xi_{0i} + 2\varepsilon)^2} = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \frac{e^{-Ax^2}}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \\
 + \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int \frac{(-2Ax) e^{-Ax^2}}{\xi_{0i} + 2\varepsilon} dx &= -2A J_3 . \quad (37)
 \end{aligned}$$

Таким образом, используя формулы (24), (32), (36) и (37), окончательно получаем

$$\frac{1}{3\bar{\epsilon}^2} \frac{d\bar{\epsilon}}{dy} = \frac{4}{3} A \frac{d\bar{\epsilon}}{dy} \left(\frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon} - 1 \right) + \frac{2}{3} A \frac{d\bar{\epsilon}_0}{dy} \left(\frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon} - 1 \right) + \frac{dA}{dy} \left(\frac{\bar{\epsilon}_0}{3} + \frac{(\bar{\epsilon}_0)^2}{3\bar{\epsilon}} - \frac{2}{3} \epsilon - \frac{1}{6\bar{\epsilon}A} \right) \quad (38)$$

С учетом соотношения (23) выражение (38) можно переписать также в виде [16]

$$\frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon} = 1 + \frac{(\Delta\bar{\epsilon}_0)^2}{\bar{\epsilon}^2(2+\delta)} + \frac{\frac{d \ln(\Delta\bar{\epsilon}_0)}{dy}}{2 \frac{d\bar{\epsilon}}{dy} (2+\delta)} \cdot \left(\bar{\epsilon} + \frac{(\bar{\epsilon}_0)^2}{\bar{\epsilon}} - 2\epsilon - \frac{(\Delta\bar{\epsilon}_0)^2}{\bar{\epsilon}} \right) \quad (39)$$

где

$$\delta = \frac{d\bar{\epsilon}}{dy} : \frac{d\bar{\epsilon}}{dy} \quad (40)$$

Третий член в формуле (39) из-за логарифмической зависимости от $\Delta\bar{\epsilon}_0$, обычно меньше чем первые два и, поэтому в приближенных расчетах может быть отброшен.

Если разброс локальной диэлектрической проницаемости связан с температурными флуктуациями, вызванными флуктуациями концентрации, то

$$\Delta\bar{\epsilon}_0 = \frac{\partial\bar{\epsilon}_0}{\partial T} \Delta T,$$

откуда

$$(\Delta\bar{\epsilon}_0)^2 = \Phi^2 (\Delta T)^2, \quad \Phi = \frac{\partial\bar{\epsilon}_0}{\partial T},$$

и на основании формулы (39), учитывая вышеупомянутое приближение, получаем

$$\frac{\bar{\epsilon}_0}{\bar{\epsilon}} = 1 + \frac{\Phi^2 (\Delta T)^2}{(2+\delta)\bar{\epsilon}^2} \quad (41)$$

Решая уравнение (41) относительно $\bar{\epsilon}$, с учетом отрицательного отклонения от аддитивности для диэлектрической проницаемости твердых растворов имеем

$$\varepsilon = \frac{\bar{\varepsilon}_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{\bar{\varepsilon}_0}{2}\right)^2 - \frac{C^2}{3} (\Delta T)^2} \quad (42)$$

Если для простоты предположить, что в каждой ОК может произойти фазовый переход второго рода, то [23]

$$\bar{\varepsilon}_- = -\frac{\mathcal{F}_-}{\mathcal{L}_-(T-T_0)} = -\frac{C_-}{T-T_0}, \quad (T < T_0) \quad (43)$$

$$\bar{\varepsilon}_+ = \frac{2\mathcal{F}_+}{\mathcal{L}_+(T-T_0)} = \frac{C_+}{T-T_0}, \quad (T > T_0) \quad (44)$$

где

$$C_- = \frac{\mathcal{F}_-}{\mathcal{L}_0}, \quad C_+ = \frac{2\mathcal{F}_+}{\mathcal{L}_0},$$

T_0 - средняя температура Кюри, \mathcal{L}_0 - постоянная. Из соотношений (43) и (44) получается

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}_-}{\partial T} = \frac{C_-}{(T-T_0)^2}, \quad (T < T_0)$$

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}_+}{\partial T} = -\frac{C_+}{(T-T_0)^2} \quad (T > T_0)$$

и, поэтому

$$\varepsilon = \frac{\bar{\varepsilon}_-}{2} + \sqrt{\left(\frac{\bar{\varepsilon}_-}{2}\right)^2 - \frac{C_-^2}{(2+\delta)(T-T_0)^4} (\Delta T)^2}, \quad (T < T_0) \quad (45)$$

$$\varepsilon = \frac{\bar{\varepsilon}_+}{2} + \sqrt{\left(\frac{\bar{\varepsilon}_+}{2}\right)^2 - \frac{C_+^2}{(2+\delta)(T-T_0)^4} (\Delta T)^2}, \quad (T > T_0) \quad (46)$$

Объединяя формулы (45) и (46), имеем

$$\varepsilon = \frac{\bar{\varepsilon}_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{\bar{\varepsilon}_0}{2}\right)^2 - \frac{C_{\pm}^2 (\Delta T)^2}{(2+\delta)(T-T_0)^4}} =$$

$$= \frac{C_{\mp}}{2(T-T_0)} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4(\Delta T)^2}{(2+\delta)(T-T_0)^2}} \right) ; \quad (47)$$

где решение с C_- годится при $T < T_0$, а с C_+ - в случае $T > T_0$.

Как известно, в параэлектрической фазе для диэлектрической проницаемости имеет место закон Кюри-Вейсса [24]:

$$\epsilon = \frac{C_w}{T-T_0} , \quad (T > T_0) \quad (48)$$

где C_w - постоянная Кюри-Вейсса. Сравнивая формулы (47) и (48), получаем постоянную Кюри-Вейсса C_w для твердых сегнетоэлектрических растворов с учетом термических флуктуаций:

$$\tilde{C}_w = \frac{1}{2} C_w \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4(\Delta T)^2}{(2+\delta)(T-T_0)^2}} \right) , \quad (49)$$

так как $C_w = C_+$. Как видно, учет термических флуктуаций приводит к тому, что постоянная Кюри-Вейсса уже не является строгой постоянной, а зависит от температуры. Практически отличие от обычной постоянной Кюри-Вейсса наблюдается только в весьма узком интервале температур вблизи точки Кюри, т.к. именно в этом интервале $(\Delta T)^2$ отлична от нуля.

Вещественность выражения (47) приводит к условию

$$\frac{4(\Delta T)^2}{(2+\delta)(T-T_0)^2} \leq 1 , \quad (50)$$

откуда

$$(\Delta T)^2 \leq \frac{2+\delta}{4} (T-T_0)^2 \quad (51)$$

Приближение к точке фазового перехода вызывает уменьшение правой части неравенства (51), благодаря наличию множителя $(T - T_0)^2$. Так как при этом термические флуктуации согласно общей теории флуктуаций при фазовых переходах дол-

жны возрастать, то уменьшение множителя $(T - T_0)^2$ должно компенсироваться ростом величины δ . Следовательно, вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода величина

$$\delta = \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} : \frac{d\epsilon}{dT}$$

должна возрастать. Этот факт соответствует увеличению размытия кривой $\epsilon = \epsilon(T)$ по сравнению с кривой $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(T)$. Таким образом, наличие термических флуктуаций приводит к размытию фазового перехода.

Если считать, что разброс значений диэлектрической проницаемости в ОК вызван флуктуациями концентрации φ , то

$$\overline{(\Delta\epsilon_0)^2} = \left(\frac{\partial\epsilon_0}{\partial\varphi}\right)^2 \overline{(\Delta\varphi)^2} = g^2 \overline{(\Delta\varphi)^2},$$

и вместо формул (45) и (46) имеем

$$\epsilon = \frac{\bar{\epsilon}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\bar{\epsilon}}{2}\right)^2 - \frac{g^2}{2+\delta} \overline{(\Delta\varphi)^2}} = \frac{\bar{\epsilon}_0}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4g^2}{(2+\delta)\bar{\epsilon}_0^2} \overline{(\Delta\varphi)^2}}\right). \quad (52)$$

Из вещественности выражения (52) имеем

$$\frac{4g^2}{(2+\delta)\bar{\epsilon}_0^2} \overline{(\Delta\varphi)^2} \leq 1,$$

или

$$\overline{(\Delta\varphi)^2} \leq \frac{(2+\delta)\bar{\epsilon}_0^2}{4g^2} = \frac{(2+\delta)\bar{\epsilon}_0^2}{4\left(\frac{\partial\epsilon_0}{\partial\varphi}\right)^2}. \quad (53)$$

Так как в этом случае

$$\delta = \frac{d\bar{\epsilon}}{d\varphi} : \frac{d\epsilon}{d\varphi},$$

то

$$\frac{d\bar{\epsilon}}{d\varphi} = \delta \frac{d\epsilon}{d\varphi}$$

и

$$\overline{(\Delta\varphi)^2} \leq \frac{(2+\delta)\bar{\epsilon}_0^2}{4\delta^2\left(\frac{d\epsilon}{d\varphi}\right)^2} = \frac{(2+\delta)C_T^2}{4\delta^2\left(\frac{d\epsilon}{d\varphi}\right)^2(T-T_0)^2}, \quad (54)$$

где для $\bar{\epsilon}$ использованы выражения (43) и (44). Так как $\overline{(\Delta\varphi)^2}$ определяется свойствами рассматриваемого твердого раствора и в области фазового перехода в первом приближе-

нии может считаться постоянной, то приближение к точке $T = T_0$ должно сопровождаться уменьшением величины

$$\frac{2 + \delta}{\delta^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} \right)^2}$$

Это условие в принципе может быть удовлетворено в двух случаях: при $\delta \lesssim 1$, когда

$$\frac{d\bar{\epsilon}_0}{d\varphi} \lesssim \frac{d\epsilon}{d\varphi} \quad (55)$$

и

$$\lim_{T \rightarrow T_0} \delta^2 \left(\frac{d\epsilon}{d\varphi} \right)^2 \rightarrow \infty \quad (56)$$

и при больших значениях δ , когда

$$\frac{d\bar{\epsilon}_0}{d\varphi} \gg \frac{d\epsilon}{d\varphi} \quad (57)$$

и

$$\lim_{T \rightarrow T_0} \delta \left(\frac{d\epsilon}{d\varphi} \right)^2 \rightarrow \infty \quad (58)$$

В первом случае ($\delta \lesssim 1$), учитывая формулу (55), видим, что флуктуации концентрации приводят к более острому или к неизменному пику макроскопической диэлектрической проницаемости ϵ по сравнению с локальной диэлектрической проницаемостью. Следовательно, для этой группы веществ добавление другой компоненты может сделать сегнетоэлектрический фазовый переход более четким или практически оставить без изменений. Это вообще соответствует экспериментальным данным, на что было обращено внимание в работе [18]. Такую группу веществ образуют твердые растворы, у которых характер фазового перехода в пределах одного и того же ряда не меняется, т.е. остается четким независимо от изменения соотношения компонент и смещения температуры фазового перехода. Эта группа веществ, судя по данным, приводящимся в литературе, менее обширна и может в известной степени рассматриваться как исключение из общего правила. Примером таких веществ являются твердые растворы

$(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ [25], $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ [26, 27] и $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ [28, 29].

Во втором случае ($\delta \gg 1$) наличие флуктуаций концентрации второй компоненты приводит к усилению размытия сегнетоэлектрического фазового перехода. Это соответствует группе веществ - твердых растворов, у которых в пределах одного и того же ряда характер фазового перехода претерпевает существенные изменения по мере постепенного изменения соотношения компонент. Здесь одновременно с соответствующим понижением температуры превращения происходит эволюция фазового перехода от четкого к размытому или, по крайней мере, от менее размытого к более размытому [18]. В эту весьма многочисленную группу веществ входит ряд сегнетоэлектрических твердых растворов, имеющих структуру типа перовскита, калиево-вольфрамовой бронзы или слоистую структуру. В качестве примера твердых растворов, имеющих структуру типа перовскита можно привести $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ [8, 28], $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ [28, 30], $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ [31], $(\text{Ba}, \text{Ni})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ [32], $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [33], $(\text{Pb}, \text{Bi}_{2/3})\text{TiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ [4] и ряд других (см. [18]).

Таким образом, выше рассмотренный подход дает возможность объяснить некоторые закономерности изменения характера фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах. В отличие от случая термических флуктуаций, которые могут привести только к увеличению размытия, флуктуации концентрации могут привести к более разнообразным эффектам.

В случае бинарных растворов микрогетерогенную систему, моделирующую твердый раствор с учетом флуктуаций, можно заменить смесью твердых диэлектриков, где

$$\bar{\epsilon} = f(\epsilon_1, \epsilon_2, \varphi) \quad (59)$$

Здесь ϵ_1 и ϵ_2 - диэлектрические проницаемости соответствующих компонент. Если в качестве примера взять зависимость вида [34]

$$\bar{\epsilon} = \varphi\epsilon_1 + (1-\varphi)\epsilon_2 \quad ,$$

то

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \varphi} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad ,$$

и согласно формуле (54) имеем:

$$\overline{(\Delta \varphi)^2} \leq \frac{(2 + \delta) C_7^2}{4 \delta^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 (T - T_0)^2} \quad (60)$$

В этом случае $\overline{(\Delta \varphi)^2}$ при заданных других условиях обусловлен разностью $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Приближение к точке фазового перехода в этом случае всегда должно сопровождаться ростом δ , т.е. ростом размытия. Следовательно, определенный выбор функции типа (59) может привести к направленному влиянию флуктуаций концентрации.

Аналогично можно исследовать влияние других функциональных зависимостей вида (59) на характер изменения сегнетоэлектрического фазового перехода.

До сих пор было использовано приближенное выражение типа (4I) вместо (39). В действительности выражение типа (4I) является точным в области, где $\overline{(\Delta T)^2}$ или, соответственно, $\overline{(\Delta \varphi)^2}$ проходит через максимум, т.е. около тех значений y , при которых

$$\frac{d \ln \overline{(\Delta \varepsilon_0)^2}}{dy} = 0 \quad (61)$$

Из общих физических соображений, по-видимому, можно сделать вывод, что это имеет место вблизи точки фазового перехода ($T \approx T_0$) для термических флуктуаций и при $\varphi = 0,5$ для флуктуаций концентрации. Это следует учесть при практическом использовании полученных формул. В случае термических флуктуаций не возникает трудностей в этом плане, так как интерес представляет именно область $T \approx T_0$. При рассмотрении флуктуаций концентрации выше приведенные выражения применимы только для достаточно больших концентраций, близких к $\varphi \approx 0,5$.

При выводе основных формул предполагалось, что распределение флуктуаций по ОК является гауссовским. Такое предположение строго обосновано в тех случаях, когда флуктуации в любых не перекрывающихся между собой объемах статистически независимы [35]. Если же корреляция флуктуаций значительна, то гауссовское распределение имеет место, если величины

$$\rho_{\kappa\epsilon} = \overline{\Delta E_{\text{ок}} \Delta E_{\text{св}}}$$

могут быть выражены в форме [35]

$$\rho(v, v') = \frac{1}{v v'} \int_v \int_{v'} P(\vec{r}, \vec{r}') dv dv', \quad (62)$$

где v и v' - области флуктуаций $\Delta E_{\text{ок}}$ и $\Delta E_{\text{св}}$, а \vec{r} и \vec{r}' - радиус-векторы этих областей.

Интеграл (62) представляет собой интеграл Стильбеса. Область применимости условия (62), которое одновременно определяет применимость гауссовского распределения, ограничивается условиями существования этого интеграла. В случае достаточно малых элементов априорного доказательства выполнимости этих условий не имеется [16]. Ввиду этого следует выяснить роль распределений флуктуаций, отличных от гауссовского.

Обозначим через $d\omega(x)$ неизвестное распределение вероятностей флуктуаций по элементам объема dv . Повторяя рассуждения, аналогичные предыдущим, вместо формулы (24) получим

$$\int \frac{d\omega(x)}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon} = \frac{1}{3\epsilon} \quad (63)$$

Введем функцию $g(v)$, учитывающую отклонение $d\omega(x)$ от гауссовского распределения $d\omega$ [16]:

$$g(v) = \frac{\int \frac{d\omega(x)}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon}}{\int \frac{d\omega}{\epsilon_{oi} + 2\epsilon}} \quad (64)$$

Очевидно, должны иметь место асимптотические свойства: при $d\nu \rightarrow \infty$ во всех случаях $d\nu(x) \rightarrow d\nu$ и $g(\nu) \rightarrow 1$. Формула (64) дает возможность представить выражение (63) в виде

$$g(\nu) \int \frac{d\nu(x)}{\epsilon_{0i} + 2\epsilon} = \frac{1}{3\epsilon}, \quad (65)$$

что, в свою очередь, вместо двух первых членов формулы (39) дает

$$\frac{\bar{\epsilon}_0}{\epsilon} = 1 + \frac{(\Delta\epsilon_0)^2}{g(\nu)(2+\delta)} \quad (66)$$

Дальнейшие члены отброшены ввиду их малости. Из формулы (66) видно, что в случае $g(\nu) < 1$ увеличивается, а в случае $g(\nu) > 1$ уменьшается роль флуктуаций, вычисленных по гауссовскому распределению.

§4. Влияние флуктуаций концентрации на диэлектрическую проницаемость в области дисперсии

В области дисперсии макроскопическая диэлектрическая проницаемость твердого сегнетоэлектрического раствора является комплексной величиной:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2,$$

и энергия поля, поглощаемого веществом, пропорциональна мнимой части. Вследствие флуктуаций локальные значения диэлектрической проницаемости ϵ_{10i} и ϵ_{20i} отличны от их средних значений $\bar{\epsilon}_{10}$ и $\bar{\epsilon}_{20}$. Обозначим через

$$\Delta\epsilon_{10i} = \epsilon_{10i} - \bar{\epsilon}_{10}, \quad (67)$$

$$\Delta\epsilon_{20i} = \epsilon_{20i} - \bar{\epsilon}_{20} \quad (68)$$

флуктуации локальных значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в объеме v_i , имеющих место в данный момент времени. Предполагая, что распределение флуктуаций является гауссовским, имеем

$$\begin{aligned} d\omega_i &= \sqrt{\frac{A_1}{\alpha}} \exp[-A_1 (\Delta \varepsilon_{10i})^2] d\varepsilon_{10i} = \\ &= \sqrt{\frac{A_2}{\alpha}} \exp[-A_2 (\Delta \varepsilon_{20i})^2] d\varepsilon_{20i} , \end{aligned} \quad (69)$$

где

$$A_1^{-1} = 2 \overline{(\varepsilon_{10i} - \bar{\varepsilon}_{10})^2} = 2 \overline{(\Delta \varepsilon_{10i})^2} , \quad (70)$$

$$A_2^{-1} = 2 \overline{(\varepsilon_{20i} - \bar{\varepsilon}_{20})^2} = 2 \overline{(\Delta \varepsilon_{20i})^2} . \quad (71)$$

Используя теорему пропорциональности, справедливую и в случае сред с комплексными значениями диэлектрических проницаемостей [36], так же как в случае отсутствия дисперсии (5.2) заменим раствор вспомогательной системой с тем же распределением ОК с объемом v_i , но с локальными комплексными диэлектрическими пропорциональностями, уменьшенными в ε раз. В дальнейшем в основном следуем методу, изложенному в работах [16, 37-39].

Предполагая, что флуктуации меняются непрерывно, из формулы (20), имеющей место и для комплексной диэлектрической проницаемости, имеем

$$\sqrt{\frac{A_1}{\alpha}} \int \frac{x \exp[-A_1(x-a)^2]}{x^2 + [b + B(x-a)]^2} dx = \frac{\varepsilon_1}{3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} , \quad (72)$$

$$\sqrt{\frac{A_2}{\alpha}} \int \frac{[b + B(x-a)] \exp[-A_2(x-a)^2]}{x^2 + [b + B(x-a)]^2} dx = \frac{\varepsilon_2}{3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} , \quad (73)$$

где

$$x = \varepsilon_{10i} + 2\varepsilon_1 , \quad dx = d\varepsilon_{10i} ;$$

$$a = \bar{\varepsilon}_{10} + 2\varepsilon_1 , \quad b = \bar{\varepsilon}_{20} + 2\varepsilon_1 .$$

При выводе формул (72) и (73) предполагалось, что имеется некоторая функциональная зависимость

$$\varepsilon_{20i} = f(\varepsilon_{10i}), \quad (74)$$

$$\bar{\varepsilon}_{10i} = f(\bar{\varepsilon}_{10i}), \quad (75)$$

откуда следует

$$\varepsilon_{20i} - \bar{\varepsilon}_{20} = \left(\frac{df(\varepsilon_{10i})}{d\varepsilon_{10i}} \right)_{\varepsilon_{10i} = \bar{\varepsilon}_{10}} (\varepsilon_{10i} - \bar{\varepsilon}_{10}),$$

или

$$\varepsilon_{20i} - \bar{\varepsilon}_{20} = B(\varepsilon_{10i} - \bar{\varepsilon}_{10}), \quad (76)$$

где

$$B = \left(\frac{df(\varepsilon_{10i})}{d\varepsilon_{10i}} \right)_{\varepsilon_{10i} = \bar{\varepsilon}_{10}}. \quad (77)$$

Знаменатель в уравнениях (72) и (73) можно преобразовать, используя формулу

$$x^2 + [\ell + B(x-a)]^2 = x^2 + \ell^2 + 2\ell B(x-a) + B^2(x-a)^2 =$$

$$= x^2(1+B^2) + 2x B(\ell - Ba) + \ell^2 - 2\ell Ba + B^2 a^2 =$$

$$= (1+B^2) \left[x^2 + 2x \frac{B(\ell - Ba)}{1+B^2} + \frac{(\ell - Ba)^2}{1+B^2} \right] =$$

$$= (1+B^2) (x^2 + 2\alpha x + \beta), \quad (78)$$

где

$$\alpha = \frac{B(\ell - Ba)}{1+B^2}, \quad \beta = \frac{(\ell - Ba)^2}{1+B^2} = \frac{1+B^2}{B^2} \alpha^2. \quad (79)$$

При использовании этих преобразований формулы (72) и (73) приобретают вид

$$\sqrt{\frac{A_1}{\pi}} I_1 = (1+B^2) \frac{\epsilon_1}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \quad , \quad (80)$$

$$\sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \left(\frac{B^2}{1+B^2} I_1 + \alpha I_2 \right) = B \frac{\epsilon_1}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \quad , \quad (81)$$

откуда следует

$$\sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \alpha I_2 = \frac{B}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} (\epsilon_2 - B\epsilon_1) \quad , \quad (82)$$

где

$$I_1 = \int \frac{x \exp[-A_1(x-a)^2]}{x^2 + 2\alpha x + \beta} dx \quad , \quad (83)$$

$$I_2 = \int \frac{\exp[-A_1(x-a)^2]}{x^2 + 2\alpha x + \beta} dx \quad . \quad (84)$$

Параметр B можно вычислить, если известна связь между диэлектрическими проницаемостями ϵ_{10i} и ϵ_{10i} . В общем случае эта связь имеет вид [40]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\epsilon_1(\mu) - \epsilon_{\infty}] \frac{\omega}{\omega^2 - \mu^2} d\mu \quad , \quad (85)$$

где ω - частота. В случае, когда диэлектрическую релаксацию можно описать при помощи некоторого набора времен релаксации τ_n ,

$$\epsilon_2(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{y(\tau) \omega \tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = f(\tau_n) \quad . \quad (86)$$

Функция $f(\tau_n)$ есть функция набора τ_n , элементы которого могут лежать в интервале от $\tau = 0$ до $\tau = \infty$. Следовательно,

$$B = \frac{df(\tau_{no})}{d\varepsilon_{10}} \quad , \quad (87)$$

где τ_{no} - набор локальных времен дипольной релаксации. Наконец, в важном частном случае, когда ε_{10} и ε_{20} подчиняются уравнениям Дюбая [40],

$$\varepsilon_{20} = \omega \tau_0 (\varepsilon_{10} - \varepsilon_{\infty}) \quad , \quad (88)$$

где τ_0 означает среднее локальное время релаксации, одинаковое для всех ОК, имеем

$$B = \omega \tau_0 \quad . \quad (89)$$

Для выяснения влияния флуктуаций состава или других физических величин продифференцируем обе стороны интегральных уравнений (80) и (81) по некоторому термодинамическому параметру y , характеризующему равновесное состояние раствора. При дифференцировании учитывается, что

$$\frac{d\varepsilon_{10i}}{dy} = 0 \quad ,$$

так как ε_{10i} не является функцией состояния раствора в целом. Вводя обозначения

$$h_1 = x - \varepsilon_{10i} + 2\varepsilon_1 \quad , \quad h_2 = \varepsilon_{10i} - \bar{\varepsilon}_{10} \quad (90)$$

и дифференцируя выражение (80), имеем

$$\begin{aligned} & \frac{1+B^2}{3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} \left[\frac{d\varepsilon_1}{dy} (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2) + 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{d\varepsilon_2}{dy} \right] = \\ & = 2\sqrt{\frac{A_2}{\pi}} \frac{d\varepsilon_1}{dy} \int \frac{(h_1^2 - \beta) \exp(-A_2 h_2^2)}{(h_2^2 + 2\alpha h_2 + \beta)^2} d\varepsilon_{10i} - \\ & - 2A_1 \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \frac{d\varepsilon_{10}}{dy} \int \frac{h_1 h_2 \exp(-A_1 h_2^2)}{h_2^2 + 2\alpha h_2 + \beta} d\varepsilon_{10i} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{4B}{1+B^2} \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \cdot \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) .$$

$$\cdot \int \frac{[h_1^2 + \frac{\alpha}{B}(1+B^2)h_2] \exp(-A_1 h_2^2)}{(h_1^2 + 2\alpha h_1 + \beta)^2} d\varepsilon_{10i} -$$

$$- \frac{1}{2\sqrt{A_1 \pi}} \cdot \frac{dA_1}{dy} \int \frac{h_1 \exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2\alpha h_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} +$$

$$+ \frac{dA_1}{dy} \int \frac{h_1 h_2 \exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2\alpha h_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} +$$

$$+ \frac{2\omega B}{1+B^2} \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \int \frac{h_1 \exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2\alpha h_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} +$$

$$+ \frac{2\alpha \gamma}{B} \cdot \omega \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \cdot \int \frac{h_1 \exp(-A_1 h_2^2)}{(h_1^2 + 2\alpha h_1 + \beta)^2} d\varepsilon_{10i} +$$

$$+ 2\omega \frac{B^2 \gamma - \alpha}{B(1+B^2)} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \int \frac{h_1^2 \exp(-A_1 h_2^2)}{(h_1^2 + 2\alpha h_1 + \beta)^2} d\varepsilon_{10i} ,$$

Где

$$\gamma = \frac{1}{1+B^2} \left[(\bar{\varepsilon}_{10} + 2\varepsilon_1) + B(\bar{\varepsilon}_{20} + 2\varepsilon_2) \right] .$$

Далее, из формулы (8I) путем дифференцирования получаем

$$\begin{aligned}
 & \frac{B}{3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \left[(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2) \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) + 2\varepsilon_1\varepsilon_2 \left(B \frac{d\varepsilon_2}{dy} - \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) \right] = \\
 & = -4d \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \frac{d\varepsilon_1}{dy} \int \frac{(h_1 + d) \exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2dh_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} + \\
 & + 2d \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \frac{d\varepsilon_{10}}{dy} \int \frac{h_2 \exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2dh_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} + \\
 & + \frac{2B}{1+B^2} \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) \int \frac{(h_1^2 - \beta) \exp(-A_1 h_2^2)}{(h_1^2 + 2dh_1 + \beta)^2} d\varepsilon_{10i} + \\
 & + \frac{1}{2\sqrt{A_1\pi}} \cdot d \cdot \frac{dA_1}{dy} \int \frac{\exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2dh_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} - \\
 & - d \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \cdot \frac{dA_1}{dy} \int \frac{h_2^2 \exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2dh_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} - \\
 & - \omega \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \frac{B^2\gamma - d}{B(1+B^2)} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \int \frac{\exp(-A_1 h_2^2)}{h_1^2 + 2dh_1 + \beta} d\varepsilon_{10i} + \\
 & + 2d\omega \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \frac{B^2\gamma - d}{B(1+B^2)} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \int \frac{h_2 \exp(-A_1 h_2^2)}{(h_1^2 + 2dh_1 + \beta)^2} d\varepsilon_{10i} + \\
 & + \frac{2d^2\gamma}{B} \cdot \omega \cdot \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \cdot \quad (92)
 \end{aligned}$$

Преобразование формул (91) и (92) и их интегрирование по ε_{10i} с учетом выражений (80), (81) и (82) дает

$$\begin{aligned}
 & \frac{1+B^2}{3(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)} \left[(\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2) \frac{d\varepsilon_1}{dy} + 2\varepsilon_1\varepsilon_2 \frac{d\varepsilon_2}{dy} \right] = \\
 & = -2A_1 \left(\frac{d\varepsilon_{10}}{dy} + 2 \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) T - \frac{1}{2\sqrt{A_1 \mathfrak{K}}} I_1 \cdot \frac{dA_1}{dy} - \\
 & - \frac{4A_1 B}{1+B^2} \left(2T + \frac{1+B^2}{B^2} R \right) \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) + \\
 & + \frac{2\omega B}{1+B^2} \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} I_1 \frac{d\tau_0}{dy} + \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} \frac{dA_1}{dy} \left[-(2\lambda+a) + \right. \\
 & \left. + (3\lambda^2 - \frac{\lambda^2}{B^2} + 2\lambda a) + a(2\lambda+a)I_1 + 2\lambda^2 \frac{1+B^2}{B^2} (\lambda+a)I_2 \right] + \\
 & + \frac{4A_1 B \omega}{1+B^2} \cdot \frac{d\tau_0}{dy} \left(2T + \frac{1+B^2}{B^2} R \right) \frac{B^2 \gamma - \lambda}{B(1+B^2)} + \\
 & + \frac{\omega \lambda}{B} \cdot \frac{d\tau_0}{dy} \left[\sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} I_2 + 2A_1 \left(T + \frac{1+B^2}{B^2} R \right) \right], \quad (93)
 \end{aligned}$$

$$\frac{B}{3(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)} \left[(\varepsilon_1^2-\varepsilon_2^2) \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} + B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) + 2\varepsilon_1\varepsilon_2 \left(B \frac{d\varepsilon_2}{dy} - \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) \right] =$$

$$\begin{aligned}
 &= 2A_1 \left(\frac{d\bar{\varepsilon}_{10}}{dy} + 2 \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) R + \frac{2B}{1+B^2} \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} I_2 \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) + \\
 &+ \frac{dI_2}{2\sqrt{A_1\mathfrak{K}}} \cdot \frac{dA_1}{dy} - 2A_1 T \frac{2B}{1+B^2} \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) - \\
 &- \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} \cdot \frac{2B}{1+B^2} \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) - \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} \frac{dA_1}{dy} (2T - aR) - \\
 &- \frac{B^2 \gamma^2 - a}{B(1+B^2)} \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} I_2 \omega \frac{d\varepsilon_0}{dy} + \omega \frac{d\varepsilon_0}{dy} \cdot \frac{B^2 \gamma^2 - a}{B(1+B^2)} \cdot 2A_1 T + \\
 &+ \frac{\omega d\gamma}{B} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \left[\sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} I_2 + 2A_1 (T+R) \right], \quad (94)
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 T &= 1 - (2a + \alpha) I_1 \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} - \beta I_2 \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}}, \quad (95) \\
 R &= \sqrt{\frac{A_1}{\mathfrak{K}}} \cdot a (I_1 + a I_2).
 \end{aligned}$$

В качестве параметра u в уравнениях (93) и (94) могут быть выбраны концентрации компонентов раствора, температура, давление и т.д. Выбор того или иного параметра определяет степень точности получаемых соотношений. Если в качестве параметра u выбрать молярную концентрацию, то из выражений (93) и (94) получаем

$$\bar{\varepsilon}_{10} - \varepsilon_1 = \frac{3(\Delta\varepsilon_{10})^2}{x^2 + y^2} \cdot (xR_1 + yR_2), \quad (96)$$

$$\bar{\varepsilon}_{20} - \varepsilon_2 = \frac{3(\Delta\varepsilon_{20})^2}{x^2 + y^2} \cdot (xR_2 + yR_1), \quad (97)$$

гдѢ

$$X = \left(\frac{d\varepsilon_{1oi}}{dy} + 2 \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) + \frac{2B}{1+B^2} \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) -$$

$$- \frac{\omega B^2 \gamma - d}{B(1+B^2)} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} ,$$

$$y = \frac{2}{1+B^2} \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) - \omega \frac{d\varepsilon_0}{dy} \left[\frac{B^2 \gamma - d}{B^2(1+B^2)} - \frac{d}{B^2} \right] ,$$

$$R_1 = -\varepsilon_1 M_1 - \frac{\varepsilon_2}{B} M_2 , \quad R_2 = \frac{\varepsilon_1}{B} M_2 - \varepsilon_2 M_1 ,$$

$$M_1 = \frac{\varepsilon_1}{3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^2} \left[(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2) \left(B \frac{d\varepsilon_2}{dy} - \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) - \right.$$

$$\left. - 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 \left(B \frac{d\varepsilon_1}{dy} + \frac{d\varepsilon_2}{dy} \right) \right] + \frac{\omega \varepsilon_2}{3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} -$$

$$- \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} I_2 \left[\frac{2B}{1+B^2} \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) - \omega \frac{B^2 \gamma - d}{B(1+B^2)} \frac{d\varepsilon_0}{dy} \right] ,$$

$$M_2 = \frac{B}{3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^2} \left[(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2) \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} + B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) + \right.$$

$$\left. + 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 \left(B \frac{d\varepsilon_2}{dy} - \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) \right] + \omega \frac{d\varepsilon_0}{dy} \cdot \frac{\varepsilon_2 - B\varepsilon_1}{3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} -$$

$$- \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} I_2 \left[\frac{2B}{1+B^2} \left(\frac{d\varepsilon_2}{dy} - B \frac{d\varepsilon_1}{dy} \right) - \omega \frac{B^2 \gamma - d}{B(1+B^2)} \frac{d\varepsilon_0}{dy} + \right.$$

$$\left. + \frac{\omega d}{B} \cdot \frac{d\varepsilon_0}{dy} \right] .$$

Как видно, общие выражения получаются весьма сложными, необозримыми и неудобными для практических применений. Поэтому целесообразно рассмотреть некоторые частные случаи.

I. Время дипольной релаксации ОК весьма слабо зависит от состава твердого раствора, когда приближенно имеет место условие

$$\frac{d\bar{\epsilon}_0}{dy} = 0$$

В этом случае вместо уравнений (96) и (97) имеем

$$\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_1 = \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)(1 + \delta^2)} \cdot \frac{\epsilon_1(P_1 Q_1 - P_2 Q_2) - \epsilon_2(P_1 Q_2 + P_2 Q_1)}{\frac{d\bar{\epsilon}_{10}}{dy} + \frac{2d\epsilon_1}{dy}}, \quad (98)$$

$$\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2 = \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)(1 + \delta^2)} \cdot \frac{\epsilon_1(P_1 Q_2 + P_2 Q_1) + \epsilon_2(P_1 Q_1 - P_2 Q_2)}{\frac{d\bar{\epsilon}_{10}}{dy} + \frac{2d\epsilon_1}{dy}}, \quad (99)$$

где

$$\delta = \frac{\frac{d\bar{\epsilon}_{20}}{dy} + \frac{2d\epsilon_2}{dy}}{\frac{d\bar{\epsilon}_{10}}{dy} + \frac{2d\epsilon_1}{dy}},$$

$$P_1 = (\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2) \frac{d\epsilon_1}{dy} + 2\epsilon_1\epsilon_2 \frac{d\epsilon_2}{dy},$$

$$P_2 = (\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2) \frac{d\epsilon_2}{dy} - 2\epsilon_1\epsilon_2 \frac{d\epsilon_1}{dy},$$

$$Q_1 = (1 - B^2) + 2B\delta,$$

$$Q_2 = 2B - (1 - B^2)\delta.$$

2. В качестве второго частного случая рассмотрим твердый сегнетоэлектрический раствор, для которого выполняются условия

$$\frac{d\bar{\epsilon}_0}{dy} \neq 0, \quad \frac{d\bar{\epsilon}_{20}}{dy} = \frac{d\epsilon_2}{dy}, \quad \frac{d\bar{\epsilon}_{10}}{dy} = \frac{d\epsilon_1}{dy}$$

В этом случае

$$\bar{\epsilon}_{10} - \epsilon_1 = \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \cdot [\epsilon_1(1-B^2) + 2B\epsilon_2] -$$

$$- \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{9(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \cdot \frac{\omega \frac{d\bar{\epsilon}_0}{dy} [2B\epsilon_1 - \epsilon_2(1-B^2)]}{(1+B^2)(x^2 + y^2)} \cdot [\epsilon_1(Bx-y) + \epsilon_2(x+By)] \quad (100)$$

$$\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2 = \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \cdot [2B\epsilon_1 - \epsilon_2(1-B^2)] +$$

$$+ \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{9(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \cdot \frac{\omega \frac{d\bar{\epsilon}_0}{dy} [2B\epsilon_1 - \epsilon_2(1-B^2)]}{(1+B^2)(x^2 + y^2)} \cdot [\epsilon_1(x+By) - \epsilon_2(Bx-y)] \quad (101)$$

3. Наконец, самый простой случай имеет место, если

$$\frac{d\bar{\epsilon}_0}{dy} = C, \quad \frac{d\bar{\epsilon}_{10}}{dy} = \frac{d\epsilon_1}{dy}, \quad \frac{d\bar{\epsilon}_{20}}{dy} = \frac{d\epsilon_2}{dy},$$

что вместо формул (100) и (101) приводит к следующим выражениям:

$$\bar{\epsilon}_{10} - \epsilon_1 = \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \cdot [\epsilon_1(1-B^2) + 2B\epsilon_2], \quad (102)$$

$$\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2 = \frac{(\Delta\epsilon_{10})^2}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} [2B\epsilon_1 - (1-B^2)\epsilon_2], \quad (103)$$

откуда следует

$$\frac{\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2}{\bar{\epsilon}_{10} - \epsilon_1} = \frac{2B\epsilon_1 - \epsilon_2(1-B^2)}{\epsilon_1(1-B^2) + 2B\epsilon_2} \quad (104)$$

Если $B \approx 1$, тогда из формулы (104) имеем

$$\frac{\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2}{\bar{\epsilon}_{10} - \epsilon_1} \approx \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (105)$$

Если же $B \ll 1$, тогда

$$\frac{\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2}{\bar{\epsilon}_{10} - \epsilon_1} \approx \frac{2B\epsilon_1 - \epsilon_2}{2B\epsilon_2 + \epsilon_1} \quad (106)$$

Наконец, при $B \gg 1$

$$\frac{\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2}{\bar{\epsilon}_{10} - \epsilon_1} \approx \frac{2\epsilon_1 + B\epsilon_2}{2\epsilon_2 - B\epsilon_1} \quad (107)$$

Формула (104) с соответствующими частными случаями может быть использована для качественной оценки влияния флуктуаций на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических растворов.

Если в качестве параметра состояния твердого раствора использовать молярную концентрацию φ , то формулы (102) и (103) имеют вид

$$\bar{\epsilon}_{10} - \epsilon_1 = \frac{(\Delta\varphi)^2}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \left\{ \epsilon_1 \left[\left(\frac{d\epsilon_1}{d\varphi} \right)^2 - \left(\frac{d\epsilon_2}{d\varphi} \right)^2 \right] + 2\epsilon_2 \frac{d\epsilon_1}{d\varphi} \frac{d\epsilon_2}{d\varphi} \right\}, \quad (108)$$

$$\bar{\epsilon}_{20} - \epsilon_2 = \frac{(\Delta\varphi)^2}{3(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \left\{ 2\epsilon_1 \frac{d\epsilon_1}{d\varphi} \frac{d\epsilon_2}{d\varphi} - \epsilon_2 \left[\left(\frac{d\epsilon_1}{d\varphi} \right)^2 - \left(\frac{d\epsilon_2}{d\varphi} \right)^2 \right] \right\}, \quad (109)$$

где $(\overline{\Delta\psi})^2$ - средний по всем ОК объема v_i квадрат флуктуации концентрации. Согласно уравнениям (108) и (109) разности $\overline{\epsilon}_{10} - \epsilon$ и $\overline{\epsilon}_{20} - \epsilon$ зависят от $(\overline{\Delta\psi})^2$, который, в свою очередь, зависит от величины элемента объема v_i . При уменьшении v_i величина $(\overline{\Delta\psi})^2$ возрастает, а с ростом v_i средняя квадратичная флуктуация концентрации стремится к нулю.

§5. Заключение

Несмотря на использованные приближения, полученные результаты для диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь имеют весьма сложный характер, трудно поддающийся анализу. Это требует особых исследований для конкретных представителей твердых сегнетоэлектрических растворов. Поэтому здесь отмечается только общий результат исследований.

Итак, флуктуации концентрации приводят к возникновению различия между средними локальными значениями диэлектрической проницаемости и потерь и экспериментально измеряемым средним макроскопическим значением диэлектрической проницаемости и потерь. Причина этого различия может быть усмотрена в особенности интегрирования нелинейного дифференциального уравнения

$$\Delta\psi + \kappa^2\psi = F(x, y, z) \quad (110)$$

(ψ - потенциал поля, $\kappa = f(\epsilon)$ - параметр) в случае, когда в пространстве имеется ряд областей, заполненных различными по своим свойствам изотропными диэлектриками [16, 41]. Как отмечается в работе [16], задача интегрирования уравнений типа (110) встречается не только при исследовании диэлектрических свойств вещества, но и при изучении магнитных свойств, в теории теплопроводности, вязкости, диффузии и т.д. Поэтому часть полученных результатов с соответствующим

щими изменениями можно перенести и на другие области физики.

Анализ свойств макроскопически однородных систем с учетом флуктуаций позволяет их подразделить на две группы. В первую группу входят свойства, для которых экспериментально измеряемые средние значения равны средним локальным (плотность, концентрация, удельная внутренняя энергия и т.д.). Ко второй группе относятся свойства, для которых средние макроскопические (экспериментальные) значения не совпадают со средними локальными (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, магнитная проницаемость, электропроводность, вязкость, диффузия, теплопроводность, энтропия).

Литература

1. Г.И.Сканави, Я.М.Ксендзов, В.А.Тригубенко, В.Г.Прохватиллов, ЖЭТФ 33, 320 (1957).
2. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, А.И.Аграновская, ФТТ 1, 992 (1959).
3. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, А.И.Аграновская, С.Н.Попов, ФТТ 2, 2906 (1960).
4. В.Я.Фрицберг, Изв. АН Латв.ССР 5, 166 (1961).
5. В.Я.Фрицберг, Автореф.канд.дисс. ЛГПИ им. А.И.Герцена, 1961.
6. Г.А.Смоленский, А.И.Аграновская, ЖТФ 28, 1491 (1958).
7. В.А.Боков, Е.М.Мыльникова, ФТТ 3, 841 (1961).
8. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, ЖТФ 24, 1975 (1954).
9. В.А.Исупов, ЖЭТФ 26, 1912 (1956).
10. В.А.Исупов, ФТТ 5, 187 (1963).
11. Б.Н.Ролов, ФТТ 6, 2128 (1964).
12. Б.Н.Ролов, Изв.АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук 6, 14. (1966).
13. В.А.Исупов, Изв. АН СССР, сер.физ. 33, 313 (1969).
14. G.A.Smolensky, II Intern.Meeting on Ferroelectricity. Abstracts, p. 8, Kyoto, 1969.
15. Н.П.Хучуа, Автореферат канд.дисс. ИРАН СССР, 1967.

16. М.П.Шахпаронов, Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. Изд-во МГУ, 1963.
17. Л.Ландау, Е.Лифшиц, Статистическая физика. М., Гостехиздат, 1951.
18. В.Я.Фрицберг, В.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер.физ. 28, 649 (1964).
19. В.Я.Фрицберг, В.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер.физ. 29, 1019 (1965).
20. Г.И.Сканави, Физика диэлектриков. М., Гостехиздат, 1949.
21. М.И.Шахпаронов, ЖФХ 32, 1414 (1958); 34, 1478 (1960).
22. В.И.Оделевский, ЖТФ 21, 678 (1951).
23. В.Л.Гинзбург, ЖЭТФ 15, 739 (1945); 19, 36 (1949).
24. Ф.Иона, Д.Ширани, Сегнетоэлектрические кристаллы. М., Изд-во "Мир", 1965.
25. И.Е.Мильникова, Изв. АН СССР, сер.физ. 21, 423 (1957).
26. S.Nomura, S.Sawada, J.Phys.Soc.Japan 10, 108 (1955).
27. А.Г.Боганов, Р.А.Хомуецкая, Изв. АН СССР, сер.физ. 21, 433 (1957).
28. В.А.Боков, ЖТФ 27, 1784 (1957).
29. S.Nomura, J.Phys.Soc.Japan 10, 112 (1955).
30. Г.А.Смоленский, Н.П.Тарутин, Н.П.Грудцин, ЖТФ 24, 1584 (1954).
31. С.А.Федулов, Ю.Н.Веневцев, Г.С.Жданов, И.С.Рез, Кристаллография 6, 681 (1961).
32. Е.В.Синяков, Б.К.Черный, Сб. Физика диэлектриков. М., Изд-во АН СССР, 1958.
33. Г.А.Смоленский, А.И.Аграновская, С.Н.Попов, ФТТ 1, 167 (1959).
34. В.Браун, Диэлектрики. М., ИЛ 1961.
35. М.А.Леситович, Статистическая физика. М., Гостехиздат, 1944.
36. Л.А.Вайнштейн, Электромагнитные волны. Изд-во "Сов. радио" М., 1957.
37. Р.М.Касимов, М.И.Шахпаронов, Сб. Критические явления и флуктуации в растворах. Изд-во АН СССР М., 1960.

38. Р.М.Касимов, Диссертация, МГУ, 1961.
39. Р.М.Касимов, М.И.Шахпаронов, Я.Ю.Ахадов, Журн.структ. химии 2, 13, 1961.
40. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960.
41. Г.А.Гринберг, Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений. М., Изд-во АН СССР, 1949.

Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

В работах [1, 2] рассматривался термодинамический вариант теории размытых фазовых переходов (РФП) в конденсированных системах. В этой теории основную роль играет функция включения, с помощью которой в принципе можно найти поведение всех термодинамических величин в области РФП. Весьма важно выяснить статистические аспекты теории РФП, позволяющие привлечь микроскопические понятия и глубже проникнуть в механизм этих переходов. В общем плане учета статистических закономерностей в теории РФП в настоящее время можно отметить три направления: 1) учет флуктуаций физических величин; любые флуктуации вызывают некоторое размытие точечного термодинамического фазового перехода; 2) выяснение статистической интерпретации функции включения и 3) рассмотрение некоторых модельных представлений, позволяющих учесть основные закономерности РФП. В данной работе в основном более подробно рассматриваются некоторые вопросы двух последних направлений, так как необходимость учета флуктуаций при фазовых переходах отмечена в многочисленных работах (см., например, [3-11]).

В настоящее время имеется весьма богатый экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что механизм РФП связан с некоторой структурой вещества, проявляющейся в области перехода. Проявление такой структуры состоит в том, что вещество расщепляется на маленькие области, где происходят фазовые флуктуации. Эти области в общем случае называют элементарными подсистемами (ЭП); в конкретных случаях разные авторы ЭП дают разные названия: зародыш, область Кенцига, структурный квант, микрогетерогенная область, кластер, агрегат; область когерентной перестройки,

Таблица I

Элементарные подсистемы и их объемы в некоторых веществах

Фазовый переход	Название элементарной подсистемы	Объем элементарной подсистемы в см ³
Сегнетоэлектрический ФП в титанате бария	Область Кенцига [12 - 20]	$10^{-19} + 10^{-15}$
	Область гетерофазных флуктуаций [21 - 22]	$\sim 10^{-19}$
	Зародыш, эмбрий [23 - 24]	$10^{-19} + 10^{-17}$
Плавление цинка, олова, кадмия	Структурный квант [25 - 27]	$10^{-19} + 10^{-18}$
Кристаллизация кадмия	Квант кристаллизации [25]	$2,4 \cdot 10^{-18}$
Плавление и кристаллизация полимеров	Кристаллит [28]	$10^{-18} + 10^{-15}$
ФП в стали аустенит-мартенсит	Область когерентной перестройки [29-30]	$\sim 10^{-18}$
Полиморфное превращение в жидких кристаллах	"рой" [31]	$10^{-19} + 10^{-17}$
Полиморфное превращение в параазоксанизоле	Группа молекул [32]	$10^{-19} + 10^{-18}$
Сегнетоэлектрический ФП в сегнетовой соли	Субобласть [33]	$\sim 10^{-12}$
Структурный переход в гексафторсиликате	Кристаллит [34]	10^{-15}

субобласть и т.д. (см. табл. I). В области РФП в отдельных ЭП могут происходить весьма интенсивные фазовые флуктуации.

Интенсивность статистических фазовых флуктуаций обратно пропорциональна той части вещества, в которой флуктуации рассматриваются. В малых объемах средние квадраты флуктуаций велики, а в больших объемах - малы. Поэтому флуктуации можно подразделить на термодинамические, относящиеся к достаточно большим объемам вещества, и мелкоструктурные, относящиеся к объемам, содержащим лишь небольшое число структурных элементов (атомов, ионов, молекул). Термодинамические флуктуации охватывают большое число структурных элементов, такое, чтобы термодинамические параметры (температура, энтропия и др.) могли быть применены для характеристики равновесного состояния в объеме, занимаемом флуктуацией. Мелкоструктурные флуктуации не удовлетворяют этому условию. Средний квадрат термодинамических флуктуаций гораздо меньше, чем средний квадрат мелкоструктурных флуктуаций того же параметра. Но зато время существования термодинамических флуктуаций относительно велико. Из таблицы I видно, что объем различных ЭП относительно большей по сравнению со структурными характеристиками, которые в случае конденсированных систем определяются постоянными решетки или средним расстоянием между частицами. Это позволяет рассматривать статистические фазовые флуктуации как термодинамические флуктуации. Термодинамический анализ таких флуктуаций имеет смысл лишь в тех случаях, когда выполняется условие [35]

$$\tau \gg \frac{k}{kT} = 4,78 \cdot 10^{-11} / T,$$

где τ - время, характеризующее процесс изменения какой-либо физической величины, имеющей неравновесное значение. При комнатной температуре ($T = 300^\circ\text{K}$) $\tau \gg 1,6 \cdot 10^{-13}$ сек и, следовательно, на термодинамические свойства вещества могут иметь определенное влияние только такие флуктуации, время существования которых по крайней мере на порядок больше, чем 10^{-13} сек.

В соответствии с выше изложенным, механизм РФП можно представить примерно следующим образом. В области фазового перехода вещество можно представить как совокупность ЭП. В каждой ЭП, поскольку она является термодинамической, происходит фазовый переход первого или второго рода точечного характера. Отдельная ЭП может находиться только в двух состояниях, соответствующих первой или второй фазе вещества. Никаких других промежуточных состояний нет. Каждую ЭП можно рассматривать как своеобразный "квант" определенной фазы вещества. Со статистической точки зрения в области фазового перехода каждая ЭП с определенной вероятностью может находиться в одном из двух фазовых состояний. Ввиду наличия фазовых флуктуаций, фазовый переход во всем образце вещества происходит несогласованно, что и вызывает размытие соответствующего фазового перехода.

Согласно вышеупомянутой модели РФП, для любой произвольной ЭП термодинамический потенциал ψ_i можно представить в виде

$$\psi_i = \psi_{i1} + (\psi_{i2} - \psi_{i1})w_i = \mu_{i1} v_i + \Delta\mu v_i w_i, \quad (1)$$

где ψ_{i1} , ψ_{i2} - термодинамические потенциалы ЭП в первой и второй фазе, соответственно (им соответствуют химические потенциалы μ_{i1} и μ_{i2}), $\Delta\mu = \mu_{i2} - \mu_{i1}$, w_i - вероятность, которая в точке фазового перехода равна 0, если ЭП находится в первой фазе, и 1 - , если во второй фазе, v_i - объем одной ЭП. Ввиду того, что для термодинамических функций соблюдается аддитивность, для единицы объема вещества получаем термодинамический потенциал

$$\Phi = \sum \psi_i = \sum \mu_{i1} v_i + \sum \Delta\mu v_i w_i. \quad (2)$$

Для упрощенных расчетов можно предполагать, что все ЭП одинакового объема v_0 и тогда вместо формулы (2) вблизи фазового перехода имеем

$$\Phi_{(n)} = N\mu_0 + \Delta\mu \sum w_i = \Phi_1 + \Delta\mu n, \quad (3)$$

где $\mu = \mu^*$ ($\Delta\mu = \Delta\mu^*$) представляет собой химический потенциал одной ЭП, N - полное число ЭП в единице объема ($N^{-1} = v_*$), n - число ЭП, перешедших в новую (вторую) фазу. Выражение (3) дает термодинамический потенциал $\Phi(n)$ для заданного числа ЭП n . Учитывая фазовые флуктуации, для термодинамических характеристик вещества следует усреднить формулу (3) по всем возможным числам n . Так как N очень большое число, то можно считать, что возможные значения величины n образуют квазинепрерывный спектр с плотностью вероятности $\rho(n)$. Вероятность найти во второй фазе число ЭП в интервале $n \pm n + dn$ равна

$$d\omega(n) = \rho(n)dn \quad (4)$$

Усреднение величины $\Phi(n)$ тогда дает

$$\overline{\Phi(n)} = \int \Phi(n)d\omega(n) = \int \Phi(n)\rho(n)dn = \Phi_1 + \Delta\mu \bar{n}, \quad (5)$$

так как функция $\rho(n)$ нормирована.

Из формулы (5) получаем

$$\Phi = \Phi_1 + \Delta\mu \bar{n} = \Phi_1 + \Delta\Phi \eta, \quad \Delta\Phi = N\Delta\mu, \quad (6)$$

где

$$\eta = \frac{\bar{n}}{N}. \quad (7)$$

Выражение (6) полностью совпадает с формулой для термодинамического потенциала в области РФП, выраженной через функцию включения в термодинамическом формализме [1, 2].

Формула (7) дает статистическую интерпретацию функции включения - она показывает среднее число ЭП, переходящих во вторую фазу, т.е. уже претерпевших фазовый переход. Из выражений (5) и (7) получаем

$$\eta = \frac{1}{N} \int_0^N n \rho(n)dn, \quad (8)$$

откуда можно получить функцию включения при заданной функции $\rho(n)$. Эту функцию можно найти, используя общий результат работы [36]:

$$d\omega(u) = c e^{-\frac{\Delta U(u)}{kT}} du, \quad (9)$$

где \mathcal{L} - параметр, C - постоянная, $\Delta U(\mathcal{L})$ - потенциальная энергия, связанная с отклонением параметра \mathcal{L} от равновесного значения. В случае РФП в качестве параметра \mathcal{L} можно принять число ЭП, перешедших в новую фазу, т.е. число n , а в качестве ΔU - энергию активизации перехода одной ЭП в новую фазу $\frac{\Delta \mu_0 n}{N}$. Тогда

$$dw(n) = C e^{-xn} dn, \quad x = \frac{\Delta \mu_0}{kTN} \quad (10)$$

и

$$\rho(n) = C e^{-xn}$$

Нормируя распределение $\rho(n)$, получаем

$$\rho(n) = \frac{x e^{-xn}}{1 - e^{-xN}} \quad (11)$$

Для функции включения η тогда, согласно формуле (8), имеем

$$\eta = \frac{x}{1 - e^{-xN}} \cdot \int_0^N n e^{-xn} dn = \frac{1}{xN} + \frac{1}{1 - e^{-xN}} \quad (12)$$

Аналогичное выражение было получено в работе [26] при анализе процессов предплавления.

Функция $\rho(n)$ дает возможность определить вероятность $w(n)$ состояния, в котором n ЭП находятся в новой фазе:

$$w(n) = \int_0^n \rho(n) dn = \frac{1 - e^{-xn}}{1 - e^{-xN}} \quad (13)$$

При малых значениях величины x , что имеет место вблизи точки фазового перехода, разлагая экспоненты в ряд получаем

$$w(n) \approx \frac{n}{N}, \quad (14)$$

что можно интерпретировать как геометрическую вероятность. Так как вблизи точки РФП в нулевом приближении [1]

$$\eta = \frac{\bar{n}}{N} \approx \frac{n}{N} = \frac{1}{1 + \exp[a_0(T - T_0)]}, \quad (15)$$

где T_0 - температура фазового перехода, то

$$\eta(T) = w(n) = w(T) = \frac{1}{1 + \exp[a_0(T - T_0)]} \quad (16)$$

Отсюда видно, что функция включения приблизительно равна вероятности распределения ЭП по температурам вблизи точки фазового перехода.

Существенное значение при статистическом рассмотрении РФП играет поверхность раздела ЭП, находящихся в различных фазах. В силу того, что согласно модели ЭП система в области РФП приходит в сильно дисперсированное состояние, величина поверхности соприкосновения фаз быстро возрастает и, следовательно, увеличивается роль поверхностной энергии. Доля энергии системы, локализованная на поверхности S соприкосновения фаз, равна

$$U_s = \epsilon S, \quad (17)$$

где ϵ - поверхностная энергия. Если вероятность найти первую фазу в данном месте равна w_1 , а вторую, соответственно, - w_2 , то, вероятность w_s образования поверхности раздела фаз в модели ЭП равна

$$w_s = w_1 \cdot w_2. \quad (18)$$

В нулевом приближении для функции включения, используя формулу (15), имеем

$$w_1(\tau) = \frac{\bar{n}}{N} \approx \frac{n}{N} = \eta(\tau), \quad (19)$$

$$w_2(\tau) = 1 - \frac{\bar{n}}{N} \approx 1 - \frac{n}{N} = 1 - \eta(\tau). \quad (20)$$

Величина фазовой поверхности пропорциональна вероятности ее образования:

$$S = \text{const } w_s = \text{const } w_1 w_2.$$

С учетом выражений (19) и (20) получаем

$$S = 4S_0 \eta(\tau) [1 - \eta(\tau)]. \quad (21)$$

Величина S_0 представляет собой поверхность в точке фазового перехода, где $\eta(T_0) = 1/2$. Используя функцию включения (15), согласно формуле (21) имеем

$$S = 4S_0 \frac{\exp[a_0(\tau - T_0)]}{\{1 + \exp[a_0(\tau - T_0)]\}^2} = \frac{2S_0}{1 + \text{ch } a_0(\tau - T_0)}. \quad (22)$$

Легко убедиться, что S достигает максимальное значение в окрестности РФП.

Если энергии ЭП в первой и второй фазе, соответственно, обозначить через $\epsilon_1 = \mu_1 v_0$ и $\epsilon_2 = \mu_2 v_0$, то полная внутренняя энергия U с учетом поверхностной энергии в нулевом приближении равна

$$\begin{aligned} U &= \epsilon_1(N-n) + \epsilon_2 n + 4\sigma S_0 \frac{n}{N} \left(1 - \frac{n}{N}\right) = \\ &= U_1 + N\Delta\mu_0 \eta + 4\sigma S_0 \eta(1-\eta), \end{aligned} \quad (23)$$

где $\Delta\mu_0 = \epsilon_2 - \epsilon_1$. Если рассчитать энтропию системы по Больцману, учитывая все возможные размещения n ЭП среди их общего числа N , то свободную энергию можно написать в виде

$$F = U_1 + (N\Delta\mu_0 + 4\sigma S_0)\eta - 4\sigma S_0 \eta^2 - kT N [\eta \ln \eta + (1-\eta) \ln(1-\eta)]. \quad (24)$$

С точки зрения физики систем многих частиц выражение (24) дает свободную энергию в приближении самосогласованного поля, учитывающем определенное взаимодействие между ЭП. Учет взаимодействия в данном случае связан с учетом фазовой поверхности.

Выражение (24) позволяет найти функцию включения из минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\partial F}{\partial \eta} = 0,$$

что дает трансцендентное уравнение

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{-\Delta\mu_0 + 4\sigma S'_0(1-2\eta)}{kT}\right\}}, \quad (25)$$

где $S'_0 = \frac{S_0}{N}$.

Пренебрегая поверхностной энергией в формуле (25), т.е. не учитывая взаимодействие между ЭП, получаем функцию включения, данную в работах [1, 2, 37]. С другой стороны, рассматривая наличие поверхностной энергии как результат взаимодействия, из формулы (25) следует результат работы [38].

Литература

1. Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Сб. Размытые фазовые переходы, вып.2, стр.4, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.
2. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Сб. Размытые фазовые переходы, вып.2, стр.16, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.
3. Р.Браут, Фазовые переходы. М., Изд-во "Мир", 1967.
4. В.Л.Гинзбург, ФТТ 2, 2031 (1960).
5. А.П.Леванюк, ФТТ 5, 1776 (1963).
6. Я.И.Френкель, Собр.избр.тр. том 3. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1959.
7. Я.И.Френкель, Статистическая физика. М., Изд-во АН СССР, 1948.
8. Я.И.Френкель, ЖЭТФ 9, 95 (1939).
9. Л.Д.Ландау, ЖЭТФ 7, 1232 (1937).
10. В.Л.Гинзбург, А.П.Леванюк, Сб.памяти Г.С.Ландсберга, стр.104. М., Изд-во АН СССР, 1949.
11. Fluctuation Phenomena in Solids, ed. R.E.Burgess, New-York, London, 1965.
12. W.Künzig, Helv. Phys. Acta 24, 175 (1951).
13. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, ЖТФ 24, 1375 (1954).
14. В.А.Исупов, ЖТФ 26, 1912 (1956).
15. В.А.Исупов, ФТТ 5, 187 (1963).
16. W.J.Fritzberg, Proc.Int.Meet.Ferroelectricity, vol.1, p. 163. Prague 1966.
17. В.Я.Фрицберг, ФТТ 10, 385 (1968).
18. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук № 1, 40 (1969).
19. Б.Н.Ролов, ФТТ 10, 3441 (1968).
20. Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер.физ. 33, 227 (1969).
21. А.Г.Хотченков, Сб. Физика для народного хозяйства, вып.1, стр.112, 123. Тюмень, 1967.
22. А.Г.Хотченков, Канд.диссертация. Калининский госуд. пед.инст. Калинин, 1969.

23. A. Jaskiewicz, Acta Phys. Polon. 16, 169 (1957);
22, 489 (1962); 27, 637 (1965).
24. A. Jaskiewicz, Acta Phys. Polon. 22, Suppl.165(1962).
25. К.Г.Хомяков, В.А.Холлер, С.А.Жванко, Вестн.Моск.
ун-та, сер.физ.мат.наук 3, 41 (1952).
26. Г.М.Бартенев, ЖФХ 22, 587 (1948),
27. Г.М.Бартенев, ЖЭТФ 20, 218 (1950).
28. А.Шарплез, Кристаллизация полимеров. М.,
Изд-во "Мир", 1968.
29. В.И.Архаров, ФММ 12, 853 (1961); 14, 701 (1962).
30. В.И.Архаров, Изв.АН СССР, сер.физ. 28, 152 (1964).
31. И.Г.Чистяков, Жидкие кристаллы. М., Изд-во
"Наука", 1966.
32. Н.А.Толстой, Л.Н.Федотов, ЖЭТФ 17, 564 (1947).
33. A.R.Ubbelohde, Quart. Rev. 11, 246 (1957).
34. A.V.Tobolsky, J.J.Kozak, V.H.Canter, Phys. Rev.
2A 138, 651 (1965).
35. Л.Ландау, Е.Лифшиц, Статистическая физика. М.,
Гостехиздат, 1951.
36. А.Эйнштейн, Сб.научн.тр. т.3, стр.120. М.,
Изд-во "Наука", 1966.
37. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер.физ.
28, 649 (1964); 29, 1019 (1965).
38. B.Stüssler, Ch.Kittel, Phys. Rev. 3A 139, 758 (1965).

УДК 530.1

Термодинамический формализм размытых фазовых переходов в конденсированных системах I,
Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.2, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.

Рассмотрены общие основы термодинамического формализма размытых фазовых переходов с использованием так называемой функции включения. Получено дифференциальное уравнение для функции включения, общее решение которого включает в себя как точечные, так и размытые фазовые переходы в зависимости от значений параметров. Более подробно рассмотрен случай размытых фазовых переходов и показано, что полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными.

Табл. - I, иллюстр. - 4, библиогр. - 17 назв.

УДК 530.1

Термодинамический формализм размытых фазовых переходов в конденсированных системах II,
Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Размытые фазовые переходы, вып.2, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.

В рамках термодинамического формализма размытых фазовых переходов рассматриваются более высокие приближения функции включения. Показано, что более высокие приближения могут объяснить гистерезис физических величин при размытых фазовых переходах. Получена ширина петли гистерезиса в зависимости от параметров разложения функции включения по степеням температуры.

Иллюстр. - 4, библиогр. - 3 назв.

УДК 530.1

Принципы опознавания характера сегнетоэлектрического фазового перехода на БЭСМ-2, В.Э.Юрkevич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.2, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.

Изложены общие принципы опознавания характера сегнетоэлектрического фазового перехода. Рассматривается ряд критериев, использование которых позволяет провести опознавание, а также дать количественную оценку вклада определенного типа фазового перехода (первого или второго рода). Это дает возможность рассматривать изменение характера размытого сегнетоэлектрического фазового перехода под действием различных внутренних и внешних факторов (температура, концентрация компонентов в твердых растворах, внешнее электрическое поле и т.д.). В качестве конкретных примеров рассматривается фазовый переход в сегнетоэлектриках КДР и изменение характера перехода в BaTiO_3 под действием внешнего электрического поля.

Табл. - 2, иллюстр. - 8, библиогр. - 2 назв.

УДК 537.226.33

Расчет диэлектрической проницаемости твердых сегнетоэлектрических растворов с учетом флуктуаций концентрации, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.2, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.

Предложен метод расчета диэлектрической проницаемости, учитывая флуктуации концентрации состава. Предлагаемый метод частично основывается на основных предположениях модели областей Кенцига. Рассмотрен как случай вне области дисперсии, так и сама область дисперсии диэлектрической проницаемости. Показано, что изменение состава

твердого раствора может вызывать изменение характера соответствующего фазового перехода.

Библиогр. - 41 назв.

УДК 530.1

Статистический формализм размытых фазовых переходов в конденсированных системах,
Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.2, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.

Изложены общие основы статистического формализма размытых фазовых переходов, основываясь на существовании так называемых элементарных подсистем. Получена микроскопическая интерпретация функции включения. Показано, что функция включения, введенная в термодинамическом формализме, может быть связана с вероятностью возможных состояний элементарных подсистем. Рассматривается влияние поверхностной энергии на функцию включения.

Табл. - 1, библиогр. - 38 назв.

С о д е р ж а н и е

1. Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Термодинамический формализм размытых фазо- вых переходов в конденсированных системах I.	4
2. Б.Н.Ролов, Т.Б.Романовский, Термодинамический формализм размытых фазовых переходов в конденсированных системах II ...	16
3. В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Принципы опознавания характера сегнетоэлектрического фазового перехода на БЭСМ-2	28
4. Б.Н.Ролов, Расчет диэлектрической про- ницаемости твердых сегнетоэлектрических ра- створов с учетом флуктуаций концентрации ...	46
5. Т.Б.Романовский, Б.Н.Ролов, Статистический формализм размытых фазовых переходов в конденсированных системах	84

Коллектив авторов
РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
Ученые записки, том 139
Выпуск II

Редактор В. Дркевич
Корректор Д. Билде

Подписано к печати 26/X 1970 ЯТ 04257 Зак. № 730.
Ф/б 60x84/16. Писчая № 1. Физ. п. л. 6,3. Уч.-и. л. 4,5
Тираж 330 экз. Цена 46 коп.

Отпечатано на ротапринте, г. Рига-Ц, бульв. Райниса, 19
Латвийский государственный университет имени Петра Стучки.

LU bibliotēka



200023140

PT-75

139

ЦЕНА 46 коп.