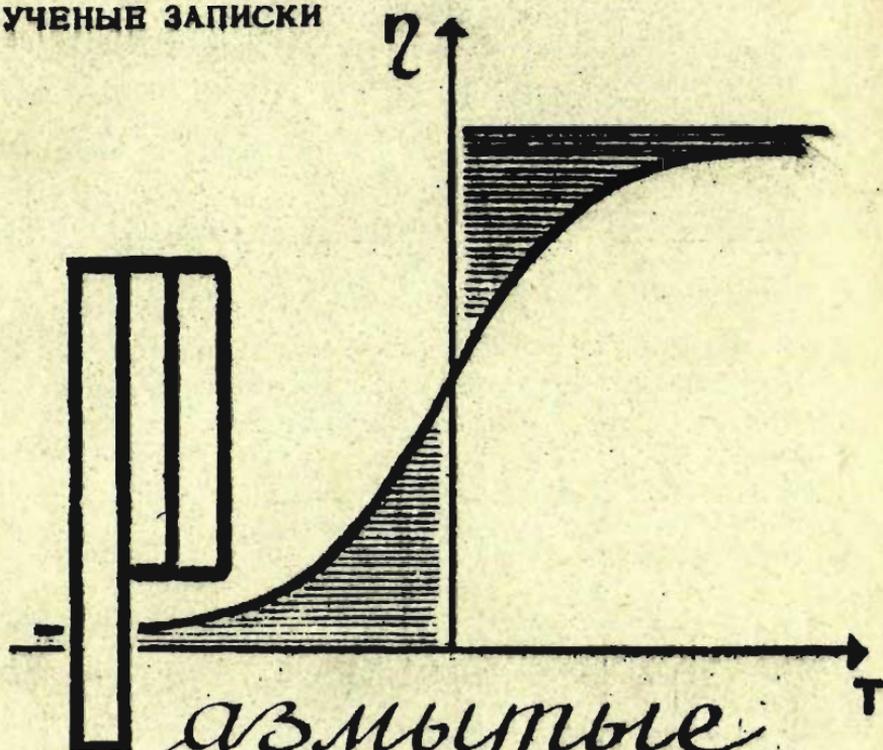


УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ



азмытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК 7

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Кафедра теоретической физики

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 238

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск VII

LUB

Латвийский государственный университет
Рига 1975

Размытые фазовые переходы, вып.7,
Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1975, т.238

В сборник включена часть результатов исследований, в основном выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского государственного университета им. П.Стучки в 1974 году и непосредственно или косвенно связанных с проблемой размытых фазовых переходов в твердых телах. Работы главным образом посвящены трем направлениям: 1) теоретической разработке модельных представлений сегнетоэлектрического фазового перехода, основанных на предположении о неупорядоченных решетках, 2) развитию метода бифуркации нелинейных уравнений самосогласованного поля в теории фазовых переходов в твердом теле вообще и в сегнетоэлектриках в частности, 3) дальнейшему развитию термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой.

Сборник содержит также 2 статьи, выполненные в рамках договоренности о сотрудничестве ЛГУ им. П.Стучки с Ростокским университетом в ГДР (В.Эбелинг) и Ужгородским государственным университетом (Д.В.Чепур, Е.И.Герзанич, А.П.Бутурлакин) а также статью сотрудников Института механики полемеров АН ЛатвССР (Г.А.Андриксон, Ю.М.Молчанов).

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

Табл. - 23, иллюстр. - 31, библиогр. - 125.

© Латвийский государственный университет, 1975

Р 20402 - 129 У 135 - 75
М 812/11/-75



В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА АНТИСЕГНЕТОФАЗА-ПАРАФАЗА

Предлагаемая работа является дальнейшим развитием и продолжением цикла работ /1+4/ по вопросам термодинамики твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Сравнительно богатый экспериментальный материал, полученный на основе антисегнетоэлектрических твердых растворов, отсутствие микроскопической теории по данному вопросу вызывают необходимость разработки теории антисегнетоэлектрических твердых растворов в рамках термодинамики.

Термодинамика антисегнетоэлектрических твердых растворов может быть построена на основе термодинамической теории антисегнетоэлектриков /5+8/, учитывая, что система в данном случае характеризуется еще одной дополнительной степенью свободы - концентрацией примеси x . Следовательно, коэффициенты разложения термодинамического потенциала будут зависеть не только от температуры и давления, при которых рассматривается данный кристалл, но также и от концентрации примеси подобно /1+4/.

Как было отмечено в /5/, в антисегнетоэлектрическом кристалле может иметь место как фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, так и фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое. Данная работа рассматривает именно второй случай, причем анализ проводится отдельно для случая фазового перехода первого и второго рода (ФП I и ФП II).

Учитывая /4,5/, термодинамический потенциал антисегнетоэлектрического твердого раствора в окрестности ФПІІ можно представить в виде

$$\Phi(T, x) = \Phi_0 + A(T, x)[P_+^2 + P_-^2] + 2B(T, x)P_+P_- + \frac{C(x)}{2}[P_+^4 + P_-^4] + D(x)P_+^2P_-^2 + 2F(x)[P_+P_-^3 + P_+^3P_-] \quad (1)$$

где T - температура кристалла; A, B, C, D и F - коэффициенты разложения; спонтанная поляризация P_+ равна сумме дипольных моментов элементарных ячеек в единице объема, направленных в одну сторону, а спонтанная поляризация P_- - сумме дипольных моментов, направленных в противоположную сторону.

Величину P_+ и P_- - можно определить из уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_+} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P_-} = 0. \quad (2)$$

Условия устойчивости решений системы (2) имеют вид

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_+^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_-^2} > 0, \quad \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_+^2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_+ \partial P_-} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_+ \partial P_-} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_-^2} \end{array} \right| > 0, \quad (3)$$

откуда следует, что в парафазе ($P_+ = P_- = 0$): $A(T, x) > 0$ и $B(T, x) < A(T, x)$, а в антисегнетоэлектрическом состоянии ($P_+ = -P_-$):

а) $B(T, x) > A(T, x)$;

б) $3B(T, x)C(x) - 6B(T, x)F(x) - 2A(T, x)C(x) + 2A(T, x)F(x) + B(T, x)D(x) > 0$; (4)

в) $C(x) + D(x) - 4F(x) > 0$;

г) $-B(T, x)C(x) + A(T, x)C(x) + B(T, x)D(x) + 2A(T, x)F(x) - 2B(T, x)F(x) - A(T, x)D(x) < 0$

Как видно из полученных неравенств (4), коэффициент $A(T, x)$ в антисегнетоэлектрической фазе может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Следовательно, в общем случае имеем

$$A(T, x) = A_{01}(1 + k_1 x + k x^2) + A'_{01}(1 + u_1 x + u x^2)(T - T_{01}) + \ell_1 x + \ell x^2 = A_0(x) + A'_0(x) \frac{A(x)}{\Delta A(x)}, \quad (5)$$

где A_{01} и A'_{01} характеризуют величину $A(T, x)$ при $x = 0$, а коэффициенты $k_1, k, \ell_1, \ell, u_1$ и u - концентрационную зависимость, T_{01} - температура ФП чистой компоненты ($x=0$). В случае, если при ФП коэффициент термодинамического разложения $A(T, x)$ меняет знак, то $A_{01} = 0$.

При концентрации $x = 1$ коэффициент $A(T, x)$ должен перейти в коэффициент чистой второй компоненты, т.е.

$$A_{01}(1 + k_1 + k) = A_{02}, \quad A'_{01}(1 + u_1 + u) = A'_{02}, \quad (6)$$

откуда

$$A_0(x) = A_{01}(1-x) + A_{02}x - A_{01}kx(1-x), \quad A'_0(x) = A'_{01}(1-x) + A'_{02}x - A'_{01}ux(1-x). \quad (7)$$

Аналогичным образом из (5) легко получить концентрационную зависимость температуры ФП

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{\Delta A(x)}{A'_0(x)} = T_{01} - \frac{\ell_1 + \ell x}{A'_0(x)} x. \quad (8)$$

Учитывая граничное условие $T_0(1) = T_{02}$, соотношение (8) приводится к виду

$$T_0(x) = \frac{T_{01} [A'_0(x) - A'_{02}x] + T_{02} A'_{02}x + \ell x(1-x)}{A'_0(x)}. \quad (9)$$

Таким образом, ограничиваясь квадратичным приближением по концентрации примеси, для описания коэффициента $A(T, x)$ необходимы три параметра (k, u и ℓ). Если при ФП коэффициент $A(T, x)$ меняет знак, то количество параметров уменьшается до двух (u и ℓ), т.к. $A_0(x) = 0$.

Из системы (2) легко определить параметр упорядочения каждой из подрешеток

$$P_+^2 = P_-^2 = \frac{B(T, x) - A(T, x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)}. \quad (10)$$

Учитывая, что при ФПІ квадрат поляризации вблизи точки ФП в зависимости от температуры изменяется по линейному закону, а также принимая во внимание условия термодинамического равновесия (4), коэффициент $B(T, x)$ можно представить аналогично $A(T, x)$ в виде

$$B(T, x) = B_0(x) + B'_0(x) [T - T_{01}] + \Delta B(x). \quad (II)$$

Из условия равенства коэффициентов $A(T, x)$ и $B(T, x)$ в точке ФП (10), получаем $B_0(x) \equiv A_0(x)$. Кроме того, из (II) легко определить концентрационную зависимость температуры ФП, которая должна совпадать с полученным ранее выражением (8). Отсюда получаем

$$\Delta B(x) = \frac{B'_0(x)}{A'_0(x)} \Delta A(x). \quad (12)$$

Проведенные рассуждения позволяют окончательно представить коэффициент $B(T, x)$ в виде

$$B(T, x) = A_0(x) + B'_0(x) [T - T_0(x)]. \quad (13)$$

где $A_0(x)$ и $T_0(x)$ заданы соотношениями (7) и (9), а $B'_0(x)$ может быть представлен аналогично (7):

$$B'_0(x) = B'_{01}(1-x) + B'_{02}x - m B'_{01}x(1-x), \quad (14)$$

где m - подгоночный параметр, аналогичный k , u и l .

Учитывая (5) и (13), параметр упорядочения каждой из подрешеток (10) может быть преобразован к виду

$$P_{\pm}^2 = \bar{P}_{\pm}^2 = \frac{B'_0(x) - A'_0(x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)} [T - T_0(x)]. \quad (15)$$

В работах /5,6/ анализ чистых антисегнетоэлектрических кристаллов ($x=0$ или $x=1$) проведен без учета температурной зависимости коэффициентов C , D и F ввиду её незначительности. Учитывая, что в определенном смысле концентрация примесей и температура антисегнетоэлектрического твердого раствора являются равноправными параметрами, в отдельных

случаях (компоненты твердого раствора очень близки по своим характеристикам, т.е. коэффициенты термодинамического разложения чистых компонент отличаются между собой незначительно) концентрационной зависимостью коэффициентов C , D и F можно пренебречь или ограничиться линейным приближением:

$$C(x) = C_{01}(1-x) + C_{02}x, \quad D(x) = D_{01}(1-x) + D_{02}x, \quad F(x) = F_{01}(1-x) + F_{02}x, \quad (16)$$

где индексы "01" и "02" определяют вторую компоненту соответственно.

Следовательно, влияние концентрации примеси не только изменяет температуру T_{II} кристалла, сдвигая кривую квадрата поляризации (15) вправо или влево от T_{01} , но и изменяет угол наклона кривой к оси температур.

Аналогичным образом можно представить поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, k)$ твердых растворов в окрестности ФПД. Учитывая влияние внешнего электрического поля на термодинамический потенциал антисегнетоэлектрических твердых растворов, что сводится к учету в разложении (1) члена типа $E(P_+ + P_-)$, из условия (2) получаем

$$\begin{aligned} E &= 2AP_+ + 2BP_+ + 2CP_+^3 + 2DP_+P_+^2 + 2F(P_+^3 + 3P_+P_+^2), \\ E &= 2AP_- + 2BP_- + 2CP_-^3 + 2DP_-P_-^2 + 2F(P_-^3 + 3P_-P_-^2), \end{aligned} \quad (17)$$

откуда имеем

$$E = (A+B)[P_+ + P_-] + C[P_+^3 + P_-^3] + DP_+P_-[P_+ + P_-] + F[P_+ + P_-]^3 \quad (18)$$

В случае слабых полей поляризации каждой из подрешеток отличаются друг от друга весьма незначительно, а, следовательно, результирующая поляризация $\Delta P = P_+ + P_-$ близка к нулю. Получаем

$$E = [(A+B) + (3C-D)P^2] \Delta P. \quad (19)$$

Диэлектрическая проницаемость антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности ФПД со стороны антисегнетоэлектрической фазы на основе (19) может быть представлена в виде

$$\epsilon_A(T, x) = 4\pi \left[(A(T, x) + B(T, x)) + (3C(x) - D(x))F^2 \right]^{-1}, \quad (20)$$

откуда в точке ФПІІ имеем

$$\epsilon_A(T_0(x)) = 2\pi / [A_{01}(1-x) + A_{02}x - A_{01}kx(1-x)]. \quad (21)$$

Следовательно, величина диэлектрической проницаемости (21) в точке ФПІІ в значительной степени зависит от концентрации примеси, а в отдельных случаях, когда параметр k находится в интервале

$$-|A_{02}/A_{01} - 1| < k < |A_{02}/A_{01} - 1|, \quad (22)$$

диэлектрическая проницаемость в точке ФПІІ при концентрации

$$x_{EXR} = 1/2 \left[1 - 1/k (A_{02}/A_{01} - 1) \right] \quad (23)$$

имеет выраженный экстремум, равный

$$\epsilon_A^{EXR}(T_0(x)) = \frac{4\pi}{A_{01} \left[1 + 1/k (A_{02}/A_{01} - 1) \right] + A_{02} \left[1 - 1/k (A_{02}/A_{01} - 1) \right] - \frac{A_{01}k}{2} \left[1 - 1/k^2 (A_{02}/A_{01} - 1)^2 \right]} \quad (24)$$

и являющийся в зависимости от знака параметра k максимумом ($k < 0$) или минимумом ($k > 0$). Однако необходимо отметить, что наличие экстремального значения ϵ в точке ФПІІ в зависимости от концентрации примеси не является обязательным, а имеет место лишь в отдельных случаях (22).

Диэлектрическая проницаемость в парафазе имеет вид

$$\epsilon_p(T, x) = 4\pi / [A(T, x) + B(T, x)] = 4\pi / \{ 2A_0(x) + [A_0'(x) + B_0'(x)] [T - T_0(x)] \} \quad (25)$$

откуда в точке ФПІІ получаем (21), т.е. в общем случае диэлектрическая проницаемость изменяется непрерывно и в точке ФПІІ имеет конечное значение. Однако возможно, что коэффициент $A(T, x)$ в антисегнетоэлектрической фазе отрицателен, т.е. в точке ФП меняет знак. Это влечет за собой наличие разрыва кривой диэлектрической проницаемости в точке ФП подобно случаям ФПІІ в сегнетоэлектрических кристаллах.

Вводя постоянную Кюри-Вейсса для парафазы

$$C_{wp}(x) = \frac{2\pi}{A'_0(x) + B'_0(x)}, \quad (26)$$

соотношение (25) может быть представлено в виде своеобразного закона Кюри-Вейсса

$$\epsilon_p(T, x) = 4\pi / \left\{ 2A_0(x) + \frac{2\pi}{C_{wp}(x)} [T - T_0(x)] \right\}, \quad (27)$$

откуда в случае $A_0(x) = 0$, получаем

$$\epsilon_p(T, x) = \frac{2C_{wp}(x)}{T - T_0(x)}. \quad (28)$$

Аналогичным образом можно представить поведение диэлектрической проницаемости в антисегнетоэлектрической фазе в окрестности точки ФПІІ

$$\epsilon_A(T, x) = \frac{4\pi}{2A_0(x) + \frac{2\pi}{C_{wA}(x)} [T - T_0(x)]}, \quad (29)$$

где

$$C_{wA}(x) = 2\pi \left\{ A'_0(x) + B'_0(x) + \frac{3C(x) - D(x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)} [B'_0(x) - A'_0(x)] \right\}^{-1} \quad (30)$$

В частном случае $A_0(x) = 0$, из (29) получаем (21). Однако следует отметить, что как правило /6/ антисегнетоэлектрические материалы в точке ФПІІ имеют не высокие значения диэлектрической проницаемости (т.е. $A_0(x) \neq 0$) по сравнению с обычными сегнетоэлектриками.

Полученные выше аналитические результаты (26), (30) показывают, что постоянная Кюри-Вейсса при любой концентрации примеси не может быть получена непосредственно из постоянных Кюри-Вейсса для чистых компонент ($x = 0$ и $x = 1$), как это наблюдается в сегнетоэлектрических твердых растворах /4/, а имеет более сложную зависимость. Например,

$$1/C_{wp}(x) = \frac{1-x}{C_{wp}^{01}} + \frac{x}{C_{wp}^{02}} - \frac{A'_{01}u + B'_{01}m}{2\pi} x(1-x). \quad (31)$$

Кроме того, в точке ФПІІ величина $C_w(x)$ имеет скачок $\Delta C_w(x)$, который можно представить в виде

$$\frac{1}{\Delta C_w(x)} = \frac{1}{C_{WA}(x)} - \frac{1}{C_{WP}(x)} = \frac{[3C(x) - D(x)][B'_0(x) - A'_0(x)]}{2\pi [C(x) + D(x) - 4F(x)]}, \quad (32)$$

что существенным образом отличает антисегнетоэлектрические кристаллы от сегнетоэлектрических и может быть использовано для определения подгруппочных параметров.

Рассмотрим далее поведение энтропии для антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности ФПІІ:

$$\Delta S(T, x) = 2P^2(T, x)[B'_0(x) - A'_0(x)] = \frac{2[B'_0(x) - A'_0(x)]^2}{C(x) + D(x) - 4F(x)} [T - T_0(x)] = K_S(x) [T - T_0(x)], \quad (33)$$

что качественно совпадает с результатом для сегнетоэлектрических твердых растворов. На основе (33) легко определить аналогичное поведение теплоемкости кристалла

$$\Delta C(x) = 2T_0(x) \frac{[B'_0(x) - A'_0(x)]^2}{C(x) + D(x) - 4F(x)} = K_S(x) T_0(x). \quad (34)$$

Анализируя поведение физических характеристик антисегнетоэлектрического твердого раствора в окрестности ФПІ, термодинамический потенциал (I) необходимо дополнить членами, содержащими шестую степень параметра упорядочения подрешеток кристалла

$$\frac{1}{3} \mathcal{L}(x) [P_+^6 + P_-^6] + \frac{2}{3} M(x) P_+^3 P_-^3 + N(x) P_+^2 P_-^2 [P_+^2 + P_-^2] + 2R(x) P_+ P_- [P_+^4 + P_-^4] \quad (35)$$

Из условий термодинамического равновесия (2) в антисегнетоэлектрической фазе получаем следующее уравнение для определения параметра упорядочения:

$$[A(T, x) - B(T, x)] + [C(x) + D(x) - 4F(x)] P^2 + [\mathcal{L}(x) - M(x) + 3N(x) - 6R(x)] P^4 = 0. \quad (36)$$

Учитывая, что рассматриваемый ФП является ФПІІ, из равенства термодинамических потенциалов антисегнетоэлектрической фазы и парафазы в точке ФП получаем несколько другое уравнение для параметра упорядочения подрешеток антисегнетоэлектрического кристалла.

$$2[A(T, x) - B(T, x)] + [C(x) + D(x) - 4F(x)] P^2 + \frac{1}{3} [\mathcal{L}(x) - M(x) + 3N(x) - 6R(x)] P^4 = 0, \quad (37)$$

откуда P^2 в точке T_0 имеет вид

$$P^2(T_0(x)) = -\frac{5}{2} \frac{A(T,x) - B(T,x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)}, \quad P^4(T_0(x)) = \frac{3}{2} \frac{A(T,x) - B(T,x)}{\mathcal{L}(x) - M(x) + 3N(x) - 6R(x)} \quad (38)$$

Следовательно, в точке ФПІ между коэффициентами термодинамического разложения существует соотношение, аналогичное сегнетоэлектрическим кристаллам /2/

$$6 [C(x) + D(x) - 4F(x)]^2 = 25 [A(T,x) - B(T,x)] [\mathcal{L}(x) - M(x) + 3N(x) - 6R(x)] \quad (39)$$

что может быть использовано для определения концентрационной зависимости одного из коэффициентов термодинамического разложения при условии, что концентрационная зависимость других коэффициентов известна. Кроме того, из (38) видно, что в точке ФПІ $A(T_0(x)) \neq B(T_0(x))$, так как в противном случае параметр упорядочения изменяется непрерывно, что является признаком ФПІІ. Концентрационная зависимость коэффициентов $C(x)$, $D(x)$ и $F(x)$ задана соотношением (16). Аналогичным образом можно представить поведение коэффициентов $\mathcal{L}(x)$, $M(x)$, $N(x)$ и $R(x)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(x) &= \mathcal{L}_{01}(1-x) + \mathcal{L}_{02}x, & M(x) &= M_{01}(1-x) + M_{02}x, \\ N(x) &= N_{01}(1-x) + N_{02}x, & R(x) &= R_{01}(1-x) + R_{02}x. \end{aligned} \quad (40)$$

Как уже было отмечено выше $A(T_0(x)) \neq B(T_0(x))$, следовательно, в общем случае коэффициент $B(T,x)$ не может быть представлен в виде (13), а имеет более общий вид

$$B(T,x) = B_0(x) + B'_0(x) [T - T_0(x)], \quad (41)$$

а $B_0(x)$ можно представить аналогично (7) в виде

$$B_0(x) = B_{01}(1-x) + B_{02}x - B_{01}bx(1-x), \quad (42)$$

где b - подгоночный параметр, аналогичный k , l и m в (7), (9) и (14) соответственно, который можно определить из (39), т.е. число подгоночных параметров как в случае ФПІІ, так и в случае ФПІ не меняется. Учитывая (39) и (42), получаем

$$b = \frac{1}{x(1-x)B_{01}} \left[\frac{6}{25} \frac{(C(x) + D(x) - 4F(x))^2}{\mathcal{L}(x) - M(x) + 3N(x) - 6R(x)} + B_{01}(1-x) + B_{02}x - A_0(x) \right] \quad (43)$$

Полученные результаты позволят представить параметр упорядочения в окрестности ФП в виде

$$P^2(T, x) = -\frac{25}{12} \frac{A_0(x) - B_0(x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)} \left[1 + \sqrt{1 - 24 \frac{A'_0(x) - B'_0(x)}{A_0(x) - B_0(x)} [T - T_0(x)] \cdot \frac{1}{5}} \right], \quad (44)$$

откуда в точке ФП получаем (38). Зависимость температуры ФП от концентрации примеси представляется соотношением (9).

Учитывая влияние внешнего электрического поля, для определения диэлектрической проницаемости получаем систему уравнений

$$\begin{cases} 2A(T, x)P_+ + 2B(T, x)P_- + 2C(x)P_+^3 + 2D(x)P_+P_-^2 + 2F(x)[P_-^3 + 3P_+^2P_-] + 2\mathcal{L}(x)P_+^5 + \\ + 2M(x)P_+^2P_-^3 + 2N(x)[2P_+^3P_- + P_+P_-^4] + 2R(x)[5P_+^4P_- + P_-^5] = E, \\ 2A(T, x)P_- + 2B(T, x)P_+ + 2C(x)P_-^3 + 2D(x)P_-P_+^2 + 2F(x)[P_+^3 + 3P_-^2P_+] + 2\mathcal{L}(x)P_-^5 + \\ + 2M(x)P_-^2P_+^3 + 2N(x)[2P_-^3P_+ + P_-P_+^4] + 2R(x)[5P_-^4P_+ + P_+^5] = E, \end{cases} \quad (45)$$

откуда имеем

$$\{ [A(T, x) + B(T, x)] + [3C(x) - D(x)]P^2 + [M(x) - N(x) - 15R(x)]P^4 \} \Delta P = E \quad (46)$$

где $\Delta P = P_+ + P_-$. Получаем

$$\epsilon_A(T, x) = \frac{4\pi}{[A(T, x) + B(T, x)] + [3C(x) - D(x)]P^2 + [M(x) - N(x) - 15R(x)]P^4} \quad (47)$$

Аналогичным образом в парафазе имеем

$$\epsilon_p(T, x) = \frac{4\pi}{A(T, x) + B(T, x)}, \quad (48)$$

откуда легко получить скачок диэлектрической проницаемости $\Delta \epsilon$ (ϵ) в точке ФП. Имеем

$$\frac{1}{\Delta \epsilon} = \frac{1}{\epsilon_A(T_0(x))} - \frac{1}{\epsilon_p(T_0(x))} = \frac{P^2(T_0(x))}{4\pi} \{ [3C(x) - D(x)] + [M(x) - N(x) - 15R(x)]P^2(T_0(x)) \} \quad (49)$$

Следовательно, величина $1/\Delta \epsilon$ существенным образом зависит от концентрации примеси и может за счет нее варьироваться в достаточно широких пределах. Подобное утверждение

можно сделать и относительно квадрата параметра упорядочения (38), причем в этом случае наглядно видно, что концентрация примеси в антисегнетоэлектрических твердых растворах может менять характер ФП, подобно тому, как это имеет место в сегнетоэлектрических твердых растворах и ФПІ постепенно может перейти в ФПІІ /4/. Условием этого явления будет равенство

$$A_0(x) = B_0(x), \quad (50)$$

за счет чего параметр упорядочения каждой из подрешеток изменится непрерывным образом. Аналогичная картина наблюдается и на примере поведения диэлектрической проницаемости.

Необходимо отметить, что подобно случаю ФПІІ, при ФПІ коэффициент термодинамического разложения $A(T, x)$ в точке ФП может обращаться в нуль. Однако при ФПІ этот частный случай не вносит существенного изменения в характер поведения физических характеристик антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки ФПІ.

Наконец, поведение диэлектрической проницаемости в парафазе в окрестности ФПІ можно представить аналогично (27) в форме закона Кюри-Вейсса

$$\epsilon_p(T, x) = 4\pi / \left\{ A_0(x) + B_0(x) + \frac{2\pi}{C_{wp}(x)} [\tau - \tau_0(x)] \right\}, \quad (51)$$

где $C_{wp}(x)$ задано соотношением (26). В антисегнетоэлектрической фазе при ФПІ поведение диэлектрической проницаемости более сложное (47).

Учитывая (44), кривая энтропии может быть представлена в виде

$$\Delta S(T, x) = \frac{25}{6} \frac{[B_0(x) - A_0(x)][B'_0(x) - A'_0(x)]}{C(x) + D(x) - 4F(x)} \left[1 + \frac{1}{5} \sqrt{1 - 24 \frac{A'_0(x) - B'_0(x)}{A_0(x) - B_0(x)} [\tau - \tau_0(x)]} \right] \quad (52)$$

откуда теплота ФП имеет вид

$$\Delta Q(x) = 5 T_0(x) \frac{[B_0(x) - A_0(x)][B'_0(x) - A'_0(x)]}{C(x) + D(x) - 4F(x)} \quad (53)$$

Из (50) видно, что концентрация примеси может изменять теплоту ФП как в большую, так и в меньшую сторону, тем самым изменяя характер ФП, причем условие перехода ФП I в ФП II совпадает с полученным ранее (50). Величина теплоемкости в антисегнетоэлектрических твердых растворах в точке ФП с учетом (52) имеет вид

$$\Delta C(x) = -10 T_0(x) \frac{[B_0'(x) - A_0'(x)]^2}{C(x) + D(x) - 4F(x)} \quad (54)$$

Как уже было отмечено выше, нас интересует влияние концентрации примеси в антисегнетоэлектрических твердых растворах на физические характеристики кристалла в окрестности точки ФП антисегнетоэлектрик - парафаза. Однако, как показывают многочисленные экспериментальные исследования /9-13/, влияние концентрации сводится к столь существенному изменению характера ФП, что в отдельных случаях образуются переходы антисегнетофаза - сегнетофаза уже при концентрациях примеси порядка $x \sim 0.1$ или 0.2 . Следовательно, предельный переход, проведенный выше ($x \rightarrow 1$) в отдельных случаях теряет свое физическое содержание, так как при некоторых значениях концентрации примеси либо не существует твердых растворов, а образуются гетерогенные смеси /12/, либо ФП антисегнетофаза-парафаза переходит в ФП антисегнетофаза-сегнетофаза. В этом случае разработанная авторами теория антисегнетоэлектрических твердых растворов может использоваться формально без изменения, считая физические характеристики чистой второй компоненты (например T_{02} , A_{02} , A'_{02} и т. д.) обычными подгоночными параметрами, лишенными явного смысла. Наконец, следует заметить, что в отдельных случаях можно ограничиться линейным приближением по концентрации примеси, что значительно сокращает число феноменологических параметров.

Несмотря на сравнительно большое число экспериментальных исследований по антисегнетоэлектрическим твердым растворам, к сожалению, не представляется возможным детально количественное сравнение предлагаемой термодинамической теории с экспериментом, так как в основном экспери-

менты проведены лишь для выборочных значений концентраций примеси: (различных твердых растворов, и не ставили своей задачей исследование концентрационной зависимости $T_0(x)$, $C_{WA}(x)$, $C_{WP}(x)$ и других характеристик. Однако качественное совпадение очевидно, например, в /10/ для антисегнетоэлектрического твердого раствора $PbZrO_3 - PbCeO_3$ при концентрации Ce порядка $x = 0.05$ наблюдается резко выраженный экстремум ξ в точке ФП в зависимости от концентрации примеси, о чем было указано в соотношениях (23) и (24). Из (9) видно, что подобная картина может наблюдаться и для кривой концентрационной зависимости температуры ФП, что действительно имеет место в твердых растворах $(1-x)PbMg_{1/2}Ti_{1/2}O_3 - xPbTiO_3$ /9/.

Предполагая, что постоянная Кюри-Вейсса C_{WP} , подобно сегнетоэлектрическим твердым растворам /4/, зависит от концентрации примеси не значительно, температура ФП (9) может быть представлена в виде

$$T_0(x) = T_{01}(1-x) + T_{02}x + zx(1-x), \quad (55)$$

где $z = \frac{\ell}{A_{01}}$. Для антисегнетоэлектрического раствора $(1-x)PbZrO_3 - xNaNbO_3$ /12/, существующего лишь в интервалах $0 \leq x \leq 0.15$ и $0.85 \leq x \leq 1$, $T_{01} = 200^\circ C$, $T_{02} = 375^\circ C$, феноменологический параметр z равен -1000 . Кроме того в этом случае правомерно ограничиться линейным приближением по концентрации примеси со стороны чистого $PbZrO_3$, либо со стороны $NaNbO_3$, а не рассматривать термодинамику антисегнетоэлектрических твердых растворов во всем интервале изменения x , считая характеристику второй составляющей параметром. Аналогичная картина наблюдается в антисегнетоэлектрическом твердом растворе $(1-x)PbZrO_3 - xCaZrO_3$ /10/. Наконец, необходимо отметить, что разработанная авторами предлагаемой работы термодинамическая теория антисегнетоэлектрических твердых растворов может быть успешно использована для описания физических характеристик дейтерированных антисегнетоэлектрических кристаллов /14/, рассматривая результат дейтерирования как примесь, подобно

тому, как термодинамическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов используется для описания дейтерированных сегнетоэлектрических кристаллов /4/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 335-343.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (II). - Phys.Stat.Sol. (b), 1972, v. 52, p. 683-691.
3. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamic correlations in crystalline ferroelectric semiconductor solid solutions involving consideration of pressure. - Phys. Stat.Sol.(b), 1973, v.56, p.435-442.
4. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Рига, ЛГУ им.П. Стучки, 1974, с. 18-92.
5. Смоленский Г.А., Козловский В.Х. К термодинамической теории антисегнетоэлектриков. - ЖЭТФ, 1954, т. 26, с. 684-695.
6. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с. 370-398.
7. Kittel C. Theory of antiferroelectric crystals. - Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 729-732.
8. Tessman J.R. Antiferroelectrics in an applied field. - Phys.Rev., 1953, v. 91, p. 447.
9. Крайник Н.Н., Аграновская А.И. Антисегнетоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства некоторых твердых растворов, содержащих Pb_2MgWO_6 . - ФТТ, 1960, т. II, с. 70-72.
10. Крайник Н.Н. Исследование антисегнетоэлектрических свойств некоторых твердых растворов, содержащих цирконат свинца. - Изв. АН СССР, 1951, т. 21. Сер. физ., с. 411-422.

11. Крайник Н.Н. Фазовые переходы в твердых растворах гафната кальция в гафнате свинца. - ЖТФ, 1958, т. 28, с. 536-538.
12. Крайник Н.Н. Антисегнето- и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов NaNbO_3 - PbZrO_3 . - ФТТ, 1960, т. 2, с. 685-690.
13. Крайник Н.Н. Фазовые переходы в некоторых твердых растворах, содержащих цирконат свинца. - ЖТФ, 1958, т. 28, с. 525-535.
14. Струков Б.А. Экспериментальное исследование фазовых переходов в сегнетоэлектрических кристаллах. - М., 1974



В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

СТАТИСТИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПЕРЕСТРОЙКИ
СТРУКТУРЫ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В работе обсуждается возможность теоретического исследования механизма сегнетоэлектрического фазового перехода типа "порядок-беспорядок-порядок" и систематизируются некоторые полученные результаты.

I. Механизм перехода

В основе, предложенной авторами трактовки аномалий сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП) /1,2,3/, лежит подтверждаемое рядом экспериментальных фактов предположение, что в области ФП имеют место физические явления, не укладывающиеся в теоретическую схему фононного формализма. В этой области динамика кристалла не сводится к одним колебаниям, а включает в себя и процесс структурной диффузии *) при образовании динамически стабильных решеток с нарушениями регулярности, посредством перехода в которых осуществляется перестройка структуры кристалла.

*) Под структурной диффузией понимается переход групп атомов к новым местам механического равновесия, сопровождающийся преодолением потенциальных барьеров. Поскольку в сегнетоэлектриках структуры обеих фаз весьма мало отличаются друг от друга, диффузия при ФП происходит с сохранением ближайшего окружения и на расстояния, гораздо меньшие постоянной решетки.

Сегнетоэлектрический ФП при этом связан с термодинамической нестабильностью регулярных кристаллических решеток относительно процессов зародышеобразования и его аномалии обусловлены статистическим упорядочением в пространстве всех возможных неупорядоченных решеток (НР). Однако в данном случае упорядочивающимися элементами структуры являются не готовые диполи, а полярные и неполярные области когерентной перестройки решетки (ОКПР), т.е. зародыши. Вдали от точки ФП структуры обеих фаз упорядочены, поэтому рассматриваемый механизм ФП можно определить, как переход типа "порядок-беспорядок-порядок" или более коротко - "порядок-порядок". Подробное изложение механизма ФП дано в / 1 /.

Несмотря на отсутствие детальной информации о НР, имеется возможность достаточно полно исследовать общие закономерности ФП, где перестройка структуры осуществляется зародышеобразованием.

2. Модель процесса смены модификаций

Основная идея использованного подхода опирается на предположение, что произвольная НР может быть составлена из набора отдельных регулярных участков - ОКПР, причем неполные свободные энергии НР, т.е. свободные энергии, полученные в рамках фоновой формализма при ограничении динамики атомов одними колебаниями в узлах НР, могут быть представлены суммой объемных и поверхностных слагаемых.

Естественное ограничение на минимальные размеры ОКПР, в которой может флуктуационно возникнуть поляризация, запишем в форме энергетической подавленности коротковолновых флуктуаций параметров дальнего порядка. Понимая под скобками статистическое среднее, имеем для Фурье-компоненты вклада в поляризацию P , обусловленного процессами зародышеобразования, следующее ограничение:

$$\langle |P_{\vec{k}}|^2 \rangle = 0, \quad (I)$$

если хоть одна из компонент волнового вектора \vec{k} превышает величину π/ℓ_0 . Характерная длина ℓ_0 определяет минимальные размеры ОКПР, для которой понятие упорядоченности еще сохраняет смысл.

Длинноволновый спектр флуктуаций реагирующих параметров системы $k_x, k_y, k_z < \pi/\ell_0$, определяющий термодинамические особенности кристалла, может быть смоделирован путем разбиения объема кристалла на ячейки с линейными размерами ℓ_0 и задания возможных состояний модельных ячеек.

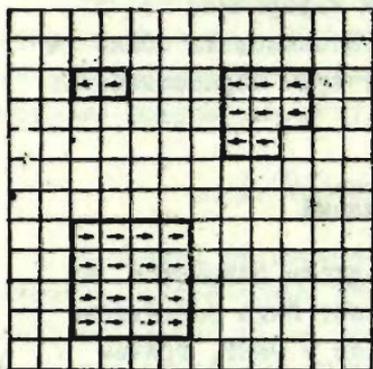


Рис. I. Схематическое изображение неупорядоченных конфигураций.

Есть основания считать, что неточность в описании НР и их неполных свободных энергий допущена лишь для масштабов, сравнимых с постоянной решетки и не может существенно повлиять на результаты.

Математическая формулировка физической идеи позволила свести задачу к исследованию статистики решеточного ансамбля с взаимодействием ближайших соседей.

Для ФП в одноосном сегнетоэлектрике (с центрально-симметричной парафазой) полная свободная энергия кристалла G , согласно модели, определяется по формуле

ОКПР произвольных размеров и формы представляется составленной из ячеек, находящихся в одинаковом состоянии (см. рис. I).

Свободная энергия ОКПР дается суммой свободных энергий ячеек, а поверхностная энергия образования зародыша учитывается в форме энергии взаимодействия ближайших ячеек.

Есть основания считать, что неточность в описании НР и их неполных свободных энергий допущена лишь для масштабов, сравнимых с постоянной решетки и не может существенно повлиять на результаты.

$$G = -kT \ln \left[\sum_{\{\sigma\}} \exp \left(-\frac{G_{\sigma}(T)}{kT} \right) \right], \quad (2)$$

$$G_{\sigma}(T) = G_0 + \sum_i [\Delta q \sigma_i^2 - d_0 \nu E \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_j \omega(\sigma_i, \sigma_j)] \quad (3)$$

где G_0 - свободная энергия регулярной неполярной решетки, Δq - разность свободных энергий регулярных полярной и неполярной решеток на одну ячейку объема $\nu = l_0^3$, d_0 - дипольный момент единицы объема полярной решетки, E - напряженность электрического поля вдоль сегнетоэлектрической оси. При суммировании в (2) ячейчные переменные σ_i принимают значения $\sigma_i = 0, \pm 1$ ($\sigma_i = 0$ отвечает неполярному состоянию ячейки). Энергия $\omega(\sigma_i, \sigma_j)$ определена лишь для ближайших соседей и равна

$$\omega(\sigma_i, \sigma_j) = \begin{cases} 0, & \sigma_i = \sigma_j \\ \omega, & \sigma_i^2 + \sigma_j^2 = 1 \\ +\infty, & \sigma_i \sigma_j = -1 \end{cases} \quad (4)$$

Последнее условие в (4) исключает конфигурации, не относящиеся к зародышеобразованию, так что учитываемые в модели конфигурации имеют вид, представленный на рис. 1.

Модель легко обобщается на случай трехосных сегнетоэлектриков / 2 /, однако для простоты выкладок ограничимся исследованием формул (2) и (3). Формулировка модели позволяет проследить появление ОКП и смену модификаций.

3. Статистика модели

Изменение внутренней энергии при ФП можно получить на основе (2) и (3). Используя термодинамические соотношения

$$u = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right), \quad u_0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_0}{T} \right),$$

находим

$$u = u_0 = \sum [\Delta u L - d_0 \nu E S + u_{\text{пов}}], \quad (5)$$

где определены параметры дальнего порядка теории

$$L = \langle \delta_i^2 \rangle, \quad S = \langle \delta_i \rangle. \quad (6)$$

Температурной зависимостью разности внутренних энергий ячеек

$$\Delta u = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta q}{T} \right) = -Q_0 \nu \quad (7)$$

пренебрегаем, считая Q_0 масштабным параметром теории. Можно показать, что вклад поверхностной энергии

$$u_{\text{пов}} = \frac{1}{2} \sum_j \langle \omega(\delta_i, \delta_j) \rangle$$

и вносимая ею особенность в тепловые свойства кристалла пренебрежимо малы.

Как можно заключить при анализе выражений (2) и (3), статистическая сумма, а также параметры L и S являются функциями трех факторов:

а) температурного $\Theta = \Delta q / \kappa T,$

б) полевого $\varkappa = \frac{d_0 \nu}{\kappa T} E,$

в) фактора поверхностной энергии $\xi = \exp\left(-\frac{\omega}{\kappa T}\right).$

Вблизи точки ФП фактор Θ меняет знак, фактор \varkappa при исследовании влияния электрического поля можно менять в значительных пределах, температурной зависимостью величины ξ в области ФП для простоты расчетов можно пренебречь. Связь фактора Θ с температурной шкалой устанавливается на основе (7):

$$\frac{d\Theta}{dT} = \frac{Q_0 \nu}{\kappa T^2} \quad (8)$$

Эту величину можно тоже считать практически постоянной в некоторой окрестности точки ФП.

Параметр S непосредственно связан со спонтанной поляризацией P соотношением $P = d_0 S$. Тепловая аномалия (теплоемкость единицы объема образца) определяется температурной производной энергетического параметра порядка L :

$$\Delta C = -Q_0 \frac{dL}{dT} = -Q_0 \frac{d\theta}{dT} \frac{dL}{d\theta} \quad (9)$$

Диэлектрическая восприимчивость χ может быть найдена по формуле

$$\chi = \frac{d_0^2 v}{kT} \chi_0, \quad \chi_0 = \frac{dS}{d\alpha} \quad (10)$$

Как легко можно заметить, в нулевом приближении самосогласованного поля теорию нельзя свести к феноменологической теории ФП Ландау-Гинзбурга-Девоншира, поскольку, согласно (6), дальний порядок в кристалле задается большим числом параметров. Это обстоятельство имеет немаловажное значение при описании тепловых аномалий сегнетоэлектричества, трактовка которых в рамках феноменологической теории представляет серьезные трудности.

Описание свойств конкретного сегнетоэлектрика требует задания лишь небольшого числа величин (Q_0, T_0, d_0, v, ξ), большинство которых (Q_0, T_0, d_0) определяется в эксперименте непосредственно. Так Q_0 может быть найдено интегрированием аномалии ΔC . Заметим также, что масштабные параметры (Q_0, T_0, d_0, v) определяют, согласно (8), (9) и (10) лишь амплитуду и интервал существования аномалий. Как обнаружено при расчете модели, характер ФП определяется числом эквивалентных осей спонтанной поляризации и величиной $\xi / I, 2 /$. Трехосные сегнетоэлектрики могут испытывать лишь ФП первого рода с принципиально недостижимой критической точкой. Одноосные сегнетоэлектрики в зависимости от величины фактора ξ могут испытывать как ФП первого ($\xi < \xi_0 \approx 0,7I$), так и второго ($\xi > \xi_0$) рода. Этот не-

тривиальный результат подтверждается известными данными как для перовскитов, так и для сегнетоэлектриков группы ТГС. Отметим, что трактовка перестройки структуры в виде упорядочения готовых диполей в ТГС в духе модели Изинга позволяет объяснить лишь ФП второго рода, что противоречит данным по ДТГСел / 4 /.

Для ФП первого рода точка ФП определяется из условия самопересечения функции

$$\frac{G - G_0}{NkT} \approx \int_{-\infty}^{\theta} \text{Id}\theta - \alpha\delta, \quad N = \sum_i 1 \quad (II)$$

Конкретные расчеты модели требуют применения приближенных статистических методов.

4. Математическое отступление. Функции распределения

Для решеточного ансамбля с взаимодействием ближайших соседей можно использовать точные соотношения, связывающие функции распределения $\rho^{(n)}(\delta_1, \dots, \delta_n)$ различного порядка. В частности

$$\rho(\delta_0) = \rho^{(1)}(\delta_0) = \sum_{\delta_1, \dots, \delta_6} f(\delta_0) \rho^{(6)}(\delta_1, \dots, \delta_6), \quad (I2)$$

$$f(\delta_0) = \exp\left(-\frac{H(\delta_0)}{kT}\right) \left[\sum_{\delta'_0} \exp\left(-\frac{H(\delta'_0)}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (I3)$$

Функции распределения $\rho^{(n)}(\delta_1, \dots, \delta_n)$ задают вероятности нахождения произвольных n ячеек в состоянии $(\delta_1, \dots, \delta_n)$. В (I2) суммирование идет по состояниям шести ближайших соседей ячейки 0. В (I3) $H(\delta_0)$ есть энергия ансамбля при данном состоянии δ_0 центральной ячейки. Фактор (I3) зависит не только от δ_0 , но и от $\delta_1, \dots, \delta_6$.

Очень удобный для комплексного исследования задачи приближенный метод получается при мультипликативной ал-

проксимации

$$\rho^{(6)}(\delta_1, \dots, \delta_6) = \prod_{j=1}^6 \rho(\delta_j). \quad (14)$$

Поскольку в (14) ячейки $j = 1, 2, \dots, 6$ не являются ближайшими соседями, рассматриваемое приближение частично учитывает ближний порядок и дает результаты, близкие методу Бете / 5 /, использованному в / 2 /.

Для изложенной модели поведение параметров L и S в зависимости от θ , ε , ξ можно найти, решая систему уравнений:

$$\rho(\delta) = \phi(\delta), \quad \delta = \pm 1, \quad (15)$$

где

$$\phi(\pm 1) = \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} f_n(\pm 1) [\rho(0)]^{6-n} [\rho(\pm 1)]^n, \quad (16)$$

$$\rho(\pm 1) = \frac{1}{2} (L \pm S), \quad \rho(0) = 1 - L, \quad (17)$$

$$f_n(\pm 1) = \exp(-\theta \pm \varepsilon) [\exp(-\theta \pm \varepsilon) + \xi^{2n-6}]^{-1}. \quad (18)$$

Система (15) решается численно на ЭВМ. При $\varepsilon = 0$ решению $S = 0$ отвечает параэлектрическая фаза, а при $S \neq 0$ - сегнетоэлектрическая. С помощью полученных формул можно исследовать практически все термодинамические свойства модели, в том числе и нелинейные.

5. Корреляционные функции

Важное значение для понимания процесса перестройки структуры имеет изучение корреляционных функций, описывающих установление дальнего сегнетоэлектрического порядка в кристалле. Рассмотрим температурное поведение корреляционной функции флуктуаций поляризации

$$\Gamma_{SS}(\vec{l} - \vec{l}') = \langle \phi_{\vec{l}} \phi_{\vec{l}'} \rangle - S^2, \quad (19)$$

где \vec{l} задает целочисленные координаты ячейки. Функция χ_o в (10) связана с (19) соотношением

$$\chi_o = \sum_{\vec{l}} \Gamma_{SS}(\vec{l}). \quad (20)$$

$\Gamma_{SS}(\vec{l})$ может быть найдена следующим образом. В неоднородном электрическом поле $\varphi_{\vec{l}} = \varphi + \delta \varphi_{\vec{l}}$, $\delta \varphi_{\vec{l}} \rightarrow 0$ изменение параметра дальнего порядка \vec{l} -ой ячейки $\delta S_{\vec{l}} = \langle \phi_{\vec{l}} \rangle - S$ описывается формулой

$$\delta S_{\vec{l}} = \sum_{\vec{l}'} \Gamma_{SS}(\vec{l} - \vec{l}') \delta \varphi_{\vec{l}'}. \quad (21)$$

С другой стороны, если исходить из уравнений (12), в неоднородном поле следует учитывать не только изменение локальных факторов (13), но и координатную зависимость функций распределения первого порядка $\rho_{\vec{l}}(\phi)$. Вместо (14) имеем

$$\rho^{(6)}(\phi_1, \dots, \phi_6) = \prod_{j=1}^6 \rho_j(\phi_j), \quad (22)$$

где для $\delta \varphi \rightarrow 0$, $\delta \rho_{\vec{l}}(\phi) \rightarrow 0$. Производя линеаризацию полученных уравнений по параметрам $\delta L_{\vec{l}}$, $\delta S_{\vec{l}}$, $\delta \varphi_{\vec{l}}$, получим систему

$$\delta L_{\vec{l}} \pm \delta S_{\vec{l}} = \pm \psi(\pm 1) \delta \varphi_{\vec{l}} \pm \frac{A(\pm 1)}{6} \sum_j \delta S_j + \frac{B(\pm 1)}{6} \sum_j \delta L_j, \quad (23)$$

$$\psi(\pm 1) = 2 \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} f_n(\pm 1) (1 - f_n(\pm 1)) [\rho(0)]^{6-n} [\rho(\pm 1)]^n, \quad (24)$$

$$A(\pm 1) = \frac{\partial \Phi(\pm 1)}{\partial \rho(\pm 1)}, \quad B(\pm 1) = A(\pm 1) - 2 \frac{\partial \Phi(\pm 1)}{\partial \rho(0)}. \quad (25)$$

Сумма по j в (23) обозначает сумму по ближайшим соседям. Обозначив

$$\Psi = \frac{1}{2} [\psi(+1) + \psi(-1)], \quad \Delta \Psi = \frac{1}{2} [\psi(+1) - \psi(-1)],$$

и аналогичным образом A и ΔA , B и ΔB , получим

$$\delta S_{\vec{\ell}} = \Psi \delta \alpha_{\vec{\ell}} + \frac{A}{6} \sum_j \delta S_j + \frac{\Delta B}{6} \sum_j \delta L_j, \quad (26)$$

$$\delta L_{\vec{\ell}} = \Delta \Psi \delta \alpha_{\vec{\ell}} + \frac{B}{6} \sum_j \delta L_j + \frac{\Delta A}{6} \sum_j \delta S_j.$$

Если представить входящие в (21) и (26) величины в виде интегралов типа

$$\Gamma_{SS}(\vec{\ell}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} \exp(i\vec{u}\vec{\ell}) \Gamma_{SS}(\vec{u}) d\vec{u}, \quad (27)$$

то после несложных вычислений найдем

$$\Gamma_{SS}(\vec{\ell}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} \exp(i\vec{u}\vec{\ell}) \cdot \frac{\Psi(1-B\lambda) + \Delta\Psi\Delta B\lambda}{(1-A\lambda)(1-B\lambda) - \Delta A\Delta B\lambda^2} d\vec{u}, \quad (28)$$

$$\lambda = \frac{1}{3} (\cos u_1 + \cos u_2 + \cos u_3). \quad (29)$$

В парафазе при $\alpha = 0$

$$\Gamma_{SS}(\vec{\ell}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} \exp(i\vec{u}\vec{\ell}) \frac{\Psi}{1-A\lambda} d\vec{u}. \quad (30)$$

С учетом (20) имеем

$$\chi_0 = \frac{\Psi}{1-A}. \quad (31)$$

Критическая точка θ_0 находится из условия $A(\theta_0) = 1$. Для $\theta > \theta_0$, $A(\theta) < 1$. Для больших ℓ вблизи θ_0 из (30) можно найти, что дальний сегнетоэлектрический порядок устанавливается по закону

$$\Gamma_{SS}(\vec{\ell}) \sim \exp\left(-\frac{|\vec{\ell}|}{r_0}\right) / |\vec{\ell}|, \quad (32)$$

где

$$r_0^2 = \frac{1}{6} \frac{A}{1-A}. \quad (33)$$

Сравнивая (33) с (31), находим, что $r_0^2 \sim \chi_0$. Величина r_0 есть радиус корреляции флуктуаций поляризации (в единицах l_0) и описывает средние размеры полярных ОКПР.

6. Динамические критические явления

Изложенная выше модель статична как и многие другие решеточные модели ФП, поскольку ячейчные переменные δ не являются динамическими переменными. Однако и неравновесные процессы могут быть рассмотрены на основе модели в достаточно общем виде, если предположить согласно [6], что временная зависимость функции вероятности для переменных δ описывается основным кинетическим уравнением.

Переход в различные НР в процессе термического движения, т.е. процесс структурной диффузии отображается в модели как изменение ячейчных переменных δ . Мы предполагаем, что имеется определенная вероятность в единицу времени $\alpha_{\alpha\beta}$ перейти от конфигурации N ячеек $\{\delta\}_\alpha$ к конфигурации $\{\delta\}_\beta$. Основное кинетическое уравнение имеет вид [6]:

$$\frac{d}{dt} \rho^{(N)}(\{\delta\}_\alpha) = \sum_{\beta} [\alpha_{\alpha\beta} \rho^{(N)}(\{\delta\}_\beta) - \alpha_{\beta\alpha} \rho^{(N)}(\{\delta\}_\alpha)]. \quad (34)$$

Для упрощения задачи предполагаем также, что в (34) существенны лишь переходы, связанные с изменением состояния одной из ячеек. Тогда вместо (34) имеем

$$\frac{d}{dt} \rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_N) = \sum_{j=1}^N \sum_{\delta'_j} [\alpha_j(\delta_j) \rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta'_j, \dots, \delta_N) - \alpha_j(\delta'_j) \rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_j, \dots, \delta_N)] \quad (35)$$

Динамика модели определяется выбором вероятностей $\alpha_j(\delta_j)$. Считаем, что вид вероятности $\alpha_j(\delta_j)$ не зависит от предистории системы. В равновесии условие детального баланса для (35) дает

$$\frac{\alpha_j(\delta_j)}{\alpha_j(\delta'_j)} = \frac{\rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_j, \dots, \delta_N)}{\rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta'_j, \dots, \delta_N)} \quad (36)$$

Поскольку в равновесии

$$\rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_N) = \exp\left(-\frac{H}{kT}\right),$$

где H — энергия конфигурации $(\delta_1, \dots, \delta_N)$, то для $\alpha_j(\delta_j)$ выбираем следующую, согласующуюся с (36) форму

$$\alpha_j(\delta_j) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{H(\delta_j)}{kT}\right) \left[\sum_{\delta'_j} \exp\left(-\frac{H(\delta'_j)}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (37)$$

Легко убедиться, что выражение (37) пропорционально фактору (13), задающему относительную вероятность нахождения ячейки в состоянии δ для фиксированной конфигурации ближайших соседей. Величина τ_0 есть некоторая постоянная. Как будет видно из дальнейшего, выбор (37) обеспечивает переход модели к той же равновесной конфигурации, что и при статической её формулировке. На основе (35) с учетом (37) и (13) вычислим математическое ожидание величин

$$S_j = \sum_{\{\delta\}} \delta_j \rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_N), \quad (38)$$

$$L_j = \sum_{\{\delta\}} \delta_j^2 \rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_N).$$

После несложных вычислений находим, что S_j и L_j удовлетворяют дифференциальным уравнениям

$$\begin{aligned} -\tau_0 \frac{dS_j}{dt} &= S_j - S_j^0, \\ -\tau_0 \frac{dL_j}{dt} &= L_j - L_j^0, \end{aligned} \quad (39)$$

где S_j^0 и L_j^0 для j -ой ячейки находятся с помощью выражения (12), в котором следует учесть зависимость фактора (13) от времени для переменного электрического поля. В равновесии уравнения (39) сводятся к точным уравнениям (12) статической формулировки модели. Релаксацию параметров дальнего порядка можно приблизительно исследовать на основе (39), (12) с учетом (22), записывая фактор (18) в виде

$$f_{nj}(\pm 1) = \exp(-\theta \pm \alpha_j(t)) \left[\exp(-\theta \pm \alpha_j(t)) + \xi^{2n-6} \right]^{-1}. \quad (40)$$

В пренебрежении пространственной дисперсией в парафазе для $\epsilon_j = \epsilon \sim e^{i\omega t}$ находим диэлектрическую восприимчивость $\chi_o(\omega)$:

$$\chi_o(\omega) = \frac{\Psi}{1 + i\omega\tau_o - A} = \chi_o(0) \frac{1}{1 + i\omega\tau}, \quad (41)$$

где определено время релаксации флуктуаций поляризации τ

$$\tau = \tau_o (1 - A)^{-1}. \quad (42)$$

С учетом (31) и (33) имеем $\chi_o \sim \tau_o^2 \sim \tau$. Отметим, что в случае модели Изинга изложенный подход соответствует стохастической модели Глаубера / 7 /.

7. Расчеты модели. Сравнение с экспериментом

В пользу предложенной трактовки аномалий ФП непосредственно свидетельствуют результаты расчета модели.

Поведение функции $\left| \frac{dL}{d\theta} \right|$ (рис.2а), описывающей согласно (9), аномалию теплоемкости, качественно согласуется с экспериментально наблюдаемыми несимметричными пиками. Детальное сравнение теоретических и экспериментальных кривых теплоемкости было проведено в / 2 / для сегнетоэлектрика ТГСел. Диэлектрическая проницаемость, согласно рис.2в, удовлетворяет закону Кюри-Вейсса. Постоянная Кюри-Вейсса C_w определяется на основе (8) и (10) выражением

$$C_w = 4\pi \frac{d_o^2 T_o}{Q_o} \gamma, \quad \gamma^{-1} = \frac{d\chi_o^{-1}}{d\theta}. \quad (43)$$

Величина γ как показывают расчеты, слабо зависит от ξ . Это обстоятельство можно использовать для теоретической оценки C_w на основе формулы (43). Подставляя в (43) экспериментальные данные по ТГС: $Q_o = 1,07 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$, $T_o = 322^\circ\text{К}/8$, $d_o = P_{\text{max}} \approx 4,5 + 4,8 \frac{\text{МККУЛ}}{\text{см}^2}$ ($T = -73^\circ\text{С}$) /9/ и значение $\gamma = 0,3$ из данных рис.2в для $\xi = 0,73$, находим $C_w = 2900 + 3350^\circ\text{К}$, что прекрасно согласуется с / 10/:

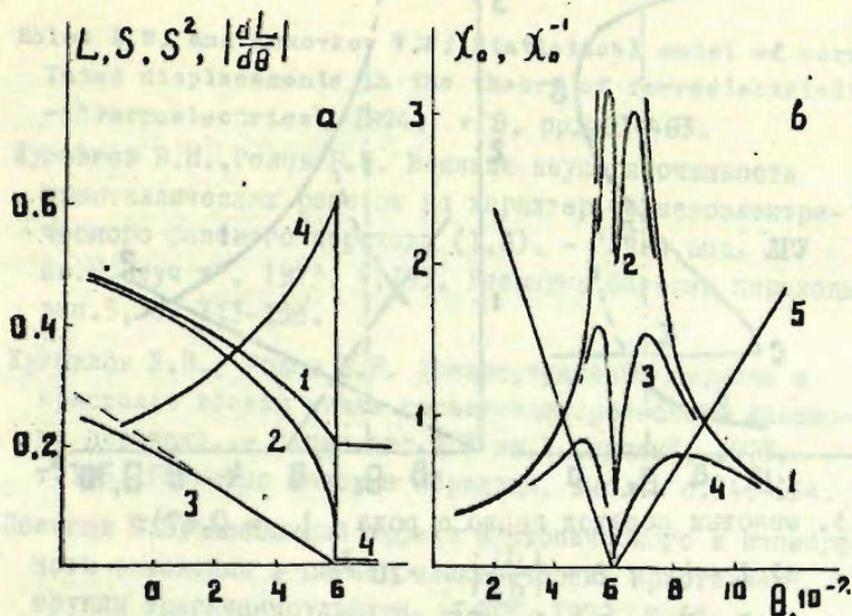


Рис.2. Фазовый переход второго рода ($\xi = 0,73$):
 а) 1 - L ; 2 - S ; 3 - S^2 ; 4 - $\left| \frac{dL}{d\theta} \right| \cdot 10^{-1}$.
 в) Поведение действительной части функции $\chi_0 \cdot 10^{-1}$ для значений $x = \omega\tau_0$: 1 - $x = 0,0$; 2 - $x = 0,0025$; 3 - $x = 0,005$; 4 - $x = 0,01$.
 Поведение обратной восприимчивости $\chi_0^{-1} \cdot 10$ (5).

$C_{w \text{ эисл}} = (3300 \pm 5\%)^{\circ}\text{K}$. Характер частотной дисперсии восприимчивости (рис.2в) также согласуется с $\epsilon / 10$.

Как следует из рис.3а, определение точки ФП первого рода θ_c на основе (II) сводится к условию равенства площадей, ограниченных кривыми ABD и DCE. Участки AB и CE отвечают неустойчивым состояниям. В сегнетофазе, согласно расчетам, $S \approx L$.

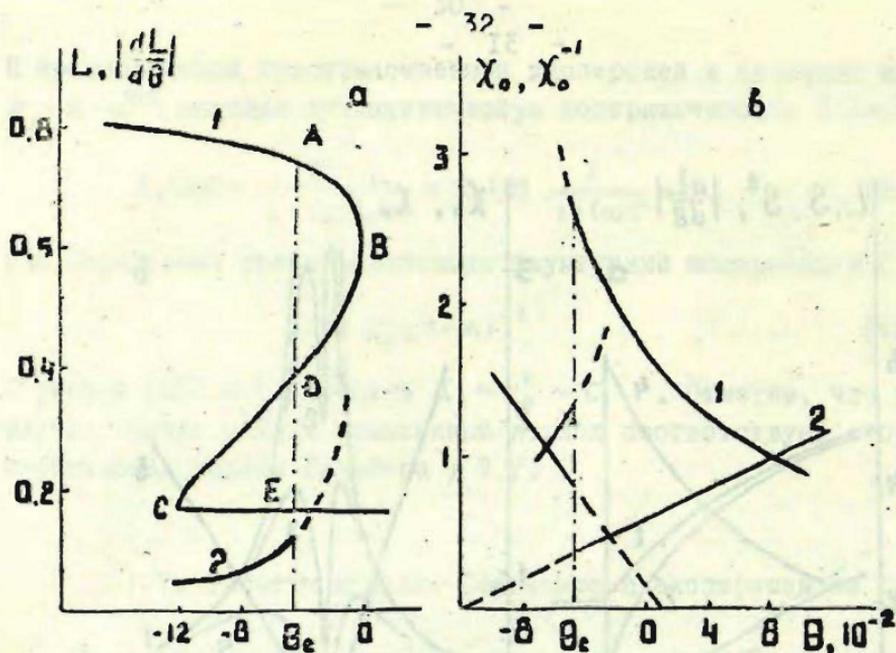


Рис. 5. Фазовый переход первого рода ($\xi = 0,67$):

- а) 1 - L ; 2 - $|\frac{dL}{d\theta}| \cdot 10^{-1}$;
 в) 1 - χ_0 ; 2 - χ_0^{-1} .

Таким образом, трактовка сегнетоэлектрического ФП как простого полиморфного превращения, в котором перестройка структуры, т.е. переход от одной (неполярной) динамически стабильной регулярной решетки к другой (полярной), осуществляется единственно возможным путем - зародышеобразованием, позволяет дать непротиворечивое объяснение наблюдаемым аномальным свойствам кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory of ferroelectricity. - "Ferroelectrics", 1974, v. 8, pp.461-463.
2. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Влияние неупорядоченности кристаллических решеток на характер сегнетоэлектрического фазового перехода (I,II). - "Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып.5, с. 113-138.
3. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Распространение порядка в кристалле вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1973, т.195. Размытые фазовые переходы, вып.5, с.146-154.
4. Пешиков Е.В. Необычный эффект изотопического и изоморфного замещения в сегнетоэлектрических кристаллах группы триглицинсульфата. - ФТТ, 1972, т.14, с.1597-1599.
5. Bethe H. Statistical Theory of Superlattices. - Proc. Roy. Soc., 1935, v. A 150, p. 552-575.
6. Исихара А. Статистическая физика. М., 1973, с.51-53, 238.
7. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973, с.379-385.
8. Струков Б.А. Теплоемкость монокристалла триглицинсульфата в температурном интервале 0 + 55 °С. - ФТТ, 1964, т.6, с.2862-2865.
9. Toyoda H., Waku S., Shibata H., Tanaka Y. Some Ferroelectric Properties of Triglycine Sulfate. - J. Phys. Soc. Jap., 1959, v. 14, p. 109-110.
10. Luther G., Muser H.E. Zum Dielektrischen Verhalten von Triglyzinsulfat im Bereich von 0,5 bis 4,5 GHz. - Z. Naturforsch., 1969, B. 24 a, s. 389-392.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Релов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА АНТИСЕГНЕТОФАЗА-СЕГНЕТОФАЗА

В работе /1/ авторами был проведен детальный анализ поведения физических характеристик антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода (ФП) антисегнетофазы-парафазы. Однако существует и другой возможный тип ФП: антисегнетофазы-сегнетофазы, чему и посвящается предлагаемая работа. Учитывая /1,2/ и ограничиваясь в разложении термодинамического потенциала по параметру упорядочения для простоты рассмотрения четвертой степени, имеем

$$\Phi(T, x) = \Phi_0 + A(T, x)[P_+^2 + P_-^2] + 2B(T, x)P_+P_- + \frac{1}{2}C(x)[P_+^4 + P_-^4] + D(x)P_+^2P_-^2 + 2F(x)[P_+^3P_- + P_+P_-^3], \quad (1)$$

где T - температура кристалла, A, B, C, D и F - коэффициенты разложения; спонтанная поляризация P_+ равна сумме дипольных моментов элементарных ячеек в единице объема, направленных в одну сторону, а P_- - спонтанная поляризация, равная сумме дипольных моментов, направленных в противоположную сторону, x - концентрация примеси.

Величину P_+ и P_- можно определить из условий равновесия

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_+} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P_-} = 0, \quad (2)$$

откуда квадрат параметра упорядочения в антисегнетофазе ($P_+ = -P_- = P$) можно представить в виде

$$P_{\uparrow\downarrow}^2 = \frac{B(T, x) - A(T, x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)}, \quad (3)$$

в сегнетофазе ($P_+ = P_- = P_{\uparrow\uparrow}$) имеем

$$P_{\uparrow\uparrow}^2 = - \frac{A(T, x) + B(T, x)}{C(x) + D(x) + 4F(x)} \quad (4)$$

Полученные выше соотношения позволяют определить скачок квадрата параметра упорядочения подрешетки в точке ФП

$$\Delta P^2 = P_{\uparrow\downarrow}^2 - P_{\uparrow\uparrow}^2 = 2 \frac{B(T, x) [C(x) + D(x)] - 4A(T, x) F(x)}{[C(x) + D(x)]^2 - 16F^2(x)} \quad (5)$$

откуда следует, что рассматриваемый ФП является ФП первого рода. Из равенства термодинамических потенциалов в антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической областях в точке ФП

$$2[A(T, x) + B(T, x)] P_{\uparrow\downarrow}^2 + [C(x) + D(x) - 4F(x)] P_{\uparrow\downarrow}^4 - 2[A(T, x) + B(T, x)] P_{\uparrow\uparrow}^2 + [C(x) + D(x) + 4F(x)] P_{\uparrow\uparrow}^4 \quad (6)$$

получаем взаимосвязь между коэффициентами термодинамического разложения

$$2F(x) [A^2(T, x) - B^2(T, x)] \Big|_{T=T_0(x)} = A(T, x) B(T, x) [C(x) + D(x)] \Big|_{T=T_0(x)} \quad (7)$$

Как будет показано ниже, условия термодинамического равновесия сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз не дают однозначного ответа на вопрос о поведении коэффициентов термодинамического разложения. Поэтому в общем случае коэффициент $A(T, x)$ можно представить в виде

$$A(T, x) = A_{01}(1 + k_1 x + k_2 x^2) + A'_{01}(1 + u_1 x + u_2 x^2)(T - T_{01}) + \ell_1 x + \ell_2 x^2 \cdot A_0(x) + A'_0(x) [T - T_{01}] + \Delta A_0 \quad (8)$$

где A_{01} и A'_{01} характеризуют величину $A(T, x)$ при $x = 0$, а коэффициенты $k_1, k_2, \ell_1, \ell_2, u_1$ и u_2 - концентрационную зависимость, T_{01} - температура ФП чистой компоненты ($x = 0$). Учитывая, что при $x = 1$ коэффициент $A(T, x)$ должен перейти в коэффициент чистой второй компоненты, получаем

$$A_0(x) = A_{02}(1-x) + A'_{02}x - A_{01}kx(1-x), \quad A'_0(x) = A'_{01}(1-x) + A'_{02}x - A'_{01}x(1-x)u, \quad (9)$$

где A_{02} и A'_{02} коэффициенты чистой второй компоненты. Аналогичным образом можно представить и концентрационную зависимость температуры ФП

$$T_0(x) = \frac{T_{01} [A'_0(x) - A'_{02}(x)] + T_{02} A'_{02} x + \ell x (1-x)}{A'_0(x)} \quad (10)$$

Следовательно, при квадратичном приближении по концентрации примеси, для концентрационного описания коэффициента $A(T, x)$ необходимы три параметра (k , u и ℓ), а сам коэффициент можно преобразовать к виду

$$A(T, x) = A_0(x) + A'_0(x) [T - T_0(x)] \quad (11)$$

Подобным же образом можно представить поведение коэффициента $B(T, x)$

$$B(T, x) = B_0(x) + B'_0(x) [T - T_0(x)], \quad (12)$$

где

$$B_0(x) = B_{01}(1-x) + B_{02}x - B_{01}mx(1-x), \quad B'_0(x) = B'_{01}(1-x) + B'_{02}x - B'_{01}nx(1-x) \quad (13)$$

Величины m и n являются подгоночными параметрами, аналогичными k , u и ℓ . Учитывая, что при анализе чистых антисегнетоэлектрических кристаллов, коэффициенты C , D и F рассматривались как постоянные, не зависящие от температуры /2,3/, в случае антисегнетоэлектрических твердых растворов можно ограничиться линейным приближением по концентрации примеси:

$$C(x) = C_{01}(1-x) + C_{02}x, \quad D(x) = D_{01}(1-x) + D_{02}x, \quad F(x) = F_{01}(1-x) + F_{02}x \quad (14)$$

Это позволяет конкретизировать некоторые полученные соотношения. Например, соотношение (7) принимает следующий вид

$$2F(x) [A_0^2(x) - B_0^2(x)] = A_0(x) B_0(x) [C(x) + D(x)] \quad (15)$$

откуда

$$F(x) = \frac{A_0(x) B_0(x)}{2} \cdot \frac{C(x) + D(x)}{A_0^2(x) - B_0^2(x)} \quad (16)$$

Тогда квадрат параметра упорядочения подрешетки можно представить в виде

$$P_{14}^2 = \frac{B_0^2(x) - A_0^2(x)}{[C(x) + D(x)] [A_0^2(x) - 2A_0(x) B_0(x) - B_0^2(x)]} \left\{ [A_0(x) - B_0(x)] \cdot [A'_0(x) - B'_0(x)] [T - T_0(x)] \right\} \quad (17)$$

для антисегнетоэлектрической области и

$$P_{\uparrow\uparrow}^2 = \frac{B_o^2(x) - A_o^2(x)}{[c(x) + D(x)][A_o^2(x) + 2A_o(x)B_o(x) - B_o^2(x)]} \left\{ [A_o(x) + B_o(x)] + [A_o'(x) + B_o'(x)][T - T_o(x)] \right\} \quad (18)$$

для сегнетоэлектрической области. Аналогичным образом можно преобразовать и скачок квадрата параметра упорядочения

$$\Delta P^2 = 2 \frac{B_o(x) [B_o^4(x) - A_o^4(x)]}{[c(x) + D(x)][A_o^4(x) - 6A_o^2(x)B_o^2(x) + B_o^4(x)]} \quad (19)$$

Из полученных аналитических соотношений (17), (18) и (19) видно, что концентрация примеси может в значительной степени варьировать как величину квадрата параметра упорядочения, так и его скачок в точке ФП. В отдельных случаях влияние концентрации примеси может быть столь значительно, что меняется характер поведения параметра упорядочения (квадрат поляризации непрерывным образом уменьшается и в точке ФП обращается в нуль, в этом случае скачок квадрата поляризации отсутствует), а ФП антисегнетофаза-сегнетофаза переходит в ФП антисегнетофаза-парафаза. Математическим условием такого качественного перехода, как видно из (17), (18) и (19) является

$$A_o(x) = B_o(x) \quad (20)$$

Важно подчеркнуть, что в этом случае ФП первого рода (ФП I) переходит в ФП второго рода (ФП II).

Рассмотрим далее поведение диэлектрической проницаемости. В антисегнетоэлектрической фазе имеем

$$\epsilon_A(T, x) = 4\pi \left\{ [A(T, x) + B(T, x)] + [3c(x) - D(x)] P_{\uparrow\uparrow}^2 \right\}^{-1}, \quad (21)$$

откуда учитывая (3), получаем

$$\epsilon_A(T, x) = \frac{2\pi [c(x) + D(x) - 4F(x)]}{A(T, x) [D(x) - c(x)] + 2B(T, x)c(x) - 2F(x)[A(T, x) + B(T, x)]} \quad (22)$$

Взаимосвязь между коэффициентами термодинамического разложения в точке ФП (16) позволяет представить (22) в виде

$$\epsilon_A(T, x) = \frac{2\pi}{\eta_o^A(x) + \frac{2\pi}{c_w^A(x)} [T - T_o(x)]}, \quad (23)$$

где

$$\eta_{\circ}^A(x) = \frac{A_{\circ}^2(x) [C(x) - D(x)] [B_{\circ}(x) - A_{\circ}(x)] - 2B_{\circ}^2(x) [B_{\circ}(x)C(x) + A_{\circ}(x)D(x)]}{[C(x) + D(x)] [A_{\circ}^2(x) - B_{\circ}^2(x) - 2A_{\circ}(x)B_{\circ}(x)]} \quad (24)$$

$$C_w^A(x) = \frac{2\pi [C(x) + D(x)] [A_{\circ}^2(x) - B_{\circ}^2(x) - 2A_{\circ}(x)B_{\circ}(x)]}{[2B_{\circ}'(x)C(x) + A_{\circ}'(x)D(x) - A_{\circ}'(x)C(x)] [A_{\circ}^2(x) - B_{\circ}^2(x) - A_{\circ}(x)B_{\circ}(x)] [A_{\circ}'(x) + B_{\circ}'(x)] [C(x) + D(x)]} \quad (25)$$

Аналогичным образом можно представить поведение диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической области:

$$\epsilon_s(T, x) = 4\pi \left\{ [A(T, x) + B(T, x)] + [12F(x) + 9C(x) + D(x)] P_{\uparrow\uparrow}^2 \right\}^{-1} \quad (26)$$

или с учетом (4)

$$\epsilon_s(T, x) = - \frac{\pi [C(x) + D(x) + 4F(x)]}{2 [C(x) + D(x)] [A(T, x) + B(T, x)]} \quad (27)$$

Соотношение (16) позволяет преобразовать выражение (27) к виду

$$\epsilon_s(T, x) = - \frac{\pi}{\eta_{\circ}^s(x) + \frac{2\pi}{C_w^s(x)} [T - T_{\circ}(x)]} \quad (28)$$

где

$$\eta_{\circ}^s(x) = \frac{2[A_{\circ}(x) + B_{\circ}(x)] \{ A_{\circ}(x)C(x) [2A_{\circ}(x) + B_{\circ}(x)] + B_{\circ}(x) [A_{\circ}(x)D(x) - 2B_{\circ}(x)C(x)] \}}{[C(x) + D(x)] [A_{\circ}^2(x) - B_{\circ}^2(x) + 2A_{\circ}(x)B_{\circ}(x)]} \quad (29)$$

$$C_w^s(x) = \frac{\pi [C(x) + D(x)] [A_{\circ}^2(x) - B_{\circ}^2(x) + 2A_{\circ}(x)B_{\circ}(x)]}{[A_{\circ}'(x) + B_{\circ}'(x)] \{ A_{\circ}(x)C(x) [2A_{\circ}(x) + B_{\circ}(x)] + B_{\circ}(x) [A_{\circ}(x)D(x) - 2B_{\circ}(x)C(x)] \}} \quad (30)$$

Полученные выше соотношения (21-30) позволяют оценить концентрационную зависимость поведения диэлектрической проницаемости в сегнето- и антисегнетофазах, скачок диэлектрической проницаемости в точке ФП, а также изменение постоянных Кюри-Вейсса C_w^A и C_w^s , причем постоянные Кюри-Вейсса не являются функциями только чистых компонент (при $x = 0$ и $x = 1$), как это наблюдается в сегнетоэлектрических твердых растворах [3], а имеют более сложную зависимость.

Учитывая (1), легко определить поведение энтропии системы в сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической

фазах:

$$S_A(T, x) = S_0 + 2 [B'_0(x) - A'_0(x)] P_{\uparrow\uparrow}^2, \quad (31)$$

где S_0 - составляющая энтропии в парафазе. Подобный результат имеет место для сегнетоэлектрической области

$$S_S(T, x) = S_0 - 2 [B'_0(x) + A'_0(x)] P_{\uparrow\uparrow}^2. \quad (32)$$

На основе (31) и (32) легко рассчитать скачок энтропии в точке ФП. Учитывая (3), (4) и (16), имеем

$$\Delta S(x) = S_A(T_0(x)) - S_S(T_0(x)) = 4 \left[\frac{\alpha(x) + D(x)}{A_0^2(x) - B_0^2(x)} \right] \frac{A_0(x) B_0(x) [3B_0^2(x) - A_0^2(x)] + A'_0(x) B_0(x) [B_0^2(x) + A_0^2(x)]}{A_0^4(x) - 6A_0^2(x) B_0^2(x) + B_0^4(x)} \quad (33)$$

откуда теплота ФП равна

$$\Delta Q(x) = 2T_0(x) \{ B'_0(x) [P_{\uparrow\uparrow}^2 + P_{\uparrow\downarrow}^2] - A'_0(x) [P_{\uparrow\uparrow}^2 - P_{\uparrow\downarrow}^2] \}. \quad (34)$$

В случае выполнения равенства (20), скачок энтропии и теплота ФП обращаются в нуль, что ещё раз подтверждает возможность качественного изменения характера ФП под влиянием концентрации примеси и переход от ФП I к ФП II.

Результаты (31) и (32) позволяют рассчитать теплоемкость в сегнето- и антисегнетофазах

$$C_A(T, x) = C_0 + 2T \frac{[B'_0(x) - A'_0(x)]^2}{C(x) + D(x) - 4F(x)}, \quad (35)$$

$$C_S(T, x) = C_0 + 2T \frac{[B'_0(x) + A'_0(x)]^2}{C(x) + D(x) + 4F(x)}, \quad (36)$$

где C_0 - теплоемкость парафазы. Отсюда с учетом (17) скачок теплоемкости в точке ФП равен

$$\Delta C(T_0(x)) = 2T_0(x) \frac{A_0^2(x) - B_0^2(x)}{C(x) + D(x)} \left[\frac{[B'_0(x) - A'_0(x)]^2}{A_0^2(x) - B_0^2(x) - 2A_0(x)B_0(x)} - \frac{[B'_0(x) + A'_0(x)]^2}{A_0^2(x) - B_0^2(x) + 2A_0(x)B_0(x)} \right] \quad (37)$$

В заключение рассмотрим условия устойчивости сегнето- и антисегнетофазы антисегнетоэлектрических твердых растворов

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_+^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_-^2} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_+^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_+ \partial P_-} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_+ \partial P_-} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_-^2} \end{vmatrix} > 0. \quad (38)$$

из (1), (3) и (4), получаем следующее условие

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{A^2(T,x)C(x) - A(T,x)D^2(x) + 2B^2(T,x)C(x) - 2B^2(T,x)F(x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)} > \frac{3A(T,x)B(T,x)C(x) - A(T,x)B(T,x)D(x) - 2A^2(T,x)F(x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)} \\ \frac{6B(T,x)F(x) + 2A(T,x)C(x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)} < \frac{3B(T,x)C(x) + 2A(T,x)F(x) + B(T,x)D(x)}{C(x) + D(x) - 4F(x)} \end{array} \right. \quad (39)$$

для антисегнетоэлектрической области и

$$\frac{A^2(T,x)C(x) - A(T,x)D^2(x) - 2B^2(T,x)C(x) - 2B^2(T,x)F(x)}{C(x) + D(x) + 4F(x)} > \frac{3A(T,x)B(T,x)C(x) - A(T,x)B(T,x)D(x) - 2A^2(T,x)F(x)}{C(x) + D(x) + 4F(x)} \quad (40)$$

$$\frac{6B(T,x)F(x) + 2A(T,x)C(x)}{C(x) + D(x) + 4F(x)} < \frac{3B(T,x)C(x) + 2A(T,x)F(x) + B(T,x)D(x)}{C(x) + D(x) + 4F(x)}$$

для сегнетоэлектрической области. Из (39) и (40) видно, что условия термодинамического равновесия не накладывают жестких ограничений на коэффициенты $A(T, x)$ и $B(T, x)$, которые могут быть как положительными, так и отрицательными. Влияние же концентрации примеси может существенным образом изменить представленные выше неравенства (39) и (40), что влечет за собой качественное изменение характера ФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамический формализм антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки антисегнетофаза-парафаза. - См. наст. сборник, с.5-17.
2. Смоленский Г.А., Козловский В.Х. К термодинамической теории антисегнетоэлектриков. - ЖЭТФ, 1954, т. 26, с. 684-695.
3. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Мур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с. 370-398.
4. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с. 18-92.

Б.Н.Ролов, В.Э.Мркевич

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ НА РАЗМЫТИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Разработанная авторами предлагаемой работы термодинамическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов [1, 2] позволяет описать концентрационную зависимость физических характеристик кристалла в окрестности точки фазового перехода (ФП) и основывается на предположении, что коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят от концентрации примеси x . В более общем случае, когда учитывается влияние гидростатического давления на свойства твердых растворов в области ФП, коэффициенты термодинамического разложения зависят и от гидростатического давления p . В окрестности точки ФП второго рода (ФП II) термодинамический потенциал согласно [3] можно представить в виде

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0 + \frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] p^2 + \frac{\beta(p, x)}{2} p^4, \quad (1)$$

где постоянная Кюри-Вейсса $C_w(p, x)$ [4] равна

$$C_w(p, x) = \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x - C_w^{02}x(1-x)k_2 + C_w^{02}(k_3 p + k_4 p^2 + k_5 p^3)}, \quad (2)$$

температура ФП $T_0(p, x)$ [4] имеет вид

$$T_0(p, x) = T_{01} - \frac{C_w(p, x)}{C_w^{02}} \left[(T_{01} - T_{02})x - \frac{C_w^{02}}{2\pi} x(1-x)\alpha_2 + \frac{C_w^{02}}{2\pi} (\alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 p^3) \right] \quad (3)$$

Величины C_w^{01} , C_w^{02} и T_{01} , T_{02} определяют постоянную Кюри-Вейсса и температуру ФП чистых первой и второй компоненты соответственно (т.е. при $x = 0$ и $x = 1$), а параметры k_2 , α_2 и k_3 , k_4 , α_3 , α_4 , α_5 , k_5 описывают зависимость от концентрации примеси и гидростатического давления. Коэффици-

коэффициент термодинамического разложения при P^4 согласно /1,2/ зависит в отдельных случаях от концентрации примеси незначительно и этой зависимостью можно пренебречь. Однако в общем случае /3/ имеем

$$\beta(p, x) = \beta_{01}(1-x) + \beta_{02}x + \beta_1 p, \quad (4)$$

где β_{01} и β_{02} относятся к первой и второй компонентам соответственно, а β_1 описывает зависимость от гидростатического давления. Сегнетоэлектрический твердый раствор в этом случае рассматривается как сложная система, состоящая из сегнетоэлектрической подсистемы, термодинамический потенциал которой может быть представлен согласно теории ФП Ландау по степеням квадрата поляризации, и некоторой виртуальной концентрационной подсистемы, термодинамический потенциал которой строится согласно /5/ по степеням концентрации примеси. Взаимодействие между подсистемами описывается перекрестными членами типа $x^i P^{2j}$ ($i, j = 1, 2, 3, \dots$). Ограничиваясь квадратичным приближением по концентрации примеси и собирая члены при одинаковых степенях поляризации, получаем обычное разложение Ландау (I), но с коэффициентами, зависящими от концентрации примеси.

Однако необходимо отметить, что изложенный выше метод рассмотрения влияния концентрации примеси на физические характеристики кристалла применим лишь в случае, когда не меняется характер ФП, т.е. ФП остается точечным (четким). Однако сравнительно часто в твердых растворах наблюдается качественное изменение характера ФП, когда ФП происходит не в точке, а растянут в некотором температурном интервале /6/, т.е. имеет место так называемый размытый ФП. В этом случае возможно использование различных модельных представлений /7/, однако по мнению авторов подобные результаты можно получить также путем дальнейшего развития предложенной термодинамической теории твердых растворов.

Качественное изменение характера ФП может быть вызвано различными причинами /8/: неоднородность физического состояния, внешние поля (механические, электрические, магнитные), геометрия системы, флуктуации и, наконец, внутрен-

ние поля и напряжения. В данной работе авторами анализируется роль последних: различные внутренние поля и напряжения. Физически это означает, что поляризация в твердых растворах перестает быть инвариантом по отношению к замене направления на противоположное. Следовательно, для анализа размытых ФП в потенциале взаимодействия между отдельными подсистемами необходимо учесть члены, пропорциональные нечетным степеням поляризации, причем коэффициенты взаимодействия могут иметь весьма сложную зависимость от концентрации примеси, но при граничных условиях ($x \rightarrow 0$ или $x \rightarrow 1$) должны обращаться в нуль, так как для чистых веществ должен иметь место чистый ФП. Наиболее просто коэффициенты взаимодействия можно представить пропорциональными $x(1-x)$. Ограничиваясь первым членом взаимодействия по нечетным степеням поляризации, термодинамический потенциал в окрестности ФП II при наличии внешнего электрического поля E может быть представлен в виде

$$\Phi(T, p, x, E) = \Phi_0 + \frac{2\pi}{c_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] P^2 + \frac{\beta(p, x)}{2} P^4 [E + \vartheta x(1-x)] P, \quad (5)$$

где ϑ - постоянная взаимодействия между сегнетоэлектрической и концентрационной подсистемами, пропорционального первой степени поляризации. Из условия устойчивости термодинамического потенциала (5) для определения поляризации получаем уравнение

$$\beta(p, x) P^3 + \frac{2\pi}{c_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] P = \frac{1}{2} [E + \vartheta x(1-x)]. \quad (6)$$

Из (6) видно, что постоянная ϑ в определенном смысле характеризует размытие ФП в сегнетоэлектрических твердых растворах и может быть интерпретирована как некоторая характеристика внутреннего электрического поля.

Уравнение (6) имеет три возможных решения:

а) для области температур, когда

$$[E + \vartheta x(1-x)]^2 < \frac{2}{\beta(p, x)} \left[\frac{4\pi}{3c_w(p, x)} (T_0(p, x) - T) \right]^3 \quad (7)$$

поляризация может быть представлена в виде

$$P(T, p, x, E) = P(T, p, x) \cdot F_p^E(T, p, x), \quad (8)$$

где первый из них

$$P(T, p, x) = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta(p, x) C_w(p, x)} [T_0(p, x) - T]} \quad (9)$$

описывает поведение поляризации без учета эффектов размытия, а второй

$$F_p^E(T, p, x) = \frac{2}{\sqrt{3}} C_{cs} \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \theta x(1-x)}{4} \sqrt{\beta(p, x) \left[\frac{3C_w(p, x)}{2\pi [T_0(p, x) - T]} \right]^3} \quad (10)$$

поправку, вызванную размытием;

б) для области температур, когда

$$[E + \theta x(1-x)]^2 > \frac{2}{\beta(p, x)} \left[\frac{4\pi}{3C_w(p, x)} (T_0(p, x) - T) \right]^3 \quad (11)$$

поляризация может быть представлена в виде

$$P(T, p, x, E) = \sqrt[3]{\frac{E + \theta x(1-x)}{4\beta(p, x)} + A} + \sqrt[3]{\frac{E + \theta x(1-x)}{4\beta(p, x)} - A}, \quad (12)$$

где

$$A = \sqrt{\frac{[E + \theta x(1-x)]^2}{16\beta^2(p, x)} + \left[\frac{2\pi [T - T_0(p, x)]}{3\beta(p, x) C_w(p, x)} \right]^3}; \quad (13)$$

в) наконец, на границе областей а) и б), когда $T = T_*$,

т.е.

$$[E + \theta x(1-x)]^2 = \frac{2}{\beta(p, x)} \left[\frac{4\pi}{3C_w(p, x)} (T_0(p, x) - T_*) \right]^3 \quad (14)$$

получаем

$$P(T_*) = 2 \sqrt[3]{\frac{E + \theta x(1-x)}{4\beta(p, x)}} \quad (15)$$

Из полученных соотношений видно, что ФП протекает в некотором интервале температур, а кривая поляризации имеет явно выраженный "хвост", что автоматически отменяет обыч-

ное определение точки ФП, так как не происходит скачкообразного изменения симметрии кристалла. По этой причине за точку ФП выбирается характерная точка, описывающая поведение параметра упорядочения: точка перегиба кривой поляризации / 8 /. Обозначая её через T_p^* , имеем

$$T_p^* = T_0(p, x) + \frac{0,43}{\pi} \beta^{1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} c_w(p, x), \quad (16)$$

откуда видно, что за счет эффектов размытия температура ФП сдвигается в область более высоких температур. Значение поляризации в точке перегиба равно

$$P(T_p^*) = 0,73 \sqrt[3]{\frac{E + \vartheta x(1-x)}{4\beta(p, x)}}. \quad (17)$$

Таким образом, в рамках предлагаемой теории эффекты размытия могут быть вызваны как внешним электрическим полем, так и концентрацией примеси; одного и того же количественного эффекта можно добиться либо воздействием поля, либо изменением концентрации примеси. Например, для значения поляризации в точке перегиба (17) величина электрического поля (эффективное, эквивалентное концентрации примеси поле), вызывающая тот же эффект, что и концентрация примеси, может быть представлена в виде

$$E_{\text{эпв}}^P = \frac{\beta_{\text{св}}}{\beta(p, x)} \vartheta x(1-x). \quad (18)$$

Из (16) и (17) легко получить соотношение, позволяющее на основе поредения параметра упорядочения определить коэффициент β и постоянную Кюри-Вейсса

$$\Delta T(x, E) P(T_p^*) = \frac{0,2}{\pi} c_w(p, x) [E + \vartheta x(1-x)], \quad (19)$$

где $\Delta T = T_p^* - T_0(p, x)$ - сдвиг температуры ФП за счет эффектов размытия (16). Обозначая поляризацию в точке ФП при $E = 0$ ($x \neq 0$) через P_x , а при $x = 0$ ($E \neq 0$) через P_E , коэффициент взаимодействия между подсистемами, пропорциональный первой степени поляризации может быть представлен в виде

$$\vartheta = \frac{\Delta T(x)}{\Delta T(E)} \frac{P_x}{P_E} \frac{C_w^{01}}{C_w(x)} \frac{E}{x(1-x)}, \quad (20)$$

что с учетом (17) позволяет оценить сдвиг температуры ФП за счет эффекта размытия, вызванного концентрацией примеси

$$\Delta T(x) = 0.25 \beta(x) P_x^2 \frac{C_w(x)}{C_w^{01}} \frac{P_E}{E} \Delta T(E). \quad (21)$$

Рассмотрим далее поведение диэлектрической проницаемости ϵ . Подобно рассмотренному выше случаю поведения параметра упорядочения, для ϵ также получаем в зависимости от области Т тгч аналитические выражения:

а) в случае выполнения неравенства (7), получаем

$$\epsilon(T, p, x, E) = \epsilon(T, p, x) F_\epsilon^E(T, p, x), \quad (22)$$

где

$$\epsilon(T, p, x) = \frac{C_w(p, x)}{2[T_0(p, x) - T]}, F_\epsilon^E(T, p, x) = 2 / [4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \vartheta x(1-x)}{4} \sqrt{\frac{27 \beta(p, x)}{\left\{ \frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] \right\}^3}}] \quad (23)$$

б) в случае выполнения неравенства (11), получаем

$$\epsilon(T, p, x, E) = \frac{\pi}{3A\beta(p, x)} \left[\sqrt[3]{\frac{E + \vartheta x(1-x)}{4\beta(p, x)} + A} - \sqrt[3]{\frac{E + \vartheta x(1-x)}{4\beta(p, x)} - A} \right]; \quad (24)$$

в) наконец, на стыке областей а) и в) имеем

$$\epsilon(T, p, x, E) = \frac{4\pi}{9} \sqrt{\frac{2}{\beta(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^2}} \quad (25)$$

Из полученных аналитических соотношений (23+25) видно, что кривая диэлектрической проницаемости под влиянием внешнего электрического поля и концентрации примеси качественно меняет характер своего поведения и во всей области температур принимает конечные значения. Максимальное значение ϵ_M и соответствующая этому значению температура T_{ϵ}^* равны

$$\epsilon_M(E, x) = \frac{4\pi}{3} \beta^{-1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{-2/3}, T_{\epsilon}^* = T_0(p, x) + \frac{0.375}{\pi} \beta^{1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} C_w(p, x). \quad (26)$$

откуда легко получить аналитические выражения для определения коэффициента β и постоянной Кюри-Вейсса

$$\varepsilon_M^3(E, x) [E + \vartheta x(1-x)]^2 = \frac{64\pi^3}{27\beta(p, x)}, \quad \Delta T(E, x) \varepsilon_M(E, x) = 0,5 c_w(p, x), \quad (27)$$

что в предельном случае ($\vartheta = 0$) совпадает с полученным ранее результатом / 9 /. Аналогичный результат имеет место при $E = 0$ и характеризует влияние только концентрации примеси

$$\varepsilon_M(0, x) [\vartheta x(1-x)]^{2/3} = \frac{4\pi}{3\sqrt{\beta(p, x)}}$$

Обозначая диэлектрическую проницаемость в точке ФП при $E=0$ ($x \neq 0$) через ε_{MX} , а при $x=0$ ($E \neq 0$) через ε_{ME} , коэффициент ϑ на основе (27) можно представить в виде

$$\vartheta = \frac{E}{x(1-x)} \left(\frac{\varepsilon_{ME}}{\varepsilon_{MX}} \right)^{3/2} \left(\frac{\beta_{01}}{\beta(x)} \right)^{1/2} \quad (28)$$

Как уже было отмечено выше, коэффициент β с изменением концентрации примеси меняется несущественно, следовательно,

$$\vartheta \approx \frac{E}{x(1-x)} \left(\frac{\varepsilon_{ME}}{\varepsilon_{MX}} \right)^{3/2} \quad (29)$$

Аналогичным образом с учетом (27) можно определить по данным диэлектрической проницаемости сдвиг температуры ФП под влиянием эффектов размытия, вызванных концентрацией примеси

$$\Delta T(x) = \frac{\varepsilon_{ME}}{\varepsilon_{MX}} \cdot \frac{c_w(x)}{c_w^0} \Delta T(E). \quad (30)$$

Из (21) и (30) видно, что сдвиг температуры ФП под влиянием размытия, вызванного концентрацией примеси значительно меньше сдвига температуры под влиянием электрического поля.

Для дальнейшего анализа поведения диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры и концентрации примеси ($E = 0$) удобно ввести некоторый коэффициент κ согласно соотношению

$$\vartheta \frac{x(1-x)}{4\beta(x)} = \kappa \left[\frac{2\pi [T - T_0(x)]}{3\beta(x) c_w(x)} \right]^{3/2}, \quad (31)$$

с помощью которого формула (13) выражается в виде

$$A = \left[\frac{2\pi [\Gamma - \Gamma_0(x)]}{3\beta(x) c_w(x)} \right]^{3/2} \cdot \sqrt{1 + \kappa^2}, \quad (32)$$

причем коэффициент κ существенно меняется с изменением T и x (31). На основе полученных соотношений диэлектрическая проницаемость (24) равна

$$\epsilon(T, x) = \frac{c_w(x)}{2[\Gamma - \Gamma_0(x)]} \frac{\{\kappa + \sqrt{1 + \kappa^2}\}^{1/3} - \{\kappa - \sqrt{1 + \kappa^2}\}^{1/3}}{\sqrt{1 + \kappa^2}}. \quad (33)$$

Раскрытие кривой диэлектрической проницаемости может быть вызвано также лишь внешним электрическим полем, причем максимальное значение диэлектрической проницаемости и соответствующее значение температуры, при котором наблюдается этот максимум, на основе (26) можно представить в виде

$$\epsilon_M(E, 0) = \epsilon_{ME} = \frac{4\pi}{3} \beta_{01}^{-1/3} E^{-2/3}, \quad T_E^* = T_0(0) + \frac{0,375}{\pi} \beta_{01}^{1/3} E^{2/3} c_w^{01}, \quad (34)$$

откуда значение диэлектрической проницаемости в этой же точке для кривой, где $E = 0$, $x \neq 0$ на основе (33) имеет вид

$$\epsilon(T_E^*, x) = \epsilon_{MX}^* = \frac{4\pi}{3} \beta_{01}^{-1/3} E^{-2/3} \frac{\{\kappa + \sqrt{1 + \kappa^2}\}^{1/3} - \{\kappa - \sqrt{1 + \kappa^2}\}^{1/3}}{\sqrt{1 + \kappa^2}} \frac{c_w(x)}{c_w^{01}}. \quad (35)$$

Полученные соотношения позволяют количественно оценить отношение диэлектрической проницаемости в случае $E = 0$ и $x \neq 0$ к значению диэлектрической проницаемости при $E \neq 0$, но $x = 0$ при температуре (34):

$$\frac{\epsilon_{MX}^*}{\epsilon_{ME}} = \frac{c_w(x)}{c_w^{01}} \frac{\{\kappa + \sqrt{1 + \kappa^2}\}^{1/3} - \{\kappa - \sqrt{1 + \kappa^2}\}^{1/3}}{\sqrt{1 + \kappa^2}}, \quad (36)$$

где

$$\kappa = 2\beta x(1-x) \left[\frac{c_w(x)}{c_w^{01}} \right]^{3/2} \frac{1}{\beta(x)} \left[\frac{\beta(x)}{\beta_{01}^{1/3}} \right]^{3/2} \approx 2\beta x(1-x) \left[\frac{c_w(x)}{c_w^{01}} \right]^{3/2}. \quad (37)$$

В предельном случае

$$\lim_{\substack{\beta \rightarrow 0 \\ \text{или } x \rightarrow 0}} \frac{\epsilon_{MX}^*}{\epsilon_{ME}} = 2, \quad (38)$$

что совпадает с полученным ранее авторами результатом/9/.

Из (13) и (26) получаем соотношения

$$\varepsilon_m(E, x) P^2(T_\varepsilon^*(E, x)) = \frac{4\pi}{3\beta(x)}, \quad \varepsilon_m^{-1}(E, x) P(T_\varepsilon^*(E, x)) = \frac{3}{4\pi} [E + \vartheta x(1-x)]. \quad (39)$$

Для интегральной характеристики поведения диэлектрической проницаемости введем из условия

$$1/2 E_m(E, x) = \varepsilon(T, x, E) \quad (40)$$

полуширину кривой ε в виде

$$\Delta T^\varepsilon = \Delta T_-^\varepsilon + \Delta T_+^\varepsilon, \quad (41)$$

$$\Delta T_-^\varepsilon = \frac{0,783}{\pi} \beta^{1/3}(x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} C_w(x), \quad (42)$$

$$\Delta T_+^\varepsilon = \frac{1,074}{\pi} \beta^{1/3}(x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} C_w(x), \quad (43)$$

так как кривая ε согласно полученным аналитическим результатам несимметрична относительно максимума, а каждое из слагаемых (41) определяет полуширину слева и справа от точки ФП.

Из формул (42) и (43) следует

$$\frac{\Delta T^\varepsilon(E, 0)}{\Delta T^\varepsilon(0, x)} = \left[\frac{\beta_{01}}{\beta(x)} \right]^{1/3} \frac{C_w^{01}}{C_w(x)} \left[\frac{E}{\vartheta x(1-x)} \right]^{2/3}. \quad (44)$$

Кроме того, учитывая (26), получаем

$$\varepsilon_m(E, x) \Delta T^\varepsilon(E, x) = 2.48 C_w(x), \quad (45)$$

откуда

$$\frac{\varepsilon_{mE}}{\varepsilon_{mX}} \frac{\Delta T^\varepsilon(E, 0)}{\Delta T^\varepsilon(0, x)} = \frac{C_w^{01}}{C_w(x)}. \quad (46)$$

Из (30) и (46) видно, что сдвиг температуры ФП под влиянием эффектов размытия пропорционален полуширине кривой диэлектрической проницаемости

$$\frac{\Delta T^\varepsilon(E, 0)}{\Delta T^\varepsilon(0, x)} = \frac{\Delta T(E)}{\Delta T(x)}. \quad (47)$$

Наконец, следует отметить, что кривая ε в зависимости от электрического поля при постоянной температуре имеет точку перегиба, что может быть использовано для определения необходимых параметров. Для области температур, соот-

ветствующей условию (II), из (24) получаем следующее значение электрического поля E_{δ}^* , при котором наблюдается перегиб кривой δ :

$$E_{\delta}^* = 4 \beta(x) \left\{ \frac{8\pi}{15\beta(x) c_w(x)} [\tau - \tau_0(x)] \right\}^{3/2} - \vartheta_x(1-x), \quad (48)$$

а значение δ в точке перегиба E_{δ}^* представляется в виде

$$\delta_p = \delta(E_{\delta}^*) = 0,97 \frac{c_w(x)}{\tau - \tau_0(x)}. \quad (49)$$

Как уже было показано выше, влияние внешнего электрического поля приводит к различным нелинейным эффектам. Введем величину нелинейности как

$$N = \varepsilon^{-1} \frac{d\varepsilon}{dE}. \quad (50)$$

Тогда для области (II) имеем

$$N(\tau, x, E) = \frac{1}{12\beta(x)A} \left\{ \sqrt{A} \frac{\left[\frac{E + \vartheta_x(1-x)}{4\beta(x)} + A \right]^{1/3} + \left[\frac{E + \vartheta_x(1-x)}{4\beta(x)} - A \right]^{1/3}}{\left[\frac{E + \vartheta_x(1-x)}{4\beta(x)} + A \right]^{1/3} - \left[\frac{E + \vartheta_x(1-x)}{4\beta(x)} - A \right]^{1/3}} - \frac{3E}{4\beta(x)} \right\}, \quad (51)$$

для области

$$N(\tau, x, E) = - \left\{ 3\beta(x) \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \vartheta_x(1-x)}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{2\pi(\tau - \tau_0(x))}} - 1 \right] \frac{-1 \sin^2 \frac{2}{3} \arccos \frac{E + \vartheta_x(1-x)}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{2\pi(\tau - \tau_0(x))}}}{\left[\frac{E + \vartheta_x(1-x)}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{2\pi(\tau - \tau_0(x))}} \right]^3} \right\}^{1/2} \quad (52)$$

На границе областей (I) и (II) величина нелинейности может быть представлена в виде

$$N(\tau, x, E) = - \left(\frac{2}{3} \right)^3 [E + \vartheta_x(1-x)]^{-1}. \quad (53)$$

Кривая нелинейности в зависимости от температуры имеет резко выраженный минимум, наблюдаемый при

$$T_N^* = T_0(x) + \frac{0,02}{\pi} \beta^{1/3}(x) [E + \vartheta_x(1-x)]^{2/3} c_w(x), \quad (54)$$

а экстремальное значение N_M имеет вид

$$N_M(E, x) = N(T_N^*) = -0,84 [E + \vartheta_x(1-x)]^{-1}, \quad (55)$$

откуда

$$\frac{N_M(E, 0)}{N_M(0, x)} = \vartheta \cdot \frac{x(1-x)}{E} \quad (56)$$

Кроме того, учитывая (54), легко определить сдвиг температуры ФП кривой нелинейности как под действием внешнего электрического поля, так и под действием концентрации примеси

$$\delta T(0, x) = \left[\frac{\beta(x)}{\beta_{01}} \right]^{1/3} \left[\frac{\vartheta x(1-x)}{E} \right]^{2/3} \frac{C_w(x)}{C_w^{01}} \delta T(E, 0) \quad (57)$$

Аналогично рассмотренной выше диэлектрической проницаемости, для кривой нелинейности можно ввести понятие полуширины

$$\begin{aligned} \Delta T^N(E, x) - \Delta T_-^N + \Delta T_+^N &= \frac{0,67}{\pi} \beta^{1/3}(x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} C_w(x) + \frac{0,65}{\pi} \beta^{1/3}(x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} C_w(x) \\ &= \frac{1,2}{\pi} \beta^{1/3}(x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} C_w(x), \end{aligned} \quad (58)$$

откуда

$$\frac{\Delta T^N(E, 0)}{\Delta T^N(0, x)} = \left[\frac{\beta_{01}}{\beta(x)} \right]^{1/3} \left[\frac{E}{\vartheta x(1-x)} \right]^{2/3} \frac{C_w^{01}}{C_w(x)} \quad (59)$$

Иногда представляется удобным рассматривать кривую нелинейности в зависимости от внешнего электрического поля. В этом случае вид кривой зависит от области, к которой принадлежит T . Так для $T > T_0(x)$ при

$$E_N^* = 3,77 \beta(x) \left[\frac{2\pi [T - T_0(x)]}{3\beta(x) C_w(x)} \right]^{3/2} - \vartheta x(1-x) \quad (60)$$

имеет место минимум, который можно представить в виде

$$N_M(E, x) = N(E_N^*) = - \frac{0,44}{\beta(x)} \left[\frac{2\pi (T - T_0(x))}{3\beta(x) C_w(x)} \right]^{-3/2}, \quad (61)$$

что позволяет получить соотношение

$$[E_N^* + \vartheta x(1-x)] N_M(E, x) = -0,44 \quad (62)$$

Полуширина кривой нелинейности в зависимости от внешнего электрического поля может быть представлена в виде

$$\Delta E^N(T, x) - \Delta E_-^N + \Delta E_+^N = 2,47 \beta(x) \left[\frac{2\pi (T - T_0(x))}{3\beta(x) C_w(x)} \right]^{3/2} + 2,65 \beta(x) \left[\frac{2\pi (T - T_0(x))}{3\beta(x) C_w(x)} \right]^{3/2} \quad (63)$$

$$= 12.12 \beta(x) \left[\frac{2\pi [T - T_0(x)]}{3\beta(x) C_w(x)} \right]^{3/2},$$

откуда

$$\frac{\Delta E^N(T, 0)}{\Delta E^N(T, x)} = \left[\frac{\beta(x)}{\beta_0} \right]^{1/2} \left[\frac{C_w(x)}{C_w^0} \right]^{3/2} \left[\frac{T - T_0(0)}{T - T_0(x)} \right]^{3/2} \approx \left(\frac{C_w(x)}{C_w^0} \right)^{3/2} \left[\frac{T - T_0(0)}{T - T_0(x)} \right]^{3/2} \quad (64)$$

Далее рассмотрим поведение пьезомодуля в окрестности ФП с учетом внешнего электрического поля. Определяя величину пьезомодуля как производную по давлению от поляризации (для простоты можно пренебречь зависимостью коэффициента β от гидростатического давления, а в коэффициенте термодинамического разложения (I) при P^2 ограничиться линейным приближением по p и x), для области (II) получаем

$$d(\tau, p, x, E) = \frac{\pi}{3\beta(x)C_w(T, x)} \frac{\left[\frac{E + \sqrt{x(1-x)}}{4\beta(x)} - A \right]^{2/3} - \left[\frac{E + \sqrt{x(1-x)}}{4\beta(x)} + A \right]^{2/3}}{A}, \quad (65)$$

где $C_w^0(T, x)$ - обобщенная постоянная Кюри-Вейсса / 9 /.

Учитывая (10), для области, удовлетворяющей (7), имеем

$$d(T, p, x, E) = \frac{2\pi}{3\beta C_w(T, x)} \left\{ \frac{3\beta C_w(p, x)}{2\pi [T_0(p, x) - T]} \left\{ \frac{E + \sqrt{x(1-x)}}{4\beta} \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \sqrt{x(1-x)}}{4\beta} \sqrt{\frac{-27\beta}{\frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)]^3}} \right. \right. \quad (66)$$

$$\left. \left. - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \sqrt{x(1-x)}}{4\beta} \sqrt{\frac{-27\beta}{\frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)]^3}} \right\} \right\}^{1/2}$$

наконец, на границе области (7) и (II)

$$d(T, p, x, E) = -0,705 \pi [E + \sqrt{x(1-x)}]^{-1/3} \beta^{-2/3} C_w^{-1}(T, x). \quad (67)$$

Из полученных аналитических соотношений видно, что при $T = T_0(p, x)$ кривая пьезомодуля имеет экстремум

$$d_M(E, x) = -0,84 \pi [E + \sqrt{x(1-x)}]^{-1/3} \beta^{-2/3} C_w^{-1}(T, x). \quad (68)$$

Полуширина анализируемой кривой может быть представлена в виде

$$\Delta T^d = \Delta T_-^d + \Delta T_+^d = \frac{2,631}{\pi} \beta^{1/3} [E + \sqrt{x(1-x)}]^{2/3} C_w^2(p, x) + \frac{0,654}{\pi} \beta^{1/3} [E + \sqrt{x(1-x)}]^{2/3} \cdot C_w(p, x) - \frac{3,285}{\pi} \beta^{1/3} [E + \sqrt{x(1-x)}]^{2/3} C_w(p, x). \quad (69)$$

При постоянной температуре ($T > T_0(p, x)$) рассматриваемая кривая имеет экстремум при

$$E_d^* = 8\beta \left[\frac{2\pi [T - T_0(p, x)]}{3\beta C_w(p, x)} \right]^{3/2} - \vartheta x(1-x), \quad (70)$$

равный

$$d(E_d^*) = - \frac{\pi}{3\beta C_w(p, x)} \left[\frac{3\beta C_w(p, x)}{2\pi [T - T_0(p, x)]} \right]^{1/2}. \quad (71)$$

Скачок энтропии при наличии внешнего электрического поля может быть представлен в виде

$$\Delta S(T, p, x, E) = - \frac{2\pi}{C_w(p, x)} P^2(T, p, x, E), \quad (72)$$

где P^2 в зависимости от соотношения между полем и температурой (7, II, I4) представляется соотношениями (8), (12) или (15). Подобным же образом можно представить поведение скачка теплоемкости. Для области (II) имеем

$$\Delta C(T, p, x, E) = \frac{4\pi^2 T}{3\beta(p, x) C_w^2(p, x)} \left\{ 2 - \frac{2\pi [T - T_0(p, x)]}{3\beta(p, x) C_w(p, x)} \frac{\left[\frac{E + \vartheta x(1-x)}{4\beta(p, x)} + A \right]^{1/3} - \left[\frac{E + \vartheta x(1-x)}{4\beta(p, x)} - A \right]^{1/3}}{A} \right\}, \quad (73)$$

для области (7) получаем

$$\Delta C(T, p, x, E) = - \frac{8\pi^2 T}{3\beta(p, x) C_w^2(p, x)} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \vartheta x(1-x)}{4} \sqrt{\frac{-27\beta(p, x)}{\left\{ \frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] \right\}^3}} \times$$

$$\left\{ \frac{E + \vartheta x(1-x)}{4\beta(p, x)} \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \vartheta x(1-x)}{4} \sqrt{\frac{-27\beta(p, x)}{\left\{ \frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] \right\}^3}} \right. \\ \left. - \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E + \vartheta x(1-x)}{4} \sqrt{\frac{-27\beta(p, x)}{\left\{ \frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] \right\}^3}} \right\} \\ \left[- \left\{ \frac{[E + \vartheta x(1-x)]^2}{16\beta^2(p, x)} + \frac{1}{27\beta^3(p, x)} \left[\frac{2\pi}{C_w(p, x)} (T - T_0(p, x)) \right]^3 \right\}^{1/2} \right] \quad (74)$$

Наконец, на границе области (7) и (II) имеем

$$\Delta C(T, p, x, E) = \frac{16\pi^2}{9\beta(p, x) C_w^2(p, x)} \left[T_0(p, x) + \frac{3\beta(p, x) C_w(p, x)}{2\pi} \left(\frac{E + \vartheta x(1-x)}{4\beta(p, x)} \right)^{2/3} \right]. \quad (75)$$

Кривая теплоемкости в зависимости от внешнего электрического поля для $T > T_0(p, x)$ при

$$E_{\Delta c}^* = 4,3(p, x) \left[\frac{8\pi [T - T_0(p, x)]}{15\beta(p, x) c_w(p, x)} \right]^{3/2} - \vartheta x(1-x) \quad (76)$$

имеет точку перегиба, в которой

$$\Delta c(E_{\Delta c}^*) = \frac{0,08\pi^2}{\beta(p, x) c_w^2(p, x)} T. \quad (77)$$

Предполагая релаксационный характер поведения параметра упорядочения (поляризации) и учитывая /9/, время релаксации для сегнетоэлектрических твердых растворов можно представить в виде

$$\tau(T, p, x, E) = \left\{ 6\beta(p, x) L \left[\frac{2\pi [T - T_0(p, x)]}{3\beta(p, x) c_w(p, x)} + P^2(T, p, x, E) \right] \right\}^{-1}, \quad (78)$$

где P^2 для разных T имеет вид (8), (12) или (15), а L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в окрестности ФП. Из (78) видно, что при

$$T_c^* = T_0(p, x) + \frac{0,375}{\pi} \beta^{1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} c_w(p, x) \quad (79)$$

кривая $\tau(T, p, x, E)$ имеет экстремальное значение, равное

$$\tau(T_c^*) = 0,335 \beta^{-1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{-2/3} L^{-1}. \quad (80)$$

Полуширина рассматриваемой кривой может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \Delta T_c^* &= \Delta T_c^* + \Delta T_c^* = \frac{0,783}{\pi} \beta^{1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} c_w(p, x) + \frac{4,074}{\pi} \beta^{1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} c_w(p, x) = \\ &= \frac{4,857}{\pi} \beta^{1/3}(p, x) [E + \vartheta x(1-x)]^{2/3} c_w(p, x). \end{aligned} \quad (81)$$

Аналогичным образом может быть представлен коэффициент поглощения ультразвука в окрестности ФП, аналитическое выражение которого из-за громоздкости не приводится.

В заключение рассмотрим электрокалорический эффект. Учитывая /9/, зависимость температуры кристалла от внешнего электрического поля при адиабатических условиях можно представить в виде

$$\frac{dT}{dE} = \frac{C_w(p, x)}{4\pi} \rho^{-1}(T, p, x, E), \quad (82)$$

откуда в точке перегиба кривой поляризации имеем

$$\frac{dT}{dE} = \frac{0,545}{\pi} C_w(p, x) \left[\frac{\beta(p, x)}{E + \theta x(1-x)} \right]^{1/3} \quad (83)$$

Изменение температуры кристалла в этом случае представляется как

$$\Delta T_{T-T_p} = \frac{0,847}{\pi} C_w(p, x) \beta^{1/3}(p, x) [E + \theta x(1-x)]^{2/3} \quad (84)$$

В общем случае ΔT для температур, соответствующих (II), можно представить путем введения параметра \bar{z} , описывающего связь между электрическим полем и температурой кристалла

$$\left[\frac{2\pi [T - T_0(p, x)]}{3\beta(p, x) C_w(p, x)} \right]^3 = \bar{z}^2 \frac{[E + \theta x(1-x)]^2}{16\rho^2(p, x)} \text{Sign} [T - T_0(p, x)] \quad (85)$$

Получаем

$$\Delta T(T, p, x, E) = \frac{0,595}{\pi \bar{z}} \beta^{1/3}(p, x) [E + \theta x(1-x)]^{2/3} C_w(p, x), \quad (86)$$

где

$$\bar{z} = [1 + (1 + \bar{z}^2 \text{Sign} \{T - T_0(p, x)\})]^{1/3} + [1 - (1 + \bar{z}^2 \text{Sign} \{T - T_0(p, x)\})]^{1/3} \quad (87)$$

Аналогичный результат получаем для области (7)

$$\Delta T(T, p, x, E) = \frac{0,298}{\pi \bar{z}^{1/3} \cos \frac{1}{8} \arccos \frac{1}{\bar{z}}} \beta^{1/3}(p, x) [E + \theta x(1-x)]^{2/3} C_w(p, x). \quad (88)$$

Наконец, на границе областей (7) и (II) имеем

$$\Delta T(T, p, x, E) = \frac{0,298}{\pi} \beta^{1/3}(p, x) [E + \theta x(1-x)]^{2/3} C_w(p, x). \quad (89)$$

Кроме того, следует отметить, что соотношение (85) позволяет представить поведение поляризации, диэлектрической проницаемости, нелинейности, пьезомодуля, времени релаксации и электрокалорического эффекта в приведенном виде ана-

логично /9/. Как видно из полученных аналитических соотношений, влияние концентрации примеси на поведение физических характеристик кристалла в окрестности ФПІІ значительно и сводится как к количественным, так и качественным изменениям.

Для анализа физических характеристик сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности ФП первого рода термодинамический потенциал (I) следует дополнить членом, пропорциональным P^6 :

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0 + \left\{ \alpha_0(p, x) + \frac{2\pi}{C_w(p, x)} [T - T_0(p, x)] \right\} p^2 + \frac{\beta(p, x)}{2} p^4 + \frac{\gamma(p, x)}{3} p^6, \quad (90)$$

где

$$\alpha_0(p, x) = \alpha_{02}x + \alpha_{04} \left\{ (1-x) + [l_1 - x^2(l_1 + l_4)]p + l_2 p^2(1-x^2) + l_3 x(1-x) + l_4 px \right\}, \quad (91)$$

а коэффициент $\gamma(p, x)$ может быть определен из связи между коэффициентами термодинамического разложения в точке ФП/2/

$$16\alpha_0(p, x)\gamma(p, x) = 3\beta^2(p, x). \quad (92)$$

Параметры l_1, l_2, l_3 и l_4 описывают зависимость величины $\alpha_0(p, x)$ от концентрации примеси и гидростатического давления. Из условия равновесия термодинамического потенциала получаем следующее уравнение для определения параметра упорядочения

$$\gamma(p, x)P^5 + \beta(p, x)P^3 + \alpha(T, p, x)P = \frac{1}{2} [E + \vartheta x(1-x)]. \quad (93)$$

К сожалению, в общем случае в аналитическом виде уравнение (93) решения не имеет, поэтому необходимо отыскать численное решение. Для удобства и общности решения можно перейти к приведенным величинам

$$P \left[-\frac{\gamma(p, x)}{\beta(p, x)} \right]^{1/2} = P_r, \quad \frac{\alpha(T, p, x)}{\beta^2(p, x)} = T_r, \quad \frac{\gamma^{3/2}(p, x)}{2[-\beta(p, x)]^{3/2}} [E + \vartheta x(1-x)] = E_r, \quad (94)$$

где P_r, T_r и E_r — соответственно, приведенная поляризация, приведенная температура и приведенное поле. Откуда уравнение (93) принимает вид

$$P_r^5 - P_r^3 + T_r P_r - E_r = 0, \quad (95)$$

что полностью совпадает с результатом /10/, где приводятся графические зависимости P_T от T_T и E . На основе введенных обозначений легко получить приведенную диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon_T = \frac{\beta^2(p,x)}{\gamma(p,x)} \epsilon(T,p,x,E) = \frac{2\pi}{T_T - 3P_T^2 + 5P_T^4}, \quad (96)$$

приведенную нелинейность

$$N_T = \frac{[-\beta(p,x)]^{5/2}}{[\gamma(p,x)]^{3/2}} N(T,p,x,E) = \frac{3-40P_T^2}{[5P_T^4 - 3P_T^2 + T_T]^2} P_T, \quad (97)$$

приведенный пьезомодуль

$$d_T = \frac{[-\beta(p,x)]^{3/2}}{\gamma^{1/2}(p,x)} \left[-\frac{c_w(p,x)}{2\pi} \right] d(T,p,x,E) = \frac{P_T}{5P_T^4 - 3P_T^2 + T_T}, \quad (98)$$

скачок энтропии

$$\Delta S_T = P_T^2, \quad (99)$$

кривую времени релаксации

$$\tau_T = \frac{L\beta^2(p,x)}{\gamma(p,x)} \tau(T,p,x,E) = \frac{1}{5P_T^4 - 3P_T^2 + T_T}, \quad (100)$$

а также электрокалорический эффект

$$\left(\frac{dT}{dE} \right)_T = \frac{4\pi}{c_w(p,x)} \left[-\frac{\beta(p,x)}{\gamma(p,x)} \right]^{1/2} \frac{dT}{dE} = \frac{1}{P_T}. \quad (101)$$

Все вышеперечисленные эффекты в окрестности точки ФП первого рода рассчитаны в работе /10/ и приведены в графическом виде.

Таким образом, предлагаемая авторами термодинамическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности ФП первого и второго рода дает ряд полезных соотношений и связей между отдельными физическими характеристиками кристалла в зависимости от концентрации примеси и величины гидростатического давления, а также позволяет в рамках классического термодинамического формализма объяснить качественное изменение характера ФП под влиянием концентрации примеси.

Предполагаемый метод рассмотрения физических характеристик сегнетоэлектрических твердых растворов с соответствующими изменениями может быть легко применен по отношению к сегнетополупроводниковым твердым растворам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (I). - Phys.Stat.Sol.(b), 1972, v. 52, p. 335-343.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions (II). - Phys.Stat.Sol.(b), 1972, v. 52, p. 683-691.
3. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Построение термодинамического потенциала твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. //Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206, Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 75-88.
4. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние концентрации примеси на поведение постоянной Кюри-Вейсса и температуры фазового перехода в твердых растворах. -//Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, том 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6. с. 89-94.
5. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., "Наука", 1967, с. 15-47.
6. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с. 355-462.
7. Rolovs B. Fazu pārejas. Rīga, 1970, lpp. 7-98.
8. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972, с.5-183.
9. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности фазового перехода второго

рода. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1974, том 206 .
Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 95-113.

10. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние внешнего электрического поля на физические характеристики сегнетовых электрических твердых растворов в окрестности фазового перехода первого рода. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1974, том 206 . Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 128-164.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

ПОВЕДЕНИЕ ПАРАМЕТРА УПОРЯДОЧЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

На основе разработанной авторами термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой /I/, термодинамический потенциал сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности точки фазового перехода (ФП) имеет вид

$$\Phi(T, p, x) = \Phi_0 + \alpha(T, p, x) P^2 + \frac{\beta(p, x)}{2} P^4 + \frac{\gamma(p, x)}{3} P^6 - PE, \quad (I)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал парафазы, E - внешнее электрическое поле, p - гидростатическое давление, x - концентрация примеси, T - температура, P - параметр упорядочения (поляризация кристалла), а α , β и γ - коэффициенты разложения.

Из условия термодинамической устойчивости системы для определения параметра упорядочения получаем уравнение

$$\gamma(p, x) P^5 + \beta(p, x) P^3 + \alpha(T, p, x) P = \frac{E}{2}, \quad (2)$$

которое ради общности удобно представить в приведенном виде / 2 /

$$P_r^5 - P_r^3 + T_r P - E_r = 0, \quad (3)$$

где приведенная поляризация P_r , приведенная температура T_r и приведенное поле E_r имеют вид

$$P_r = \left[- \frac{\gamma(p, x)}{\beta(p, x)} \right]^{1/2} P, \quad T_r = \frac{\alpha(T, p, x)}{\beta^2(p, x)} \gamma(p, x), \quad E_r = \frac{\gamma^{3/2}(p, x)}{2[-\beta(p, x)]^{5/2}} E. \quad (4)$$

Термодинамический потенциал (I) на основе введенных обозначений принимает вид

$$\Phi_T = \Phi_T^0 + 1/3 P_T^6 - 1/2 P_T^4 + T_T P_T^2 - 2 E_T P_T \quad (5)$$

Физические характеристики сегнетоэлектрических и сегнето-полупроводниковых твердых растворов в окрестности ФП первого рода согласно /2/ могут быть представлены через приведенную поляризацию, приведенную температуру и приведенное поле. Диэлектрическая проницаемость, нелинейность, пьезомодуль, скачок энтропии, время релаксации и электрокалорический эффект могут быть представлены в виде

$$\epsilon_T = \frac{\beta^2(p,x)}{\gamma(p,x)} \epsilon(T,p,x) = \frac{2\pi}{T_T - 3P_T^2 + 5P_T^4}, \quad N_T = \frac{[-\beta(p,x)]^{5/2}}{\gamma^{3/2}(p,x)} N(T,p,x) = \frac{3 - 10P_T^2}{(5P_T^2 - 3P_T^2 + T_T)^2} P_T,$$

$$d_T = \frac{[-\beta(p,x)]^{3/2}}{\gamma^{1/2}(p,x)} \left[-\frac{C_w(p,x)}{2\pi} \right] d(T,p,x) = \frac{P_T}{5P_T^2 - 3P_T^2 + T_T}, \quad \Delta S_T = -\frac{C_w(p,x)}{2\pi} \Delta S(T,p,x) = P_T^2 \quad (6)$$

$$\tau_T = \frac{L\beta^2(p,x)}{\gamma(p,x)} \tau(T,p,x) = \frac{1}{5P_T^2 - 3P_T^2 + T_T}, \quad \left(\frac{dT}{dE} \right)_T = \frac{4\pi}{C_w(p,x)} \left[\frac{\beta(p,x)}{\gamma(p,x)} \right]^{1/2} \frac{dT}{dE} = P_T^{-1},$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенностей в точке ФП, $C_w(p,x)$ - постоянная Кюри-Вейсса.

Из полученных результатов видно, что для описания физических характеристик твердых растворов в окрестности ФП первого рода необходимо знание приведенной поляризации, являющейся решением уравнения (3) и одновременно минимизирующем выражение (5). К сожалению решить уравнение (3) аналитически невозможно, поэтому авторами был проведен численный расчет зависимости приведенной поляризации от приведенной температуры при различных значениях приведенного внешнего электрического поля и результаты представлены в таблицах I + 2I. На основе рассчитанных табличных результатов могут быть получены графические иллюстрации проведенного расчета, позволяющие оценить зависимость P_T от T_T и E_T непрерывным образом.

Однако представляется удобным задать приближенное аналитическое выражение приведенной поляризации от приведенной температуры при различных значениях приведенного внешнего электрического поля. Аналитическое выражение ищется путем аппроксимации полученных результатов полиномом не выше второй степени по E_r и T_r . Учет более высоких степеней значительно увеличивает число постоянных и усложняет необходимый расчет. Кроме того, учет более высоких степеней по E_r и T_r лишь незначительно увеличивает точность аппроксимации. Так при учете кубических членов разложения максимальная ошибка аппроксимации уменьшается на 0.17%, что не может, конечно, значительно улучшить аппроксимацию, но затрудняет расчет.

Аппроксимация проводится следующим образом. Рассчитывается кривая P_r от T_r при конкретном значении E_r . Определяется температура ФП T_r^0 , а затем совокупность точек P_r от T_r левее точки T_r^0 и правее этой точки аппроксимируются полиномами второй степени. Получаем

$$P_r^- = a_1 + a_2 T_r + a_3 T_r^2, \quad P_r^+ = b_1 + b_2 T_r + b_3 T_r^2. \quad (7)$$

Температура ФП вводится как температура, при которой кривая поляризации имеет точку перегиба / 2 /. Величины P_r^+ и P_r^- описывают приведенную поляризацию левее и правее точки ФП соответственно. В наших расчетах T_r менялось от -5 до +5 с шагом по 0.05. Коэффициенты a_i и b_i ($i = 1, 2, 3$) определялись по методу наименьших квадратов / 3 / путем минимизации функций

$$\Delta = \sum_{j=1}^N [P_r^i - P_r^i(T_r)]^2, \quad (8)$$

где P_r^i - корень уравнения (3) в точке T_r , а $P_r^i(T)$ - значение аппроксимирующего полинома (7) в этой же точке, N - число точек. Подобным образом рассматривалась целая совокупность кривых P_r для различных значений приведенного электрического поля. Расчет проведен для E_r от нуля до 10 с шагом по 0.1. Таким образом, для каждого значения E

получали свои значения α_i и b_i , а также T_r^0 , после чего аппроксимировалась уже полученная совокупность, т. е.

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \alpha_{11} + \alpha_{12} E_r + \alpha_{13} E_r^2 \\ \alpha_2 = \alpha_{21} + \alpha_{22} E_r + \alpha_{23} E_r^2 \\ \alpha_3 = \alpha_{31} + \alpha_{32} E_r + \alpha_{33} E_r^2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} b_1 = b_{11} + b_{12} E_r + b_{13} E_r^2 \\ b_2 = b_{21} + b_{22} E_r + b_{23} E_r^2 \\ b_3 = b_{31} + b_{32} E_r + b_{33} E_r^2 \end{array} \right., T_r^0 = C_1 + C_2 E_r + C_3 E_r^2 \quad (9)$$

На основе полученных результатов соотношение (7) может быть символически представлено в виде

$$P_r^- = \|A(T_r, E_r)\|, \quad P_r^+ = \|B(T_r, E_r)\|, \quad T_r^0 = \|C(E_r)\|, \quad (10)$$

где A и B - квадратные матрицы размером 3×3 , а C - однострочная матрица. Следовательно, в общем случае приведенную поляризацию для всех значений приведенной температуры ($-5 \leq T \leq 10$) и приведенного поля ($0 \leq E \leq 10$) можно представить в виде

$$P_r = \frac{1}{2} \left\{ [1 - \text{Sign}(T_r - T_r^0)] \|A(T_r, E_r)\| + [1 + \text{Sign}(T_r - T_r^0)] \|B(T_r, E_r)\| \right\}, \quad (11)$$

причем максимальная ошибка аппроксимирующего полинома (11) не превышает 6.7%. Численный расчет дал следующие значения для коэффициентов α_{ij}

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{11} = 0,9913 \\ \alpha_{12} = 0,0882, \\ \alpha_{13} = 0,0044 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{21} = -0,2693 \\ \alpha_{22} = -0,0559, \\ \alpha_{23} = -0,0037 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{31} = -0,0284 \\ \alpha_{32} = 0,0067, \\ \alpha_{33} = -0,00036 \end{array} \right. \quad (12)$$

для коэффициентов b_{ij}

$$\begin{cases} b_{11} = 0 \\ b_{12} = 1,3602, \\ b_{13} = -0,4239 \end{cases} \begin{cases} b_{21} = 0 \\ b_{22} = -0,4401, \\ b_{23} = 0,0469 \end{cases} \begin{cases} b_{31} = 0 \\ b_{32} = 0,0404 \\ b_{33} = -0,0044 \end{cases} \quad (13)$$

и для коэффициентов C_i

$$C_1 = 0,165, \quad C_2 = 1,458, \quad C_3 = -0,068 \quad (14)$$

Все расчеты проведены на языке ФОРТРАН ЭВМ типа СБ-415 в
Вычислительном центре ЛГУ им. И. Случки.

Таблица I (приведенное поле $E_r = 0$)

T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.60049	-1.8	I.38989
-3.9	I.59284	-1.7	I.37711
-3.8	I.58507	-1.6	I.36387
-3.7	I.57717	-1.5	I.35014
-3.6	I.56912	-1.4	I.33586
-3.5	I.56093	-1.3	I.32098
-3.4	I.55258	-1.2	I.30543
-3.3	I.54407	-1.1	I.28915
-3.2	I.53539	-1.0	I.27202
-3.1	I.52653	-0.9	I.25395
-3.0	I.51749	-0.8	I.23478
-2.9	I.50825	-0.7	I.21436
-2.8	I.49881	-0.6	I.19245
-2.7	I.48915	-0.5	I.16877
-2.6	I.47925	-0.4	I.14290
-2.5	I.46912	-0.3	I.11428
-2.4	I.45873	-0.2	I.08204
-2.3	I.44806	-0.1	I.04480
-2.2	I.43710	0	I.00000
-2.1	I.42582	0.1	0.94196
-2.0	I.41421	0.2	0.00000
-1.9	I.40224		

T_T	P_T	T_T	P_T	T_T	P_T	T_T	P_T
-4.0	I.60518	-0.5	I.18882	3.0	0.03334	6.5	0.01538
-3.9	I.59764	-0.4	I.16524	3.1	0.03226	6.6	0.01515
-3.8	I.58998	-0.3	I.13935	3.2	0.03125	6.7	0.01492
-3.7	I.58218	-0.2	I.11123	3.3	0.03031	6.8	0.01470
-3.6	I.57425	-0.1	I.07949	3.4	0.02941	6.9	0.01449
-3.5	I.56618	0	I.04312	3.5	0.02857	7.0	0.01428
-3.4	I.55795	0.1	I.00000	3.6	0.02778	7.1	0.01408
-3.3	I.54958	0.2	0.94584	3.7	0.02703	7.2	0.01388
-3.2	I.54104	0.3	0.86896	3.8	0.02632	7.3	0.01369
-3.1	I.53233	0.4	0.33017	3.9	0.02564	7.4	0.01351
-3.0	I.52345	0.5	0.22036	4.0	0.02500	7.5	0.01333
-2.9	I.51437	0.6	0.17538	4.1	0.02439	7.6	0.01315
-2.8	I.50511	0.7	0.14732	4.2	0.02381	7.7	0.01298
-2.7	I.49563	0.8	0.12755	4.3	0.02325	7.8	0.01282
-2.6	I.48594	0.9	0.11268	4.4	0.02272	7.9	0.01265
-2.5	I.47601	1.0	0.10102	4.5	0.02222	8.0	0.01250
-2.4	I.46585	1.1	0.09160	4.6	0.02174	8.1	0.01234
-2.3	I.45542	1.2	0.08382	4.7	0.02127	8.2	0.01219
-2.2	I.44472	1.3	0.07727	4.8	0.02083	8.3	0.01204
-2.1	I.43372	1.4	0.07169	4.9	0.02040	8.4	0.01190
-2.0	I.42241	1.5	0.06686	5.0	0.02000	8.5	0.01176
-1.9	I.41077	1.6	0.06265	5.1	0.01960	8.6	0.01162
-1.8	I.39876	1.7	0.05894	5.2	0.01923	8.7	0.01149
-1.7	I.38637	1.8	0.05565	5.3	0.01886	8.8	0.01136
-1.6	I.37355	1.9	0.05260	5.4	0.01851	8.9	0.01123
-1.5	I.36029	2.0	0.05006	5.5	0.01818	9.0	0.01111
-1.4	I.34652	2.1	0.04767	5.6	0.01785	9.1	0.01098
-1.3	I.33221	2.2	0.04549	5.7	0.01754	9.2	0.01086
-1.2	I.31730	2.3	0.04351	5.8	0.01724	9.3	0.01075
-1.1	I.30173	2.4	0.04169	5.9	0.01695	9.4	0.01063
-1.0	I.28542	2.5	0.04002	6.0	0.01666	9.5	0.01052
-0.9	I.26828	2.6	0.03848	6.1	0.01639	9.6	0.01041
-0.8	I.25020	2.7	0.03705	6.2	0.01612	9.7	0.01030
-0.7	I.23105	2.8	0.03573	6.3	0.01587	9.8	0.01020
-0.6	I.21066	2.9	0.03449	6.4	0.01562	9.9	0.01010

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.60980	-0.5	I.20702	3.0	0.06676	6.5	0.03077
-3.9	I.60236	-0.4	I.18526	3.1	0.06460	6.6	0.03030
-3.8	I.59480	-0.3	I.16180	3.2	0.06257	6.7	0.02985
-3.7	I.58711	-0.2	I.13631	3.3	0.06067	6.8	0.02941
-3.6	I.57929	-0.1	I.10829	3.4	0.05888	6.9	0.02898
-3.5	I.57133	0	I.07716	3.5	0.05719	7.0	0.02857
-3.4	I.56323	0.1	I.04155	3.6	0.05560	7.1	0.02817
-3.3	I.55498	0.2	I.00000	3.7	0.05409	7.2	0.02778
-3.2	I.54658	0.3	0.94915	3.8	0.52669	7.3	0.02740
-3.1	I.53801	0.4	0.88160	3.9	0.05131	7.4	0.02702
-3.0	I.52928	0.5	0.77178	4.0	0.05003	7.5	0.02666
-2.9	I.52036	0.6	0.46394	4.1	0.04880	7.6	0.02631
-2.8	I.51126	0.7	0.33237	4.2	0.04764	7.7	0.02597
-2.7	I.50196	0.8	0.27371	4.3	0.04653	7.8	0.02564
-2.6	I.49246	0.9	0.23601	4.4	0.04547	7.9	0.02531
-2.5	I.48273	I.0	0.20869	4.5	0.04446	8.0	0.02500
-2.4	I.47278	I.1	0.18761	4.6	0.04349	8.1	0.02469
-2.3	I.46258	I.2	0.17069	4.7	0.04256	8.2	0.02439
-2.2	I.45212	I.3	0.15673	4.8	0.04168	8.3	0.02409
-2.1	I.44138	I.4	0.14498	4.9	0.04083	8.4	0.02381
-2.0	I.43035	I.5	0.13494	5.0	0.04001	8.5	0.02353
-1.9	I.41901	I.6	0.12623	5.1	0.03922	8.6	0.02325
-1.8	I.40733	I.7	0.11861	5.2	0.03847	8.7	0.02298
-1.7	I.39529	I.8	0.11187	5.3	0.03774	8.8	0.02272
-1.6	I.38286	I.9	0.10588	5.4	0.03704	8.9	0.02247
-1.5	I.37002	2.0	0.10050	5.5	0.03637	9.0	0.02222
-1.4	I.35672	2.1	0.09565	5.6	0.03572	9.1	0.02197
-1.3	I.34292	2.2	0.09125	5.7	0.03509	9.2	0.02174
-1.2	I.32858	2.3	0.08724	5.8	0.03448	9.3	0.02150
-1.1	I.31364	2.4	0.08357	5.9	0.03390	9.4	0.02127
-1.0	I.29805	2.5	0.08020	6.0	0.03333	9.5	0.02105
-0.9	I.28173	2.6	0.07709	6.1	0.03279	9.6	0.02083
-0.8	I.26458	2.7	0.07422	6.2	0.03226	9.7	0.02061
-0.7	I.24650	2.8	0.07155	6.3	0.03175	9.8	0.02040
-0.6	I.22737	2.9	0.06907	6.4	0.03125	9.9	0.02020

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.6I435	-0.5	I.22375	3.0	0.10033	6.5	0.04616
-3.9	I.6070I	-0.4	I.20345	3.1	0.09706	6.6	0.04546
-3.8	I.59954	-0.3	I.18177	3.2	0.09400	6.7	0.04478
-3.7	I.59195	-0.2	I.15844	3.3	0.09113	6.8	0.04413
-3.6	I.58424	-0.1	I.13316	3.4	0.08843	6.9	0.04349
-3.5	I.57639	0.	I.10547	3.5	0.08589	7.0	0.04286
-3.4	I.5684I	0.1	I.07474	3.6	0.08349	7.1	0.04226
-3.3	I.56029	0.2	I.04007	3.7	0.08122	7.2	0.04167
-3.2	I.5520I	0.3	I.00000	3.8	0.07907	7.3	0.04110
-3.1	I.54358	0.4	0.95202	3.9	0.07703	7.4	0.04054
-3.0	I.53499	0.5	0.89123	4.0	0.07510	7.5	0.04000
-2.9	I.52622	0.6	0.80580	4.1	0.07326	7.6	0.03948
-2.8	I.51728	0.7	0.66078	4.2	0.07151	7.7	0.03896
-2.7	I.50815	0.8	0.48297	4.3	0.06984	7.8	0.03846
-2.6	I.49882	0.9	0.38874	4.4	0.06825	7.9	0.03798
-2.5	I.48929	I.0	0.33276	4.5	0.06673	8.0	0.03750
-2.4	I.47957	I.1	0.29379	4.6	0.06527	8.1	0.03704
-2.3	I.46954	I.2	0.26431	4.7	0.06388	8.2	0.03659
-2.2	I.45931	I.3	0.24089	4.8	0.06255	8.3	0.03615
-2.1	I.44882	I.4	0.22168	4.9	0.06127	8.4	0.03571
-2.0	I.43805	I.5	0.20554	5.0	0.06004	8.5	0.03529
-1.9	I.42699	I.6	0.19174	5.1	0.05886	8.6	0.03488
-1.8	I.41562	I.7	0.17977	5.2	0.05772	8.7	0.03448
-1.7	I.40390	I.8	0.16928	5.3	0.05663	8.8	0.03409
-1.6	I.39183	I.9	0.15990	5.4	0.05558	8.9	0.03371
-1.5	I.37937	2.0	0.15171	5.5	0.05457	9.0	0.03333
-1.4	I.37750	2.1	0.14425	5.6	0.05359	9.1	0.03297
-1.3	I.35316	2.2	0.13752	5.7	0.05265	9.2	0.03261
-1.2	I.33934	2.3	0.13141	5.8	0.05174	9.3	0.03226
-1.1	I.32497	2.4	0.12581	5.9	0.05086	9.4	0.03191
-1.0	I.32002	2.5	0.12069	6.0	0.05002	9.5	0.03158
-0.9	I.29441	2.6	0.11597	6.1	0.04919	9.6	0.03125
-0.8	I.27807	2.7	0.11161	6.2	0.04840	9.7	0.03093
-0.7	I.26092	2.8	0.10758	6.3	0.04763	9.8	0.03061
-0.6	I.24285	2.9	0.10383	6.4	0.04689	9.9	0.03030

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	1.61884	-0.5	1.23925	3.0	0.13412	6.5	0.06157
-3.9	1.61158	-0.4	1.22018	3.1	0.12972	6.6	0.06063
-3.8	1.60421	-0.3	1.19994	3.2	0.12561	6.7	0.05973
-3.7	1.59672	-0.2	1.17835	3.3	0.12175	6.8	0.05885
-3.6	1.58911	-0.1	1.15517	3.4	0.11812	6.9	0.05799
-3.5	1.58137	0.	1.13010	3.5	0.11471	7.0	0.05716
-3.4	1.57350	0.1	1.10274	3.6	0.11149	7.1	0.05636
-3.3	1.56549	0.2	1.07254	3.7	0.10844	7.2	0.05557
-3.2	1.55734	0.3	1.03869	3.8	0.10556	7.3	0.05481
-3.1	1.54904	0.4	1.00000	3.9	0.10284	7.4	0.05407
-3.0	1.54059	0.5	0.95454	4.0	0.10024	7.5	0.05335
-2.9	1.53197	0.6	0.89896	4.1	0.09778	7.6	0.05265
-2.8	1.52317	0.7	0.82687	4.2	0.09544	7.7	0.05196
-2.7	1.51420	0.8	0.72627	4.3	0.09320	7.8	0.05129
-2.6	1.50504	0.9	0.59622	4.4	0.09107	7.9	0.05064
-2.5	1.49569	1.0	0.48894	4.5	0.08904	8.0	0.05001
-2.4	1.48612	1.1	0.41863	4.6	0.08709	8.1	0.04939
-2.3	1.47634	1.2	0.36968	4.7	0.08523	8.2	0.04879
-2.2	1.46632	1.3	0.33293	4.8	0.08345	8.3	0.04820
-2.1	1.45606	1.4	0.30392	4.9	0.08174	8.4	0.04763
-2.0	1.44553	1.5	0.28017	5.0	0.08010	8.5	0.04707
-1.9	1.43473	1.6	0.26027	5.1	0.07895	8.6	0.04652
-1.8	1.42364	1.7	0.24326	5.2	0.07701	8.7	0.04598
-1.7	1.41223	1.8	0.22850	5.3	0.07555	8.8	0.04546
-1.6	1.40049	1.9	0.21555	5.4	0.07414	8.9	0.04495
-1.5	1.38839	2.0	0.20407	5.5	0.07279	9.0	0.04445
-1.4	1.37590	2.1	0.19381	5.6	0.07149	9.1	0.04396
-1.3	1.36299	2.2	0.18457	5.7	0.07023	9.2	0.04348
-1.2	1.34963	2.3	0.17621	5.8	0.06902	9.3	0.04301
-1.1	1.33578	2.4	0.16860	5.9	0.06784	9.4	0.04256
-1.0	1.32139	2.5	0.16164	6.0	0.06677	9.5	0.04211
-0.9	1.30642	2.6	0.15525	6.1	0.06561	9.6	0.04167
-0.8	1.29079	2.7	0.14935	6.2	0.06455	9.7	0.04124
-0.7	1.27445	2.8	0.14389	6.3	0.06353	9.8	0.04082
-0.6	1.25730	2.9	0.13883	6.4	0.06253	9.9	0.04041

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	1.62325	-0.5	1.25372	3.0	0.16820	6.5	0.07699
-3.9	1.61608	-0.4	1.23589	3.1	0.16264	6.6	0.07582
-3.8	1.60880	-0.3	1.21686	3.2	0.15743	6.7	0.07468
-3.7	1.60141	-0.2	1.19649	3.3	0.15256	6.8	0.07358
-3.6	1.59390	-0.1	1.17500	3.4	0.14799	6.9	0.07251
-3.5	1.58626	0.	1.15198	3.5	0.14368	7.0	0.07148
-3.4	1.57850	0.1	1.12714	3.6	0.13963	7.1	0.07047
-3.3	1.57061	0.2	1.10012	3.7	0.13580	7.2	0.06949
-3.2	1.56258	0.3	1.07043	3.8	0.13217	7.3	0.06853
-3.1	1.55440	0.4	1.03738	3.9	0.12874	7.4	0.06760
-3.0	1.54607	0.5	1.00000	4.0	0.12548	7.5	0.06670
-2.9	1.53759	0.6	0.95678	4.1	0.12239	7.6	0.06582
-2.8	1.52894	0.7	0.90540	4.2	0.11944	7.7	0.06497
-2.7	1.52012	0.8	0.84211	4.3	0.11664	7.8	0.06413
-2.6	1.51113	0.9	0.76167	4.4	0.11396	7.9	0.06332
-2.5	1.50194	1.0	0.66351	4.5	0.11141	8.0	0.06253
-2.4	1.49255	1.1	0.56697	4.6	0.10897	8.1	0.06175
-2.3	1.48296	1.2	0.49182	4.7	0.10663	8.2	0.06100
-2.2	1.47314	1.3	0.43635	4.8	0.10440	8.3	0.06026
-2.1	1.46310	1.4	0.39406	4.9	0.10225	8.4	0.05954
-2.0	1.45280	1.5	0.36051	5.0	0.10019	8.5	0.05884
-1.9	1.44225	1.6	0.33302	5.1	0.09822	8.6	0.05816
-1.8	1.43142	1.7	0.30995	5.2	0.09632	8.7	0.05749
-1.7	1.42030	1.8	0.29021	5.3	0.09449	8.8	0.05683
-1.6	1.40886	1.9	0.27307	5.4	0.09273	8.9	0.05619
-1.5	1.39709	2.0	0.25801	5.5	0.09104	9.0	0.05557
-1.4	1.38496	2.1	0.24465	5.6	0.08941	9.1	0.05496
-1.3	1.37244	2.2	0.23268	5.7	0.08783	9.2	0.05436
-1.2	1.35950	2.3	0.22190	5.8	0.08631	9.3	0.05378
-1.1	1.34612	2.4	0.21213	5.9	0.08484	9.4	0.05320
-1.0	1.33224	2.5	0.20321	6.0	0.08342	9.5	0.05264
-0.9	1.31784	2.6	0.19505	6.1	0.08205	9.6	0.05209
-0.8	1.30234	2.7	0.18754	6.2	0.08072	9.7	0.05156
-0.7	1.28721	2.8	0.18060	6.3	0.07944	9.8	0.05103
-0.6	1.27086	2.9	0.17418	6.4	0.07819	9.9	0.05051

T_{τ}	P_{τ}	T_{τ}	P_{τ}	T_{τ}	P_{τ}	T_{τ}	P_{τ}
-4.0	1.63190	-0.5	1.28015	3.0	0.23754	6.5	0.10788.
-3.9	1.62489	-0.4	1.26381	3.1	0.22950	6.6	0.10624
-3.8	1.61779	-0.3	1.24670	3.2	0.22200	6.7	0.10464
-3.7	1.61057	-0.2	1.22873	3.3	0.21499	6.8	0.10310
-3.6	1.60325	-0.1	1.20981	3.4	0.20843	6.9	0.10159
-3.5	1.59581	0	1.18979	3.5	0.20226	7.0	0.10014
-3.4	1.58826	0.1	1.16853	3.6	0.19647	7.1	0.09872
-3.3	1.58058	0.2	1.14584	3.7	0.19100	7.2	0.09734
-3.2	1.57277	0.3	1.12149	3.8	0.18584	7.3	0.09601
-3.1	1.56482	0.4	1.09517	3.9	0.18095	7.4	0.09470
-3.0	1.55674	0.5	1.06631	4.0	0.17632	7.5	0.09344
-2.9	1.54852	0.6	1.03511	4.1	0.17193	7.6	0.09220
-2.8	1.54014	0.7	1.00000	4.2	0.16775	7.7	0.09100
-2.7	1.53161	0.8	0.96059	4.3	0.16378	7.8	0.08983
-2.6	1.52291	0.9	0.91563	4.4	0.15999	7.9	0.08869
-2.5	1.51403	1.0	0.86367	4.5	0.15638	8.0	0.08758
-2.4	1.50498	1.1	0.80349	4.6	0.15293	8.1	0.08649
-2.3	1.49574	1.2	0.73553	4.7	0.14963	8.2	0.08544
-2.2	1.48630	1.3	0.66450	4.8	0.14647	8.3	0.08440
-2.1	1.47665	1.4	0.59818	4.9	0.14344	8.4	0.08340
-2.0	1.46678	1.5	0.54147	5.0	0.14054	8.5	0.08241
-1.9	1.45667	1.6	0.49463	5.1	0.13775	8.6	0.08145
-1.8	1.44632	1.7	0.45592	5.2	0.13508	8.7	0.08051
-1.7	1.43571	1.8	0.42352	5.3	0.13250	8.8	0.07960
-1.6	1.42483	1.9	0.39597	5.4	0.13003	8.9	0.07870
-1.5	1.41364	2.0	0.37221	5.5	0.12764	9.0	0.07782
-1.4	1.40215	2.1	0.35145	5.6	0.12534	9.1	0.07697
-1.3	1.39032	2.2	0.33312	5.7	0.12312	9.2	0.07613
-1.2	1.37814	2.3	0.31678	5.8	0.12099	9.3	0.07531
-1.1	1.36557	2.4	0.30210	5.9	0.11892	9.4	0.07451
-1.0	1.35258	2.5	0.28883	6.0	0.11692	9.5	0.07372
-0.9	1.33915	2.6	0.27676	6.1	0.11500	9.6	0.07295
-0.8	1.32524	2.7	0.26571	6.2	0.11313	9.7	0.07220
-0.7	1.31080	2.8	0.25557	6.3	0.11132	9.8	0.07146
-0.6	1.29579	2.9	0.24621	6.4	0.10957	9.9	0.07074

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.64442	-0.5	I.31492	3.0	0.34543	6.5	0.15439
-3.9	I.63765	-0.4	I.30046	3.1	0.33318	6.6	0.15203
-3.8	I.63078	-0.3	I.28544	3.2	0.32183	6.7	0.14974
-3.7	I.62382	-0.2	I.26982	3.3	0.31128	6.8	0.14752
-3.6	I.61675	-0.1	I.25353	3.4	0.30144	6.9	0.14536
-3.5	I.60958	0	I.23650	3.5	0.29223	7.0	0.14326
-3.4	I.60231	0.1	I.21867	3.6	0.28360	7.1	0.14123
-3.3	I.59492	0.2	I.19994	3.7	0.27549	7.2	0.13925
-3.2	I.58742	0.3	I.18021	3.8	0.26785	7.3	0.13733
-3.1	I.57979	0.4	I.15936	3.9	0.26064	7.4	0.13546
-3.0	I.57204	0.5	I.13723	4.0	0.25382	7.5	0.13364
-2.9	I.56417	0.6	I.11365	4.1	0.24736	7.6	0.13187
-2.8	I.55615	0.7	I.08842	4.2	0.24124	7.7	0.13015
-2.7	I.54800	0.8	I.06127	4.3	0.23542	7.8	0.12847
-2.6	I.53970	0.9	I.03192	4.4	0.22988	7.9	0.12683
-2.5	I.53125	I.0	I.00000	4.5	0.22461	8.0	0.12524
-2.4	I.52264	I.1	0.96511	4.6	0.21958	8.1	0.12368
-2.3	I.51387	I.2	0.92685	4.7	0.21477	8.2	0.12217
-2.2	I.50492	I.3	0.88488	4.8	0.21018	8.3	0.12069
-2.1	I.49579	I.4	0.83914	4.9	0.20578	8.4	0.11924
-2.0	I.48647	I.5	0.79021	5.0	0.20157	8.5	0.11783
-1.9	I.47695	I.6	0.73953	5.1	0.19753	8.6	0.11646
-1.8	I.46722	I.7	0.68936	5.2	0.19365	8.7	0.11511
-1.7	I.45727	I.8	0.64196	5.3	0.18992	8.8	0.11380
-1.6	I.44709	I.9	0.59880	5.4	0.18634	8.9	0.11251
-1.5	I.43666	2.0	0.56035	5.5	0.18289	9.0	0.11126
-1.4	I.42597	2.1	0.52640	5.6	0.17957	9.1	0.11003
-1.3	I.41500	2.2	0.49645	5.7	0.17637	9.2	0.10883
-1.2	I.40375	2.3	0.46994	5.8	0.17328	9.3	0.10765
-1.1	I.39218	2.4	0.44633	5.9	0.17030	9.4	0.10651
-1.0	I.38028	2.5	0.42518	6.0	0.16742	9.5	0.10538
-0.9	I.36802	2.6	0.40613	6.1	0.16464	9.6	0.10428
-0.8	I.35539	2.7	0.38885	6.2	0.16195	9.7	0.10320
-0.7	I.34235	2.8	0.37311	6.3	0.15935	9.8	0.10214
-0.6	I.32887	2.9	0.35869	6.4	0.15683	9.9	0.10111

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	1.66423	-0.5	1.36385	3.0	0.53668	6.5	0.23260
-3.9	1.65780	-0.4	1.35152	3.1	0.51645	6.6	0.22899
-3.8	1.65129	-0.3	1.33882	3.2	0.48773	6.7	0.22550
-3.7	1.54469	-0.2	1.32573	3.3	0.48038	6.8	0.22212
-3.6	1.63800	-0.1	1.31222	3.4	0.46426	6.9	0.21883
-3.5	1.63123	0	1.29826	3.5	0.44924	7.0	0.21565
-3.4	1.62436	0.1	1.28383	3.6	0.43523	7.1	0.21255
-3.3	1.61740	0.2	1.26887	3.7	0.42211	7.2	0.20955
-3.2	1.61034	0.3	1.25335	3.8	0.40980	7.3	0.20663
-3.1	1.60318	0.4	1.23722	3.9	0.39824	7.4	0.20379
-3.0	1.59591	0.5	1.22044	4.0	0.38734	7.5	0.20104
-2.9	1.58853	0.6	1.20294	4.1	0.37707	7.6	0.19835
-2.8	1.58104	0.7	1.18466	4.2	0.36735	7.7	0.19574
-2.7	1.57343	0.8	1.16553	4.3	0.35815	7.8	0.19319
-2.6	1.56570	0.9	1.14546	4.4	0.34942	7.9	0.19072
-2.5	1.55784	1.0	1.12438	4.5	0.34112	8.0	0.18830
-2.4	1.54986	1.1	1.10218	4.6	0.33323	8.1	0.18595
-2.3	1.54174	1.2	1.07875	4.7	0.32572	8.2	0.18365
-2.2	1.53347	1.3	1.05398	4.8	0.31855	8.3	0.18141
-2.1	1.52506	1.4	1.02776	4.9	0.31170	8.4	0.17923
-2.0	1.51649	1.5	1.00000	5.0	0.30515	8.5	0.17710
-1.9	1.50777	1.6	0.97060	5.1	0.29838	8.6	0.17502
-1.8	1.49888	1.7	0.93955	5.2	0.29287	8.7	0.17299
-1.7	1.48981	1.8	0.90690	5.3	0.28711	8.8	0.17100
-1.6	1.48057	1.9	0.87282	5.4	0.28158	8.9	0.16906
-1.5	1.47113	2.0	0.83767	5.5	0.27626	9.0	0.16717
-1.4	1.46149	2.1	0.80193	5.6	0.27115	9.1	0.16531
-1.3	1.45164	2.2	0.76624	5.7	0.26623	9.2	0.16350
-1.2	1.44158	2.3	0.73127	5.8	0.26149	9.3	0.16173
-1.1	1.43128	2.4	0.69761	5.9	0.25692	9.4	0.15999
-1.0	1.42073	2.5	0.66571	6.0	0.25251	9.5	0.15830
-0.9	1.40993	2.6	0.63581	6.1	0.24825	9.6	0.15664
-0.8	1.39886	2.7	0.60803	6.2	0.24414	9.7	0.15501
-0.7	1.38750	2.8	0.58232	6.3	0.24016	9.8	0.15342
-0.6	1.37584	2.9	0.55858	6.4	0.23632	9.9	0.15186

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.68287	-0.5	I.40508	3.0	0.72705	6.5	0.31190
-3.9	I.67674	-0.4	I.39420	3.1	0.70174	6.6	0.30700
-3.8	I.67053	-0.3	I.38305	3.2	0.67758	6.7	0.30225
-3.7	I.66425	-0.2	I.37162	3.3	0.65464	6.8	0.29765
-3.6	I.65790	-0.1	I.35970	3.4	0.63293	6.9	0.29319
-3.5	I.65147	0.	I.34787	3.5	0.61244	7.0	0.28887
-3.4	I.64495	0.1	I.33550	3.6	0.59312	7.1	0.28467
-3.3	I.63835	0.2	I.32279	3.7	0.57492	7.2	0.28060
-3.2	I.63167	0.3	I.30971	3.8	0.55777	7.3	0.27665
-3.1	I.62490	0.4	I.29623	3.9	0.54160	7.4	0.27281
-3.0	I.61803	0.5	I.28234	4.0	0.52635	7.5	0.26907
-2.9	I.61108	0.6	I.26810	4.1	0.51195	7.6	0.26544
-2.8	I.60402	0.7	I.25319	4.2	0.49833	7.7	0.26191
-2.7	I.59687	0.8	I.23786	4.3	0.48545	7.8	0.25847
-2.6	I.58961	0.9	I.22210	4.4	0.47323	7.9	0.25513
-2.5	I.58225	I.0	I.20536	4.5	0.46164	8.0	0.25187
-2.4	I.57477	I.1	I.18851	4.6	0.45063	8.1	0.24869
-2.3	I.56718	I.2	I.17079	4.7	0.44016	8.2	0.24560
-2.2	I.55948	I.3	I.15237	4.8	0.43018	8.3	0.24258
-2.1	I.55165	I.4	I.13320	4.9	0.42066	8.4	0.23963
-2.0	I.54369	I.5	I.11323	5.0	0.41158	8.5	0.23676
-1.9	I.53560	I.6	I.09242	5.1	0.40289	8.6	0.23396
-1.8	I.52738	I.7	I.07072	5.2	0.39459	8.7	0.23123
-1.7	I.51901	I.8	I.04819	5.3	0.38663	8.8	0.22855
-1.6	I.51049	I.9	I.02452	5.4	0.37900	8.9	0.22594
-1.5	I.50183	2.0	I.00000	5.5	0.37168	9.0	0.22339
-1.4	I.49300	2.1	0.97453	5.6	0.36465	9.1	0.22090
-1.3	I.48400	2.2	0.94819	5.7	0.35788	9.2	0.21847
-1.2	I.47483	2.3	0.92107	5.8	0.35138	9.3	0.21608
-1.1	I.46548	2.4	0.89332	5.9	0.34512	9.4	0.21375
-1.0	I.45595	2.5	0.86514	6.0	0.33908	9.5	0.21147
-0.9	I.44621	2.6	0.83679	6.1	0.33326	9.6	0.20924
-0.8	I.43626	2.7	0.80852	6.2	0.32764	9.7	0.20704
-0.7	I.42610	2.8	0.78064	6.3	0.32221	9.8	0.20492
-0.6	I.41571	2.9	0.75341	6.4	0.31697	9.9	0.20282

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.70050	-0.5	I.44096	3.0	0.88372	6.5	0.39248
-3.9	I.69463	-0.4	I.43115	3.1	0.85989	6.6	0.38621
-3.8	I.68869	-0.3	I.42112	3.2	0.83620	6.7	0.38014
-3.7	I.68269	-0.2	I.41089	3.3	0.81279	6.8	0.37427
-3.6	I.67663	-0.1	I.40044	3.4	0.78980	6.9	0.36859
-3.5	I.67049	0.	I.38975	3.5	0.76736	7.0	0.36307
-3.4	I.66428	0.1	I.37881	3.6	0.74557	7.1	0.35773
-3.3	I.65800	0.2	I.36782	3.7	0.72450	7.2	0.35255
-3.2	I.65164	0.3	I.35617	3.8	0.70422	7.3	0.34752
-3.1	I.64521	0.4	I.34443	3.9	0.68475	7.4	0.34263
-3.0	I.63869	0.5	I.33239	4.0	0.66610	7.5	0.33789
-2.9	I.63210	0.6	I.32005	4.1	0.64828	7.6	0.33327
-2.8	I.62542	0.7	I.30737	4.2	0.63126	7.7	0.32879
-2.7	I.61865	0.8	I.29436	4.3	0.61503	7.8	0.32443
-2.6	I.61179	0.9	I.28097	4.4	0.59955	7.9	0.32018
-2.5	I.60484	I.0	I.26721	4.5	0.58480	8.0	0.31605
-2.4	I.59780	I.1	I.25314	4.6	0.57072	8.1	0.31202
-2.3	I.59066	I.2	I.23844	4.7	0.55730	8.2	0.30810
-2.2	I.58342	I.3	I.22340	4.8	0.54449	8.3	0.30428
-2.1	I.57607	I.4	I.20789	4.9	0.53225	8.4	0.30055
-2.0	I.56861	I.5	I.19189	5.0	0.52050	8.5	0.29692
-1.9	I.56105	I.6	I.17536	5.1	0.50938	8.6	0.29338
-1.8	I.55337	I.7	I.15829	5.2	0.49868	8.7	0.28992
-1.7	I.54557	I.8	I.14065	5.3	0.48843	8.8	0.28654
-1.6	I.53765	I.9	I.12241	5.4	0.47861	8.9	0.28324
-1.5	I.52960	2.0	I.10357	5.5	0.46919	9.0	0.28002
-1.4	I.52142	2.1	I.08411	5.6	0.46014	9.1	0.27687
-1.3	I.51310	2.2	I.06401	5.7	0.45144	9.2	0.27380
-1.2	I.50464	2.3	I.04328	5.8	0.44308	9.3	0.27079
-1.1	I.49604	2.4	I.02194	5.9	0.43504	9.4	0.26785
-1.0	I.48728	2.5	I.00000	6.0	0.42729	9.5	0.26497
-0.9	I.47836	2.6	0.97751	6.1	0.41982	9.6	0.26216
-0.8	I.46928	2.7	0.95454	6.2	0.41262	9.7	0.25941
-0.7	I.46002	2.8	0.93118	6.3	0.40567	9.8	0.25671
-0.6	I.45058	2.9	0.90753	6.4	0.39896	9.9	0.25407

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.71723	-0.5	I.47288	3.0	I.00000	6.5	0.47425
-3.9	I.71160	-0.4	I.46389	3.1	0.97984	6.6	0.46658
-3.8	I.70590	-0.3	I.45473	3.2	0.95943	6.7	0.45916
-3.7	I.70015	-0.2	I.44541	3.3	0.93883	6.8	0.45198
-3.6	I.69434	-0.1	I.43590	3.4	0.91810	6.9	0.44502
-3.5	I.68846	0.	I.42622	3.5	0.89735	7.0	0.43828
-3.4	I.68252	0.1	I.41634	3.6	0.87665	7.1	0.43175
-3.3	I.67652	0.2	I.40627	3.7	0.85610	7.2	0.42542
-3.2	I.66704	0.3	I.39599	3.8	0.83579	7.3	0.41928
-3.1	I.66431	0.4	I.38530	3.9	0.81579	7.4	0.41331
-3.0	I.65810	0.5	I.37478	4.0	0.79619	7.5	0.40752
-2.9	I.65182	0.6	I.36383	4.1	0.77704	7.6	0.40189
-2.8	I.64546	0.7	I.35264	4.2	0.75840	7.7	0.39643
-2.7	I.63902	0.8	I.34119	4.3	0.74031	7.8	0.39111
-2.6	I.63251	0.9	I.32947	4.4	0.72280	7.9	0.38594
-2.5	I.62592	1.0	I.31748	4.5	0.70588	8.0	0.38090
-2.4	I.61925	1.1	I.30520	4.6	0.68956	8.1	0.37600
-2.3	I.61249	1.2	I.29261	4.7	0.67383	8.2	0.37123
-2.2	I.60564	1.3	I.27971	4.8	0.65870	8.3	0.36658
-2.1	I.59870	1.4	I.26648	4.9	0.64415	8.4	0.36205
-2.0	I.59167	1.5	I.25291	5.0	0.63017	8.5	0.35763
-1.9	I.58455	1.6	I.23897	5.1	0.61673	8.6	0.35332
-1.8	I.57732	1.7	I.22467	5.2	0.60382	8.7	0.34912
-1.7	I.57000	1.8	I.20997	5.3	0.59141	8.8	0.34502
-1.6	I.56257	1.9	I.19488	5.4	0.57949	8.9	0.34101
-1.5	I.55503	2.0	I.17937	5.5	0.56802	9.0	0.33710
-1.4	I.54739	2.1	I.16343	5.6	0.55699	9.1	0.33328
-1.3	I.53962	2.2	I.14705	5.7	0.54639	9.2	0.32953
-1.2	I.53174	2.3	I.13022	5.8	0.53617	9.3	0.32590
-1.1	I.52374	2.4	I.11293	5.9	0.52634	9.4	0.32234
-1.0	I.51560	2.5	I.09519	6.0	0.51686	9.5	0.31885
-0.9	I.50734	2.6	I.07710	6.1	0.50772	9.6	0.31544
-0.8	I.49894	2.7	I.05836	6.2	0.49891	9.7	0.31210
-0.7	I.49040	2.8	I.03929	6.3	0.49040	9.8	0.30884
-0.6	I.48172	2.9	I.01983	6.4	0.48219	9.9	0.30564

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	1.73317	-0.5	1.50173	3.0	1.08790	6.5	0.55678
-3.9	1.72775	-0.4	1.49339	3.1	1.07098	6.6	0.54773
-3.8	1.72227	-0.3	1.48492	3.2	1.05355	6.7	0.53896
-3.7	1.71674	-0.2	1.47632	3.3	1.03594	6.8	0.53048
-3.6	1.71115	-0.1	1.46757	3.4	1.01808	6.9	0.52226
-3.5	1.70551	0	1.45867	3.5	1.00000	7.0	0.51429
-3.4	1.69981	0.1	1.44962	3.6	0.98173	7.1	0.50656
-3.3	1.69405	0.2	1.44040	3.7	0.96333	7.2	0.49907
-3.2	1.68824	0.3	1.43113	3.8	0.94485	7.3	0.49180
-3.1	1.68236	0.4	1.42148	3.9	0.92635	7.4	0.48474
-3.0	1.67641	0.5	1.41175	4.0	0.90788	7.5	0.47789
-2.9	1.67041	0.6	1.40184	4.1	0.88949	7.6	0.47123
-2.8	1.66433	0.7	1.39174	4.2	0.87126	7.7	0.46476
-2.7	1.65819	0.8	1.38145	4.3	0.85324	7.8	0.45847
-2.6	1.65198	0.9	1.37094	4.4	0.83547	7.9	0.45235
-2.5	1.64570	1.0	1.36023	4.5	0.81802	8.0	0.44640
-2.4	1.63935	1.1	1.34929	4.6	0.80091	8.1	0.44060
-2.3	1.63292	1.2	1.33813	4.7	0.78418	8.2	0.43496
-2.2	1.62641	1.3	1.32672	4.8	0.76787	8.3	0.42947
-2.1	1.61983	1.4	1.31507	4.9	0.75199	8.4	0.42411
-2.0	1.61316	1.5	1.30316	5.0	0.73656	8.5	0.41889
-1.9	1.60641	1.6	1.29099	5.1	0.72158	8.6	0.41380
-1.8	1.59958	1.7	1.27854	5.2	0.70707	8.7	0.40884
-1.7	1.59266	1.8	1.26581	5.3	0.69301	8.8	0.40399
-1.6	1.58565	1.9	1.25279	5.4	0.67941	8.9	0.39927
-1.5	1.57854	2.0	1.23945	5.5	0.66626	9.0	0.39465
-1.4	1.57134	2.1	1.22581	5.6	0.65355	9.1	0.39014
-1.3	1.56404	2.2	1.21185	5.7	0.64125	9.2	0.38574
-1.2	1.55664	2.3	1.19755	5.8	0.62940	9.3	0.38144
-1.1	1.54914	2.4	1.18292	5.9	0.61794	9.4	0.37723
-1.0	1.54152	2.5	1.16795	6.0	0.60686	9.5	0.37312
-0.9	1.53380	2.6	1.15263	6.1	0.59616	9.6	0.36910
-0.8	1.52596	2.7	1.13696	6.2	0.58581	9.7	0.36517
-0.7	1.51801	2.8	1.12095	6.3	0.57581	9.8	0.36132
-0.6	1.50993	2.9	1.10459	6.4	0.56614	9.9	0.35756

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.74840	-0.5	I.52811	3.0	I.15756	6.5	0.63914
-3.9	I.73217	-0.4	I.52032	3.1	I.14288	6.6	0.62883
-3.8	I.73789	-0.3	I.51241	3.2	I.12792	6.7	0.61884
-3.7	I.73255	-0.2	I.50439	3.3	I.11271	6.8	0.60914
-3.6	I.72717	-0.1	I.49625	3.4	I.09723	6.9	0.59972
-3.5	I.72174	0.	I.48799	3.5	I.08152	7.0	0.59059
-3.4	I.71626	0.1	I.47960	3.6	I.06558	7.1	0.58172
-3.3	I.71072	0.2	I.47107	3.7	I.04943	7.2	0.57311
-3.2	I.70513	0.3	I.46242	3.8	I.03310	7.3	0.56475
-3.1	I.69948	0.4	I.45362	3.9	I.01661	7.4	0.55662
-3.0	I.69378	0.5	I.44487	4.0	I.00000	7.5	0.54873
-2.9	I.68801	0.6	I.43538	4.1	0.98329	7.6	0.54105
-2.8	I.68219	0.7	I.42633	4.2	0.96653	7.7	0.53359
-2.7	I.67631	0.8	I.41692	4.3	0.94975	7.8	0.52633
-2.6	I.67037	0.9	I.40734	4.4	0.93299	7.9	0.51927
-2.5	I.66436	I.0	I.39760	4.5	0.91630	8.0	0.51240
-2.4	I.65829	I.1	I.38768	4.6	0.89972	8.1	0.50575
-2.3	I.65215	I.2	I.37738	4.7	0.88329	8.2	0.49919
-2.2	I.64594	I.3	I.36729	4.8	0.86704	8.3	0.49284
-2.1	I.63966	I.4	I.35681	4.9	0.85101	8.4	0.48666
-2.0	I.63332	I.5	I.34613	5.0	0.83523	8.5	0.48063
-1.9	I.62689	I.6	I.33524	5.1	0.81974	8.6	0.47475
-1.8	I.62040	I.7	I.32413	5.2	0.80455	8.7	0.46902
-1.7	I.61382	I.8	I.31281	5.3	0.78969	8.8	0.46342
-1.6	I.60717	I.9	I.30126	5.4	0.77516	8.9	0.45796
-1.5	I.60043	2.0	I.28948	5.5	0.76099	9.0	0.45263
-1.4	I.59362	2.1	I.27746	5.6	0.74718	9.1	0.44743
-1.3	I.58671	2.2	I.26519	5.7	0.73374	9.2	0.44235
-1.2	I.57972	2.3	I.25267	5.8	0.72067	9.3	0.43738
-1.1	I.57264	2.4	I.23989	5.9	0.70796	9.4	0.43253
-1.0	I.56546	2.5	I.22685	6.0	0.69562	9.5	0.42778
-0.9	I.55819	2.6	I.21354	6.1	0.68363	9.6	0.42314
-0.8	I.55083	2.7	I.19996	6.2	0.67200	9.7	0.41860
-0.7	I.54330	2.8	I.18610	6.3	0.66071	9.8	0.41416
-0.6	I.53579	2.9	I.17197	6.4	0.64976	9.9	0.40982

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.76300	-0.5	I.55246	3.0	I.21508	6.5	0.71996
-3.9	I.75793	-0.4	I.54513	3.1	I.20214	6.6	0.70866
-3.8	I.75283	-0.3	I.53770	3.2	I.18897	6.7	0.69765
-3.7	I.74768	-0.2	I.53017	3.3	I.17557	6.8	0.68694
-3.6	I.74248	-0.1	I.52234	3.4	I.16196	6.9	0.67650
-3.5	I.73724	0.	I.51480	3.5	I.14812	7.0	0.66635
-3.4	I.73195	0.1	I.50696	3.6	I.13407	7.1	0.65647
-3.3	I.72661	0.2	I.49910	3.7	I.11981	7.2	0.64686
-3.2	I.72122	0.3	I.49093	3.8	I.10536	7.3	0.63750
-3.1	I.71578	0.4	I.48274	3.9	I.09073	7.4	0.62840
-3.0	I.71029	0.5	I.47442	4.0	I.07592	7.5	0.61953
-2.9	I.70475	0.6	I.46599	4.1	I.06096	7.6	0.61090
-2.8	I.69915	0.7	I.45742	4.2	I.04586	7.7	0.60250
-2.7	I.69350	0.8	I.44873	4.3	I.03066	7.8	0.59433
-2.6	I.68780	0.9	I.43989	4.4	I.01536	7.9	0.58636
-2.5	I.68203	I.0	I.43092	4.5	I.00000	8.0	0.57860
-2.4	I.67621	I.1	I.42180	4.6	0.98460	8.1	0.57104
-2.3	I.67033	I.2	I.41253	4.7	0.96919	8.2	0.56368
-2.2	I.66438	I.3	I.40311	4.8	0.95381	8.3	0.55650
-2.1	I.65838	I.4	I.39354	4.9	0.93848	8.4	0.54950
-2.0	I.65231	I.5	I.38380	5.0	0.92323	8.5	0.54267
-1.9	I.64617	I.6	I.37389	5.1	0.90810	8.6	0.53601
-1.8	I.63997	I.7	I.36381	5.2	0.89310	8.7	0.52952
-1.7	I.63370	I.8	I.35356	5.3	0.87828	8.8	0.52318
-1.6	I.62735	I.9	I.34313	5.4	0.86364	8.9	0.51699
-1.5	I.62095	2.0	I.33251	5.5	0.84922	9.0	0.51095
-1.4	I.61446	2.1	I.32170	5.6	0.83504	9.1	0.50505
-1.3	I.60790	2.2	I.31069	5.7	0.82111	9.2	0.49928
-1.2	I.60126	2.3	I.29948	5.8	0.80745	9.3	0.49365
-1.1	I.59455	2.4	I.28817	5.9	0.79406	9.4	0.48814
-1.0	I.59775	2.5	I.27645	6.0	0.78096	9.5	0.48276
-0.9	I.58087	2.6	I.26462	6.1	0.76816	9.6	0.47750
-0.8	I.57390	2.7	I.25259	6.2	0.75566	9.7	0.47235
-0.7	I.56684	2.8	I.24030	6.3	0.74346	9.8	0.46732
-0.6	I.55970	2.9	I.22780	6.4	0.73156	9.9	0.46239

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.77701	-0.5	I.57512	3.0	I.26409	6.5	0.79763
-3.9	I.77211	-0.4	I.56318	3.1	I.25247	6.6	0.78569
-3.8	I.76716	-0.3	I.55115	3.2	I.24067	6.7	0.77401
-3.7	I.76219	-0.2	I.55404	3.3	I.22868	6.8	0.76258
-3.6	I.75715	-0.1	I.54694	3.4	I.21650	6.9	0.75140
-3.5	I.75208	0	I.53955	3.5	I.20413	7.0	0.74048
-3.4	I.74696	0.1	I.53216	3.6	I.19157	7.1	0.72981
-3.3	I.74181	0.2	I.52468	3.7	I.17883	7.2	0.71939
-3.2	I.73660	0.3	I.51710	3.8	I.16559	7.3	0.70921
-3.1	I.73135	0.4	I.50942	3.9	I.15281	7.4	0.69928
-3.0	I.72606	0.5	I.50164	4.0	I.13954	7.5	0.68959
-2.9	I.72071	0.6	I.49374	4.1	I.12611	7.6	0.68014
-2.8	I.71532	0.7	I.48574	4.2	I.11253	7.7	0.67091
-2.7	I.70988	0.8	I.47763	4.3	I.09880	7.8	0.66191
-2.6	I.70438	0.9	I.46940	4.4	I.08495	7.9	0.65313
-2.5	I.69884	I.0	I.46116	4.5	I.07093	8.0	0.64456
-2.4	I.69324	I.1	I.45259	4.6	I.05691	8.1	0.63620
-2.3	I.68758	I.2	I.44400	4.7	I.04275	8.2	0.62805
-2.2	I.68188	I.3	I.43528	4.8	I.02854	8.3	0.62009
-2.1	I.67611	I.4	I.42642	4.9	I.01428	8.4	0.61232
-2.0	I.67029	I.5	I.41744	5.0	I.00000	8.5	0.60473
-1.9	I.66441	I.6	I.40832	5.1	0.98571	8.6	0.59733
-1.8	I.65847	I.7	I.39915	5.2	0.97145	8.7	0.59010
-1.7	I.65247	I.8	I.38964	5.3	0.95724	8.8	0.58304
-1.6	I.64640	I.9	I.38000	5.4	0.94310	8.9	0.57615
-1.5	I.64027	2.0	I.37037	5.5	0.92904	9.0	0.56941
-1.4	I.63408	2.1	I.36050	5.6	0.91510	9.1	0.56283
-1.3	I.62782	2.2	I.35048	5.7	0.90129	9.2	0.55640
-1.2	I.62149	2.3	I.34028	5.8	0.88764	9.3	0.55011
-1.1	I.61509	2.4	I.32993	5.9	0.87416	9.4	0.54397
-1.0	I.60862	2.5	I.31940	6.0	0.86086	9.5	0.53796
-0.9	I.60207	2.6	I.30870	6.1	0.84776	9.6	0.53208
-0.8	I.59545	2.7	I.29782	6.2	0.83488	9.7	0.52633
-0.7	I.58875	2.8	I.28676	6.3	0.82223	9.8	0.52070
-0.6	I.58198	2.9	I.27531	6.4	0.80981	9.9	0.51519

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.60350	-0.5	I.61629	3.0	I.34475	6.5	0.93828
-3.9	I.79887	-0.4	I.60999	3.1	I.33503	6.6	0.92620
-3.8	I.79421	-0.3	I.60362	3.2	I.32517	6.7	0.91424
-3.7	I.78952	-0.2	I.59719	3.3	I.31518	6.8	0.90241
-3.6	I.78479	-0.1	I.59068	3.4	I.30504	6.9	0.89072
-3.5	I.78002	0	I.58410	3.5	I.29477	7.0	0.87918
-3.4	I.77522	0.1	I.57746	3.6	I.28437	7.1	0.86779
-3.3	I.77037	0.2	I.57073	3.7	I.27382	7.2	0.85657
-3.2	I.76549	0.3	I.56393	3.8	I.26313	7.3	0.84552
-3.1	I.76057	0.4	I.55706	3.9	I.25230	7.4	0.83464
-3.0	I.75561	0.5	I.55010	4.0	I.24133	7.5	0.82394
-2.9	I.75061	0.6	I.54307	4.1	I.23023	7.6	0.81343
-2.8	I.74557	0.7	I.53595	4.2	I.21899	7.7	0.80310
-2.7	I.74049	0.8	I.52874	4.3	I.20762	7.8	0.79296
-2.6	I.73536	0.9	I.52146	4.4	I.19612	7.9	0.78300
-2.5	I.73019	1.0	I.51408	4.5	I.18449	8.0	0.77323
-2.4	I.72498	1.1	I.50661	4.6	I.17274	8.1	0.76365
-2.3	I.71972	1.2	I.49905	4.7	I.16087	8.2	0.75426
-2.2	I.71441	1.3	I.49140	4.8	I.14890	8.3	0.74506
-2.1	I.70906	1.4	I.48365	4.9	I.13682	8.4	0.73603
-2.0	I.70366	1.5	I.47580	5.0	I.12465	8.5	0.72720
-1.9	I.69821	1.6	I.46785	5.1	I.11239	8.6	0.71854
-1.8	I.69272	1.7	I.45980	5.2	I.10005	8.7	0.71005
-1.7	I.68717	1.8	I.45194	5.3	I.08765	8.8	0.70175
-1.6	I.68157	1.9	I.44337	5.4	I.07519	8.9	0.69361
-1.5	I.67592	2.0	I.43500	5.5	I.06269	9.0	0.68564
-1.4	I.67022	2.1	I.42651	5.6	I.05016	9.1	0.67784
-1.3	I.66446	2.2	I.41792	5.7	I.03761	9.2	0.67019
-1.2	I.65964	2.3	I.40920	5.8	I.02505	9.3	0.66271
-1.1	I.65277	2.4	I.40037	5.9	I.01251	9.4	0.65539
-1.0	I.64684	2.5	I.39141	6.0	I.00000	9.5	0.64820
-0.9	I.64085	2.6	I.38233	6.1	0.98752	9.6	0.64116
-0.8	I.63481	2.7	I.37313	6.2	0.97509	9.7	0.63428
-0.7	I.62870	2.8	I.36380	6.3	0.96273	9.8	0.62753
-0.6	I.62253	2.9	I.35434	6.4	0.95046	9.9	0.62753

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.8282I	-0.5	I.65306	3.0	I.4I00I	6.5	I.05604
-3.9	I.82382	-0.4	I.64726	3.1	I.40I56	6.6	I.04478
-3.8	I.8I940	-0.3	I.64I4I	3.2	I.39302	6.7	I.03353
-3.7	I.8I496	-0.2	I.63550	3.3	I.38437	6.8	I.0223I
-3.6	I.8I048	-0.1	I.62954	3.4	I.37562	6.9	I.0II13
-3.5	I.80597	0	I.6235I	3.5	I.36677	7.0	I.00000
-3.4	I.80I43	0.1	I.6I743	3.6	I.3578I	7.1	0.9889I
-3.3	I.79685	0.2	I.6II29	3.7	I.34874	7.2	0.97790
-3.2	I.79225	0.3	I.60509	3.8	I.33957	7.3	0.96695
-3.1	I.78760	0.4	I.59883	3.9	I.33028	7.4	0.95609
-3.0	I.78293	0.5	I.5925I	4.0	I.32090	7.5	0.9453I
-2.9	I.77822	0.6	I.586I2	4.1	I.3II40	7.6	0.93463
-2.8	I.77347	0.7	I.57966	4.2	I.30I74	7.7	0.92406
-2.7	I.76869	0.8	I.573I4	4.3	I.29208	7.8	0.9I360
-2.6	I.76367	0.9	I.56655	4.4	I.28225	7.9	0.90325
-2.5	I.7590I	I.0	I.55989	4.5	I.27233	8.0	0.89302
-2.4	I.754I2	I.1	I.553I6	4.6	I.26229	8.1	0.88292
-2.3	I.749I9	I.2	I.54636	4.7	I.252I5	8.2	0.87296
-2.2	I.74422	I.3	I.53949	4.8	I.24I9I	8.3	0.863I3
-2.1	I.7392I	I.4	I.53254	4.9	I.23I56	8.4	0.85343
-2.0	I.734I6	I.5	I.5255I	5.0	I.22II3	8.5	0.84388
-I.9	I.72906	I.6	I.5I84I	5.1	I.2I059	8.6	0.83447
-I.8	I.72393	I.7	I.5II23	5.2	I.19997	8.7	0.82520
-I.7	I.7I876	I.8	I.50397	5.3	I.18926	8.8	0.8I608
-I.6	I.7I354	I.9	I.49662	5.4	I.17846	8.9	0.80710
-I.5	I.70827	2.0	I.48920	5.5	I.16759	9.0	0.79828
-I.4	I.70297	2.1	I.48I69	5.6	I.15664	9.1	0.78960
-I.3	I.69762	2.2	I.47409	5.7	I.14563	9.2	0.78I06
-I.2	I.69222	2.3	I.46640	5.8	I.13456	9.3	0.77267
-I.1	I.68677	2.4	I.45863	5.9	I.12344	9.4	0.76443
-I.0	I.68I28	2.5	I.45076	6.0	I.1I227	9.5	0.75633
-0.9	I.67574	2.6	I.44280	6.1	I.10I07	9.6	0.74837
-0.8	I.67014	2.7	I.43475	6.2	I.08983	9.7	0.74055
-0.7	I.66450	2.8	I.42660	6.3	I.07858	9.8	0.73287
-0.6	I.6588I	2.9	I.4I835	6.4	I.0673I	9.9	0.72533

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.85139	-0.5	I.68639	3.0	I.46505	6.5	I.15305
-3.9	I.84721	-0.4	I.68100	3.1	I.45754	6.6	I.14287
-3.8	I.84301	-0.3	I.67556	3.2	I.44994	6.7	I.13266
-3.7	I.83878	-0.2	I.67007	3.3	I.44227	6.8	I.12243
-3.6	I.83452	-0.1	I.66454	3.4	I.43451	6.9	I.11217
-3.5	I.83023	0	I.65897	3.5	I.42667	7.0	I.10191
-3.4	I.82592	0.1	I.65334	3.6	I.41875	7.1	I.09164
-3.3	I.82157	0.2	I.64787	3.7	I.41075	7.2	I.08136
-3.2	I.81720	0.3	I.64194	3.8	I.40266	7.3	I.07110
-3.1	I.81280	0.4	I.63616	3.9	I.39449	7.4	I.06084
-3.0	I.80836	0.5	I.63034	4.0	I.38623	7.5	I.05061
-2.9	I.80390	0.6	I.62446	4.1	I.37789	7.6	I.04041
-2.8	I.79941	0.7	I.61852	4.2	I.36945	7.7	I.03024
-2.7	I.79488	0.8	I.61254	4.3	I.36094	7.8	I.02011
-2.6	I.79033	0.9	I.60649	4.4	I.35233	7.9	I.01002
-2.5	I.78574	1.0	I.60039	4.5	I.34364	8.0	I.00000
-2.4	I.78112	1.1	I.59424	4.6	I.33486	8.1	0.99003
-2.3	I.77646	1.2	I.58802	4.7	I.32599	8.2	0.98012
-2.2	I.77177	1.3	I.58175	4.8	I.31704	8.3	0.97097
-2.1	I.76705	1.4	I.57541	4.9	I.30800	8.4	0.96054
-2.0	I.76229	1.5	I.56902	5.0	I.29880	8.5	0.95087
-1.9	I.75750	1.6	I.56256	5.1	I.28957	8.6	0.94128
-1.8	I.75267	1.7	I.55604	5.2	I.28038	8.7	0.93179
-1.7	I.74781	1.8	I.54946	5.3	I.27100	8.8	0.92239
-1.6	I.74291	1.9	I.54281	5.4	I.26155	8.9	0.91309
-1.5	I.73797	2.0	I.53609	5.5	I.25202	9.0	0.90390
-1.4	I.73299	2.1	I.52931	5.6	I.24241	9.1	0.89481
-1.3	I.72798	2.2	I.52246	5.7	I.23273	9.2	0.88583
-1.2	I.72292	2.3	I.51554	5.8	I.22298	9.3	0.87696
-1.1	I.71783	2.4	I.50854	5.9	I.21316	9.4	0.86806
-1.0	I.71269	2.5	I.50140	6.0	I.20328	9.5	0.85956
-0.9	I.70752	2.6	I.49434	6.1	I.19333	9.6	0.85103
-0.8	I.70230	2.7	I.48713	6.2	I.18334	9.7	0.84262
-0.7	I.69704	2.8	I.47985	6.3	I.17328	9.8	0.83433
-0.6	I.69173	2.9	I.47249	6.4	I.16319	9.9	0.82616

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.87325	-0.5	I.71693	3.0	I.51282	6.5	I.23375
-3.9	I.86926	-0.4	I.71187	3.1	I.50601	6.6	I.22460
-3.8	I.86524	-0.3	I.70678	3.2	I.49914	6.7	I.21540
-3.7	I.86120	-0.2	I.70165	3.3	I.49220	6.8	I.20616
-3.6	I.85713	-0.1	I.69648	3.4	I.48520	6.9	I.19687
-3.5	I.85304	0	I.69127	3.5	I.47813	7.0	I.18755
-3.4	I.84892	0.1	I.68602	3.6	I.47099	7.1	I.17819
-3.3	I.84473	0.2	I.68072	3.7	I.46379	7.2	I.16880
-3.2	I.84061	0.3	I.67539	3.8	I.45652	7.3	I.15939
-3.1	I.83642	0.4	I.67001	3.9	I.44918	7.4	I.14996
-3.0	I.83220	0.5	I.66459	4.0	I.44177	7.5	I.14050
-2.9	I.82795	0.6	I.65912	4.1	I.43429	7.6	I.13104
-2.8	I.82367	0.7	I.65361	4.2	I.42674	7.7	I.12157
-2.7	I.81937	0.8	I.64805	4.3	I.41912	7.8	I.11209
-2.6	I.81504	0.9	I.64245	4.4	I.41143	7.9	I.10262
-2.5	I.81068	1.0	I.63680	4.5	I.40367	8.0	I.09315
-2.4	I.80630	1.1	I.63110	4.6	I.39584	8.1	I.08370
-2.3	I.80188	1.2	I.62536	4.7	I.38793	8.2	I.07426
-2.2	I.79744	1.3	I.61956	4.8	I.37995	8.3	I.06485
-2.1	I.79296	1.4	I.61372	4.9	I.37190	8.4	I.05546
-2.0	I.78845	1.5	I.60782	5.0	I.36378	8.5	I.04611
-1.9	I.78392	1.6	I.60188	5.1	I.35558	8.6	I.03679
-1.8	I.77935	1.7	I.59588	5.2	I.34732	8.7	I.02752
-1.7	I.77475	1.8	I.58983	5.3	I.33898	8.8	I.01829
-1.6	I.77012	1.9	I.58372	5.4	I.33058	8.9	I.00912
-1.5	I.76546	2.0	I.57757	5.5	I.32210	9.0	I.00000
-1.4	I.76076	2.1	I.57135	5.6	I.31355	9.1	0.99094
-1.3	I.75603	2.2	I.56508	5.7	I.30494	9.2	0.98194
-1.2	I.75127	2.3	I.55876	5.8	I.29626	9.3	0.97301
-1.1	I.74647	2.4	I.55237	5.9	I.28751	9.4	0.96415
-1.0	I.74163	2.5	I.54593	6.0	I.27870	9.5	0.95537
-0.9	I.73677	2.6	I.53943	6.1	I.26983	9.6	0.94667
-0.8	I.73186	2.7	I.53287	6.2	I.26090	9.7	0.93805
-0.7	I.72692	2.8	I.52625	6.3	I.25190	9.8	0.92951
-0.6	I.72194	2.9	I.51956	6.4	I.24285	9.9	0.92106

T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r	T_r	P_r
-4.0	I.88990	-0.5	I.73988	3.0	I.54704	6.5	I.28931
-3.9	I.88604	-0.4	I.73486	3.1	I.54069	6.6	I.28087
-3.8	I.88215	-0.3	I.73001	3.2	I.53428	6.7	I.27238
-3.7	I.87825	-0.2	I.72512	3.3	I.52782	6.8	I.26385
-3.6	I.87432	-0.1	I.72019	3.4	I.52130	6.9	I.25527
-3.5	I.87037	0	I.71523	3.5	I.51472	7.0	I.24663
-3.4	I.86639	0.1	I.71024	3.6	I.50809	7.1	I.23796
-3.3	I.86239	0.2	I.70520	3.7	I.50140	7.2	I.22925
-3.2	I.85837	0.3	I.70013	3.8	I.49465	7.3	I.22051
-3.1	I.85433	0.4	I.69502	3.9	I.48784	7.4	I.21173
-3.0	I.85026	0.5	I.68988	4.0	I.48098	7.5	I.20292
-2.9	I.84616	0.6	I.68489	4.1	I.47405	7.6	I.19408
-2.8	I.84204	0.7	I.67946	4.2	I.46706	7.7	I.18521
-2.7	I.83790	0.8	I.67420	4.3	I.46001	7.8	I.17632
-2.6	I.83373	0.9	I.66889	4.4	I.45291	7.9	I.16742
-2.5	I.82954	I.0	I.66355	4.5	I.44573	8.0	I.15850
-2.4	I.82531	I.1	I.65816	4.6	I.43850	8.1	I.14957
-2.3	I.82107	I.2	I.65273	4.7	I.43120	8.2	I.14063
-2.2	I.81679	I.3	I.64725	4.8	I.42385	8.3	I.13169
-2.1	I.81249	I.4	I.64173	4.9	I.41643	8.4	I.12275
-2.0	I.80816	I.5	I.63617	5.0	I.40894	8.5	I.11382
-1.9	I.80381	I.6	I.63057	5.1	I.40140	8.6	I.10490
-1.8	I.79942	I.7	I.62491	5.2	I.39379	8.7	I.09599
-1.7	I.79501	I.8	I.61922	5.3	I.38611	8.8	I.08709
-1.6	I.79057	I.9	I.61347	5.4	I.37838	8.9	I.07822
-1.5	I.78610	2.0	I.60768	5.5	I.37058	9.0	I.06938
-1.4	I.78159	2.1	I.60184	5.6	I.36272	9.1	I.06056
-1.3	I.77706	2.2	I.59596	5.7	I.35480	9.2	I.05178
-1.2	I.77250	2.3	I.59002	5.8	I.34682	9.3	I.04303
-1.1	I.76791	2.4	I.58403	5.9	I.33878	9.4	I.03433
-1.0	I.76329	2.5	I.57800	6.0	I.33068	9.5	I.02567
-0.9	I.75863	2.6	I.57191	6.1	I.32252	9.6	I.01706
-0.8	I.75394	2.7	I.56577	6.2	I.31430	9.7	I.00850
-0.7	I.74922	2.8	I.55958	6.3	I.30602	9.8	I.00000
-0.6	I.74447	2.9	I.55334	6.4	I.29769	9.9	0.99155

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. - Рига, 1974, с. 3 - 180.
2. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние внешнего электрического поля на физические характеристики сегнетовольтовых твердых растворов в окрестности точки фазового перехода первого рода. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1974, т. 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 128-164.
3. Хемминг Р.В. Численные методы. - М., 1972, с. 252-256.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА *)

Термодинамический потенциал сегнетоэлектрических твердых растворов для случая фазового перехода второго рода (ФП II) можно представить в обычном классическом виде разложения Ландау /1/, учитывая, что коэффициенты разложения (α и β) зависят от концентрации примеси x :

$$\Phi(T, x, E) = \Phi_0 + \alpha(T, x) P^2 + \frac{\beta(x)}{2} P^4 - PE, \quad (1)$$

где T - температура кристалла, E - внешнее постоянное электрическое поле, P - поляризация. Коэффициент α согласно /2/ может быть представлен в виде

$$\alpha(T, x) = \frac{2\pi}{C_w(x)} [T - T_0(x)], \quad (2)$$

где

$$\frac{1}{C_w(x)} = \frac{1-x}{C_w^{01}} + \frac{x}{C_w^{02}} - \frac{x(1-x)}{C_w^{01}} \kappa_1, \quad T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w^{01} [(T_{01} - T_{02})x - \frac{C_w^{02}}{2\pi} x(1-x) \kappa_2]}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x - C_w^{02} x(1-x) \kappa_1}. \quad (3)$$

Величины C_w^{01} , T_{01} и C_w^{02} , T_{02} определяют постоянную Кюри-Вейсса и температуру ФП для чистой первой ($x = 0$) и второй ($x = 1$) компоненты соответственно, а коэффициенты κ_1 и κ_2 являются подгоночными параметрами, определяемыми из экспериментальной кривой. Коэффициент β можно представить в виде

*) Доклад, прочитанный В.Э.Юркевичем на заседании теоретической секции VIII Всесоюзной конференции по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков в городе Ужгород 1 октября 1974 г.

$$\beta(x) = \beta_{01}(1-x) + \beta_{02}x, \quad (4)$$

где β_{01} и β_{02} имеют смысл, аналогичный T_{01} , C_w^{01} и T_{02} , C_w^{02} .

Из условия устойчивости термодинамического потенциала (I) для определения поляризации получаем уравнение

$$\beta(x) P^3 + \alpha(T, x) P - \frac{E}{2}, \quad (5)$$

которое имеет три возможных решения в зависимости от области рассматриваемых температур. Для области температур, когда

$$E^2 < \frac{2}{\beta(x)} \left[\frac{4\pi}{3C_w(x)} (T_0(x) - T) \right]^3 - \frac{16\alpha^3(T, x)}{27\beta(x)}, \quad (6)$$

поляризация, диэлектрическая проницаемость ϵ , нелинейность $N = \epsilon^{-1} \frac{d\epsilon}{dE}$, пьезомодуль d , скачок энтропии ΔS^E , скачок теплоемкости ΔC , время релаксации τ , коэффициент поглощения ультразвука k и электрокалорический эффект $\frac{dT}{dE}$ могут быть представлены в виде

$$P(T, x, E) = \sqrt{\frac{2\pi [T_0(x) - T]}{\beta(x) C_w(x)}} F_P^E(T, x), \quad \epsilon(T, x, E) = \frac{C_w(x)}{2 [T_0(x) - T]} F_\epsilon^E(T, x),$$

$$N(T, x, E) = - \left\{ 3\beta(x) \left[4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{\alpha^3(T, x)}} - 1 \right] \right\}^{-1} \frac{\sin \frac{2}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{\alpha^3(T, x)}}}{\left[- \left(\frac{E^2}{16\beta^2(x)} + \frac{\alpha^3(T, x)}{27\beta^3(x)} \right) \right]^{1/2}},$$

$$d(T, x, E) = \frac{2\pi}{3\beta(x)\alpha} \sqrt{\frac{3\beta(x)C_w(x)}{2\pi [T_0(x) - T]}} \left\{ \frac{E}{4\beta(x)} \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{\alpha^3(T, x)}} - \cos^{\frac{1}{3}} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{\alpha^3(T, x)}} \right\}, \quad (7)$$

$$\Delta S^E(T, x) = - \frac{2\pi}{C_w(x)} P^2(T, x, E),$$

$$\Delta C(T, x, E) = - \frac{8\pi^2 T}{3\beta(x)C_w^2(x)} \cos^{\frac{1}{3}} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{\alpha^3(T, x)}} \left\{ \frac{E}{4\beta(x)} \sin \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{\alpha^3(T, x)}} \right. \\ \left. - \cos^{\frac{1}{3}} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\beta(x)}{\alpha^3(T, x)}} \right\},$$

$$\tau(T, x, E) = \left\{ 6L\beta(x) \left[\frac{2\pi [T - T_0(x)]}{3\beta(x)C_w(x)} + P^2(T, x, E) \right] \right\}^{-1},$$

$$\kappa(T, x, E) = 2L\alpha^2 \left(\frac{\rho}{S}\right)^{1/2} \rho^2(T, x, E) \frac{\omega^2 \tau^2(T, x, E)}{1 + \omega^2 \tau^2(T, x, E)}$$

$$\frac{dT}{dE} = \frac{C_w(x)}{4\pi} \rho^{-1}(T, x, E),$$

где L - кинетический коэффициент, ω - частота ультразвука, ρ - плотность вещества, S - упругая податливость, α - коэффициент электрострикции, а

$$F_p^E(T, x) = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\rho(x)}{\alpha^3(T, x)}}, \quad F_\xi^E(T, x) = \frac{2}{4 \cos^2 \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{4} \sqrt{\frac{27\rho(x)}{\alpha^3(T, x)} - 1}} \quad (8)$$

Для области температур, когда

$$E^2 > \frac{2}{\rho(x)} \left[\frac{4\pi}{3C_w(x)} (T_0(x) - T) \right]^3 = \frac{16\alpha^3(T, x)}{27\rho(x)} \quad (9)$$

получаем

$$\rho(T, x, E) = \sqrt[3]{\frac{E}{4\rho(x)} + A} + \sqrt[3]{\frac{E}{4\rho(x)} - A}, \quad \xi(T, x, E) = \frac{\pi}{3A\rho(x)} \left[\sqrt[3]{\frac{E}{4\rho(x)} + A} - \sqrt[3]{\frac{E}{4\rho(x)} - A} \right],$$

$$N(T, x, E) = \frac{1}{12A\rho(x)} \left\{ \sqrt{A} \frac{\left[\frac{E}{4\rho(x)} + A \right]^{1/2} + \left[\frac{E}{4\rho(x)} - A \right]^{1/2}}{\left[\frac{E}{4\rho(x)} + A \right]^{1/2} - \left[\frac{E}{4\rho(x)} - A \right]^{1/2}} - \frac{E}{4\rho(x)} \right\} \alpha(T, x, E) - \frac{\pi}{3\rho(x)\alpha} \left\{ \frac{\left[\frac{E}{4\rho(x)} - A \right]^{2/3}}{A} \right. \quad (10)$$

$$\left. \frac{\left[\frac{E}{4\rho(x)} + A \right]^{2/3}}{A} \right\}, \quad \Delta C(T, x, E) = \frac{4\pi^2 T}{3\rho(x)C_w(x)} \left\{ 2 - \frac{2\pi[T - T_0(x)]}{3\rho(x)C_w(x)} \frac{\left[\frac{E}{4\rho(x)} + A \right]^{1/2} - \left[\frac{E}{4\rho(x)} - A \right]^{1/2}}{A} \right\},$$

где

$$A = \sqrt{\frac{E^2}{16\rho^2(x)} + \left[\frac{2\pi[T - T_0(x)]}{3\rho(x)C_w(x)} \right]^3} = \sqrt{\frac{E^2}{16\rho^2(x)} + \frac{\alpha^3(T, x)}{27\rho^3(x)}} \quad (11)$$

Поведение же скачка энтропии, времени релаксации, коэффициента поглощения ультразвука и электрокалорического эффекта (т.е. зависимость температуры кристалла от внешнего электрического поля при адиабатических условиях) представляется по-прежнему соотношением (7), где величина поляризации выражается соотношением (10). На основе полученных результатов путем предельного перехода в (7) или (10)

легко получить поведение физических характеристик твердых растворов в окрестности точки ФПІІ на границе областей (6) и (9). Кроме того, вводя новую переменную

$$\left[\frac{2\pi[T-T_0(x)]}{3\beta(x)C_w(x)} \right]^3 = \pm Z^2 \frac{E^2}{16\beta^2(x)}, \quad (12)$$

представленные выше аналитические результаты могут быть получены в приведенном виде, где плюс и минус выбираются в зависимости от области рассматриваемых температур.

Из полученных результатов видно, что под влиянием постоянного внешнего электрического поля качественно меняется характер ФП, что вызывает необходимость выделить для размытых ФП /3/ наиболее характерные точки анализируемых кривых: точка перегиба кривой поляризации T_p^* ; температура экстремального значения диэлектрической проницаемости T_ϵ^* ; нелинейности T_N^* , пьезомодуля T_d^* , времени релаксации T_τ^* .

Имеем

$$\left. \begin{aligned} T_p^* &= T_0(x) + \frac{0,43}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), & P(T_p^*) &= 0,73 \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta(x)}}, \\ T_\epsilon^* &= T_0(x) + \frac{0,375}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), & \epsilon(T_\epsilon^*) &= \frac{4\pi}{3} \beta^{-1/3}(x) E^{-2/3}, \\ T_N^* &= T_0(x) + \frac{0,02}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), & N(T_N^*) &= -0,84 E^{-1}, \\ T_d^* &= T_0(x), & d(T_d^*) &= -0,84 \pi \epsilon^{-1} \beta^{-2/3}(x) E^{-1/3}, \\ T_\tau^* &= T_0(x) + \frac{0,375}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), & \tau(T_\tau^*) &= 0,335 \beta^{-1/3}(x) E^{-2/3} L \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

откуда можно получить ряд соотношений

$$\left. \begin{aligned} [T_p^* - T_0(x)] P(T_p^*) &= \frac{0,2}{\pi} C_w(x) E, & E^2 \epsilon^3(T_\epsilon^*) &= \frac{64 \pi^3}{27 \beta(x)}, \\ [T_\epsilon^* - T_0(x)] \epsilon(T_\epsilon^*) &= 0,5 C_w(x), & \frac{\epsilon^{E=0}(T_\epsilon^*)}{\epsilon^{E \neq 0}(T_\epsilon^*)} &= 2, & \epsilon(T_\epsilon^*) \Delta T_\epsilon^* &= 1,04 C_w(x), \\ \epsilon(T_\epsilon^*) \Delta T_\epsilon^* &= 1,44 C_w(x), & \Delta T_N^* &= \frac{0,57}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), \\ \Delta T_p^* &= \frac{0,63}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), & \Delta T_d^* &= \frac{2,631}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), \\ \Delta T_\tau^* &= \frac{0,654}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), & \Delta T_\tau^* &= \frac{0,783}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x), & \Delta T_\tau^* &= \frac{1,074}{\pi} \beta^{1/3}(x) E^{2/3} C_w(x). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

где ΔT_{\pm} - полуширина соответствующей кривой (принадлежность к кривой характеризуется верхним индексом) справа (+) и слева (-) от точки экстремума.

Аналогичным образом можно рассмотреть поведение анализируемых характеристик в зависимости от величины внешнего электрического поля. Получаем

$$\begin{aligned} E_{\varepsilon}^* &= 4\beta(x) \left[\frac{8\pi}{15\beta(x)C_w(x)} (T-T_0(x)) \right]^{3/2}, \quad \varepsilon(E_{\varepsilon}^*) = 0,96 \frac{C_w(x)}{T-T_0(x)}, \\ E_N^* &= 3,77\beta(x) \left[\frac{2\pi [T-T_0(x)]}{3\beta(x)C_w(x)} \right]^{3/2}, \quad N(E_N^*) = -\frac{0,11}{\beta(x)} \left[\frac{2\pi [T-T_0(x)]}{3\beta(x)C_w(x)} \right]^{-3/2}, \\ E_d^* &= 8\beta(x) \left[\frac{2\pi [T-T_0(x)]}{3\beta(x)C_w(x)} \right]^{3/2}, \quad d(E_d^*) = -\frac{\pi}{3\alpha\beta(x)} \left[\frac{3\beta(x)C_w(x)}{2\pi [T-T_0(x)]} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для анализа рассмотренных выше характеристик сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности ФП первого рода (ФП I) термодинамический потенциал (I) необходимо дополнить членом $\frac{1}{3} \gamma(x) P^6$ и для дальнейшего анализа удобно перейти к безразмерным величинам

$$T_R = \frac{\alpha(T,x)\gamma(x)}{\beta^2(x)}, \quad E_R = \frac{\gamma^{3/2}(x)}{2[-\beta(x)]^{5/2}}, \quad P_R = \left[-\frac{\gamma(x)}{\beta(x)} \right]^{1/2} P, \quad (16)$$

откуда уравнение для определения параметра упорядочения имеет вид

$$P_R^5 - P_R^3 + T_R P_R - E_R = 0 \quad (17)$$

и может быть точно решено лишь численно. На основе введенных обозначений физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов в приведенном виде в окрестности ФП I имеют вид

$$\varepsilon_R = \varepsilon(T,x,E) \frac{\beta^2 x}{\gamma(x)} = \frac{2\pi}{T_R - 3P_R^2 + 5P_R^4}, \quad N_R = N(T,x,E) \frac{[-\beta(x)]^{5/2}}{\gamma^{3/2}(x)} = \frac{[-3 - 10P_R^2] P_R}{[T_R - 3P_R^2 + 5P_R^4]^2}, \quad (18)$$

$$d_R = d(T,x,E) \frac{[-\beta(x)]^{3/2}}{[-\varepsilon] \gamma^{1/2}(x)} = \frac{P_R}{T_R - 3P_R^2 + 5P_R^4}, \quad \tau_R = \tau(T,x,E) \frac{[\beta^2(x)]}{\gamma(x)} = \frac{1}{T_R - 3P_R^2 + 5P_R^4},$$

$$\left(\frac{dT}{dE} \right)_R = 2 \left[\frac{\partial \alpha(T,x)}{\partial T} \right] \left[-\frac{\beta(x)}{\gamma(x)} \right]^{1/2} \frac{dT}{dE} = \frac{1}{P_R}.$$

Авторами проведен численный расчет уравнения (17), позволяющий получить величину приведенной поляризации в зависимости от приведенного поля и приведенной температуры, и на этой основе получить поведение приведенных физических характеристик сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности ФП (18).

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических твердых растворов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с. 3-148.
2. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of ferroelectric Solid Solutions (I,II). - Phys.Stat.Sol.(b), 1972, v.52, p.335-343, p.683-691.
3. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972, с. 15-78.

О СВЯЗИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТИТАНАТЕ БАРИЯ С БИФУРКАЦИЕЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА ^ж)

В приближении самосогласованного поля /1-8/ кристалл титаната бария, находящийся в кубической фазе, характеризуется пятью одночастичными функциями распределения $\rho_i(\vec{r})$ ($i=1,2,\dots,5$) по числу химически однородных подрешеток, именно: $\rho_1(\vec{r})$ описывает бариевую подрешетку, $\rho_2(\vec{r})$ - титановую, $\rho_3(\vec{r}), \rho_4(\vec{r}), \rho_5(\vec{r})$ - кислородные. Отметим, что $\rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r}$ есть вероятность того, что в окрестности точки \vec{r} объема $d^3\vec{r}$ находится частица i -го сорта. Тогда по теореме сложения вероятностей функция распределения кристалла есть

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^5 \rho_i(\vec{r}).$$

Совокупность функций $\{\rho_i(\vec{r})\}_{i=1}^5$ является решением системы пяти нелинейных зацепляющихся интегральных уравнений

$$\ln \lambda v_i \rho_i(\vec{r}) + \frac{1}{\Theta} \int_V \sum_{j=1}^5 \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho_j(\vec{r}') d^3\vec{r}' = 0, \quad (I)$$

где $\lambda v_i = V/N_i$, V - объем системы, N_i - число частиц i -го сорта, $\Theta = kT$, λ - постоянная, определяемая из нормировочного условия

$$\int \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = N_i.$$

Функции $\Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ представляют собой потенциалы взаимодействия частиц i -го и j -го сортов, находящихся в точках \vec{r} и \vec{r}' .

Свободная энергия системы в рассматриваемом приближении имеет следующий вид:

$$F = \frac{3}{2} N \Theta + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^5 \int_V \int_V \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \Theta \sum_{i=1}^5 \int_V \rho_i(\vec{r}) \ln \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = \\ \equiv F(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_5).$$

^ж) Доклад, прочитанный В.А.Ивиным на заседании теоретической секции УИ Всесоюзной конференции по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков в городе Уттергод 1 октября 1974 г.

т.е. является функционалом от функций распределения подрешеток кристалла. Имея решение системы (I) и подставив его в выражение для свободной энергии (2), с помощью термодинамических соотношений можно получить целый ряд физических величин, характеризующих систему, и на их основе проанализировать её температурное поведение.

Пусть известна совокупность функций $\{\rho_{oi}(\vec{r})\}_{i=1}^5$, являющаяся решением системы (I) при температуре Θ_0 . Тогда пара $(\{\rho_{oi}(\vec{r})\}_{i=1}^5, \Theta_0)$ называется точкой ветвления (бифуркации) системы (I), если для любой малой окрестности Θ_0 найдется такое $\Theta = \Theta_0 + \Delta\Theta$, которому отвечает по крайней мере две совокупности функций $\{\rho_i(\vec{r})\}_{i=1}^5$, являющихся решениями системы (I) /8,9/.

Поскольку в окрестности температуры ветвления Θ_0 кристалл характеризуется несколькими совокупностями $\{\rho_i(\vec{r})\}_{i=1}^5$, то бифуркации системы (I) можно связать с фазовым переходом (ФП). Действительно, фазовое состояние однозначно определяется свободной энергией, которая является функционалом от функций распределения подрешеток. Поэтому каждой совокупности функций $\{\rho_i(\vec{r})\}_{i=1}^5$ в окрестности температуры бифуркации отвечает своя свободная энергия, причем все они совпадают при $\Theta = \Theta_0$. Отсюда в окрестности температуры ветвления возникает многофазное состояние, т.е. она является температурой ФП (ТФП). Тогда совокупность отвечающих решений будет характеризовать процессы в кристалле в окрестности ТФП. Поскольку каждому отвечающему решению отвечает свой самосогласованный потенциал, определяющий динамику частиц кристалла, то ФП существенным образом связан с изменением характера колебаний.

Пара $(\{\rho_{oi}(\vec{r})\}_{i=1}^5, \Theta_0)$ есть точка ветвления системы (I), если единица является собственным значением производной Френе в точке $(\{\rho_{oi}(\vec{r})\}_{i=1}^5, \Theta_0)$ от нелинейного оператора, заданного системой (I). Это утверждение известно как принцип линеаризации (Красносельского) /8,9/.

Если в качестве известного решения системы (I) взять совокупность пространственно однородных функций $\{1/\nu_{oi}\}_{i=1}^5$.

то собственные значения τ указанного оператора находятся из уравнения

$$\det(\mu_0 \Phi_K - \tau E) = 0, \quad (3)$$

где E - единичная матрица пятого порядка, $\mu_0 = -1/5 \epsilon_0 \nu_0$, Φ_K есть квадратная матрица пятого порядка, элементами которой являются числа

$$\Phi_K^{ij} = \int_V \Phi_{ij}(\vec{r} - \vec{r}') e^{-iKq(\vec{r} - \vec{r}')} d^3\vec{r}', \quad K = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 0, 1, 2, \dots$$

В рассматриваемом случае

$$\tau_{K,1} = \mu_0 \Phi_K^{11}, \quad \tau_{K,2} = \mu_0 \Phi_K^{22}, \quad \tau_{K,3} = 3\mu_0 \Phi_K^{33}. \quad (4)$$

Эти выражения зависят параметрически от θ и k . Поэтому чтобы рассматриваемая пара была точкой ветвления, необходимо найти такие θ_0 и k , при которых собственные значения (4) обращаются в единицу. Таким образом, согласно (4) температура Φ зависит от плотности вещества и интегральной характеристики сил взаимодействия. Вообще говоря, система

$$\tau_{K,i} = 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad (5)$$

является трансцендентной и её можно решить лишь приближенно. Поэтому целесообразно рассмотреть несколько случаев для $k_0 = 0, 1, 2, \dots$, считая, что температура ветвления для конкретных потенциалов взаимодействия находится в температурной области кристаллического состояния. Так при температуре θ_0 , определяемой из (5) для $k_0 = 1$, от пространственно однородного решения системы (I) отщепляются две совокупности функций

$$\rho_i^I = \rho_0 \exp(\mu_0 q_i \delta), \quad i = 1, 2, 3; \quad (6)$$

$$\rho_j^{\bar{I}}(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left\{2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a}\right)\right\}, \quad j = 1, 2, 3. \quad (7)$$

Здесь $\delta = (T - T_0)/T_0$; q_i , Δ_j - комбинация коэффициентов Φ_K^{ij} . Первая из этих совокупностей является температурным продолжением решения, отвечающего старой фазе, а вторая - рождением новой фазы, т.к. свободные энергии для них совпадают только при ТФП. В зависимости от знака Δ_j решение (7)

имеет место выше или ниже ТФП. Для теплоемкостей отсюда получается соответственно

$$C_P^I = C_{P,1}^I + C_{P,2}^I + 3C_{P,3}^I, \quad C_P^{II} = C_{P,1}^{II} + C_{P,2}^{II} + 3C_{P,3}^{II},$$

причем в окрестности ТФП

$$\begin{aligned} C_{P,j}^I(\tau) &\approx -k\rho_0 m_0 g_j (1 + \ln \rho_0 + m_0 g_j \delta), \\ C_{P,j}^{II}(\tau) &\approx -3k\rho_0 \Delta_j (2 + \ln \rho_0 + 4\Delta_j \delta). \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда скачок теплоемкости в ТФП отличен от нуля, и так как энтропия меняется при этом непрерывно, то имеем ФП второго рода.

Выясним теперь, как можно описать перестройку старой фазы в новую. Для этого разобьем кристалл произвольным образом на M непересекающихся областей G_i ($i = 1, 2, \dots, M$), покрывающих его. Пусть в некоторых из этих областей произошел ФП и новое состояние кристалла описывается функцией распределения $\rho^{II}(\vec{r})$. Введем характеристическую функцию области $\chi(G_i) = \chi_i$: она равна единице, если в G_i новая фаза, и нулю в противном случае. Определим также функцию области $f_{G_i}(\vec{r})$: она равна единице, если \vec{r} оканчивается в G_i , и нулю в противном случае. Тогда функция распределения смешанного состояния кристалла имеет следующий вид:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^5 \sum_{i=1}^M [\chi_i \rho_j^{II}(\vec{r}) + (1 - \chi_i) \rho_j^I(\vec{r})] f_{G_i}(\vec{r}). \quad (9)$$

Необходимо найти такое разбиение кристалла, чтобы свободная энергия приняла наименьшее значение. Для этого надо подставить (9) в (2) и решить соответствующую вариационную задачу. В настоящее время известны два предельных случая, к которым ведет приведенная задача: во-первых, фазовые переходы первого рода, связанные с возникновением зародышей новой фазы, и, во-вторых, фазовые переходы второго рода, при которых решетка перестраивается таким образом, что в каждый момент времени свободная энергия минимальна, но при этом невозможно подразделить кристалл на отдельные фазы.

В связи с тем, что для титаната бария экспериментально установлено возникновение зародышей новой фазы /IО, II/, то речь должна идти о первом из случаев. Поскольку приведенная вариационная задача пока не решена вследствие её чрезвычайной сложности, то необходимо воспользоваться модельными представлениями и соответствующими аппроксимациями для (9). В данном случае полезной оказывается модель гетерофазных флуктуаций Френкаля /I2/, которая широко используется в теории размытых фазовых переходов /I3/.

Свободная энергия ПСП имеет место для идеального бесконечного кристалла и тем самым не учитывает эффекты, характерные для реальных кристаллов. Поэтому при рассмотрении смешанного состояния в окрестности ТФП в свободной энергии (2) необходимо учитывать дополнительные члены, связанные с поверхностью раздела фаз, внутренними напряжениями, электрическими явлениями и т.д. Таким образом, свободная энергия (2) дает неполную информацию, указывает лишь на главные тенденции. Очевидно, учет указанных эффектов может повлиять самым радикальным образом на характер ФП, изменить его тип.

В рамках излагаемой теории можно рассмотреть твердые растворы на основе перовскитов сегнетоэлектриков. Тогда кристалл будет описываться дополнительно функцией распределения примеси $\rho_0(\vec{r})$. Если замещаются ионы бария и концентрация примеси x , то собственными значениями производной Фреше нелинейного оператора, определяемого системой (I), в некотором приближении будут

$$\gamma_{k,1} = \mu_0 (1-5x) \Phi_k^{11}, \quad \gamma_{k,2} = \mu_0 \Phi_k^{22}, \quad \gamma_{k,3} = 3\mu_0 \Phi_k^{33}, \quad \gamma_{k,4} = 5x \mu_0 \Phi_k^{66},$$

а температура ФП определяется из условия равенства этих выражений единице. Если замещаются ионы титана и концентрация примеси y , то в соответствующем приближении

$$\gamma_{k,1} = \mu_0 \Phi_k^{11}, \quad \gamma_{k,2} = \mu_0 (1-5y) \Phi_k^{22}, \quad \gamma_{k,3} = 3\mu_0 \Phi_k^{33}, \quad \gamma_{k,4} = 5y \mu_0 \Phi_k^{66}.$$

Таким образом, температура ФП для твердого раствора зависит как от баланса сил взаимодействия, так и от концентра-

ции примеси и от плотности вещества. Это значит, что наличие примеси должно смещать ТФП в сторону увеличения или уменьшения, что имеет место для экспериментальных данных /14/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.И. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., 1946, с. 49-56.
2. Власов А.А. Теория многих частиц. М.-Л., 1950, с.150-199, 200-231.
3. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972, с.5-70.
4. Клячкин В.И. К теории сегнето- и антисегнетоэлектриков. - ФТТ, 1959, т.1, с.1874-1877.
5. Клячкин В.И. К статистической теории сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. - Известия АН СССР, 1960, т.24. Сер. физич., с.1176-1179.
6. Клячкин В.И. К вопросу о статистической теории сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. - ФТТ, 1961, т.3, с.373-381.
7. Ивин В.А., Ролов Б.И. О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла. - "Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1974, т.206. Разнитне фазовне переходы, вып.6, с.165-174.
8. Красносельский М.А., Вайникко Г.М., Забрейко П.П. и др. Приближенное решение операторных уравнений. М., 1969, с.304-436.
9. Вайнберг М.М., Треногин В.А. Теория ветвления решений нелинейных уравнений. М., 1969, с.34-60. 163-277.
10. Kunzig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität vom Bariumtitanat. - Helv. phys. acta, 1951, v.24, p.175-216.

11. Meyerhofer D. Transition to the ferroelectric state in barium titanate.-Phys.Rev.,1958,v.112,p.413-423.
12. Френкель Я.И. Статистическая физика. М.-Л., 1948.
13. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972.
14. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971.

Андриксон Г.А., Молчанов Д.М.

О ПРЕДЕЛАХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА ПРИВЕДЕНИЯ ВЯЗКО-УПРУГИХ ПОЛИМЕРОВ

Вопросам прогнозирования деформационных характеристик полимерных материалов в последнее время уделяется значительное внимание /1, 2/. Важным результатом экспериментальных исследований механических свойств полимеров является вывод о том, что у них имеется спектр времен релаксации /3/, определяющий кинетическую природу поведения деформационных характеристик вязко-упругих полимерных материалов. Рассматриваемый спектр времен релаксации степени завершенности релаксационных процессов представляет собой в общем случае совокупность многих релаксационных процессов. В этом случае, как показано в /4/, можно свести рассмотрение данного спектра к обобщенному результирующему времени релаксации, являющемуся функционалом от всех заданных времен релаксации τ_i , где $i = 1, 2, \dots, n, \dots$. При прогнозировании деформационного поведения в зависимости от температуры большую роль играет температурный фактор приведения $\alpha_T = \frac{\tau_{T, \delta}}{\tau_{T_0, \delta}}$, представляющий отношение времен релаксации при заданной (T) и исходной (T_0) температурах /5, 6/. Причем при рассмотрении ползучести вязко-упругих полимеров интерес представляет использование как времени релаксации степени завершенности релаксационного процесса $\tau_{T, \delta} = -\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{T, \delta}$, так и время релаксации деформации $\tau_{T, \delta}^* = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{T, \delta}$. Если зависимость температурного фактора приведения α_T от температуры известно, то становится возможным прогнозирование спектра времен релаксации при интересующих температурах исходя из релаксационного спектра при исходной температуре T_0 . Обычно температурный фактор приведения α_T задается уравнением Виллямса-Ланделла-Ферри (ВЛФ), которое имеет следующий вид /5/

$$\ln a_T = \frac{C_1(T-T_0)}{T-T_0+C_2}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 - эмпирические постоянные, определяемые из опытных данных (обычно методом наименьших квадратов), а T_0 - исходная температура. Однако сопоставление экспериментальных данных с прогнозом вязко-упругих свойств полимеров по уравнению ВЛФ в форме (1) показывает приближенный характер выражения (1) даже в ограниченном интервале температур порядка 100 град выше температуры стеклования ($T_{\text{стекл.}}$) /5/. Была произведена попытка /4,7/ применить методы термодинамики неравновесных процессов для получения температурного фактора приведения. Полученное в первом приближении уравнение, подобное по форме уравнению ВЛФ, имеет следующий вид для ползучести (напряжение $\sigma = \text{const}$) вязко-упругого материала при одноосном нагружении /7/:

$$\ln a_T^* = \ln \frac{\tau_{T,\sigma}^*}{\tau_{T_0,\sigma}^*} = \frac{-C_1(T-T_0)}{T-T_0+C_2}, \quad (2)$$

$$C_1 = \frac{\alpha_{\sigma} - \alpha_{\sigma,\xi} \alpha_{\sigma,\xi}}{\alpha_{\sigma} - \alpha_{\sigma,\xi} \alpha_{\sigma,\xi}}, \quad (3)$$

$$C_2 = - \frac{\xi - \xi_0}{\alpha_{\sigma,\xi}}, \quad (4)$$

где величины $\alpha_{\sigma} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{T,\sigma} \frac{\xi}{T} + \alpha_{\sigma,\xi}$,

$$\alpha_{\sigma,\xi} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\sigma,\xi} = \varphi(\alpha_{\sigma,\xi}; \alpha_{\sigma}; \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\sigma}), \alpha_{\sigma,\xi} = \frac{\xi - \xi_0}{T - T_0}$$

являются соответственно мгновенным, упругим и секущим коэффициентами теплового расширения; ξ - величина рассматриваемой деформации, σ - величина приложенного напряжения. Поскольку величины α_{σ} и $\alpha_{\sigma,\xi}$ являются экспериментально измеримыми величинами на термомеханической кривой (зависимость $\xi - T$ при постоянной величине σ) и

$(\alpha_{\sigma, \xi} = \varphi(\alpha_{\sigma, \xi}; \alpha_{\sigma, \xi}(\frac{\partial \xi}{\partial T})_{\sigma}))$, то коэффициенты C_1 и C_2 оказываются в конечном итоге функциями от α_{σ} , $\alpha_{\sigma, \xi}$ и $(\frac{\partial \xi}{\partial T})_{\sigma}$.

Это позволяет вычислять значения C_1 и C_2 исходя из полученных в эксперименте термодинамических кривых при соответствующих уровнях напряжения σ . При таком подходе коэффициенты C_1 и C_2 являются в общем случае переменными величинами в отличие от уравнения (1), где они постоянны, и возникает вопрос об исследовании пределов применимости полученного выражения (2), содержащего переменные параметры C_1 и C_2 . Под понятием пределов применимости выражения (2) в данной работе подразумевается не вопрос об определении оценки точности аппроксимации выражения (2) на основе экспериментальных кривых ползучести (зависимость $\xi - \ln t$), а вопрос о нахождении тех границ, в которых выражение (2) для α_T^* может быть применено в принципе, исходя из физических представлений термодинамики неравновесных процессов. Для получения более конкретных выводов о пределах применимости выражения (2) необходимо провести анализ возможных случаев сингулярности выражения (2) и сопоставить с поведением времени релаксации $\tau_{T, \sigma}$ степени завершенности ξ релаксационного процесса вязко-упругого тела в области фазовых переходов. Анализ возможных случаев сингулярности выражения (2) состоит в рассмотрении поведения

$$\text{функции } U(T) = \exp \left[\frac{\alpha(T)T + \beta(T)}{c(T)T + d(T)} \right],$$

где $\alpha(T)$, $\beta(T)$, $c(T)$ и $d(T)$ - функции T , на которые в ходе анализа будут налагаться необходимые ограничения. Сравнение $U(T)$ с выражением (2) дает

$$\left. \begin{aligned} \alpha(T) &= -C_1(T), \\ c(T) &= 1, \\ \beta(T) &= C_1(T)T_0, \\ d(T) &= C_2(T) - T_0. \end{aligned} \right\} (5)$$

Анализ выражения $\ln U(T)$ при право- и левостороннем стремлении к $T = -\frac{d}{c}$, т.е. при $T = -\frac{d}{c} \pm \Delta$, где $\Delta \rightarrow 0$, приводит к следующим результатам

$$1) \ln U(T) = \frac{\alpha(-\frac{d}{c} + \Delta) + \beta}{c(-\frac{d}{c} - \Delta) + d} = \frac{-\alpha d + \beta c + \alpha c \Delta}{c^2 \Delta} = -\frac{\left| \frac{\alpha \beta}{c d} \right|}{c^2 \Delta} + \frac{\alpha}{c}, \quad (6)$$

$$2) \ln U(T) = \frac{\alpha(-\frac{d}{c} - \Delta) + \beta}{c(-\frac{d}{c} - \Delta) + d} = \frac{-\alpha d + \beta c - \alpha c \Delta}{-c^2 \Delta} = \frac{\left| \frac{\alpha \beta}{c d} \right|}{c^2 \Delta} + \frac{\alpha}{c}. \quad (7)$$

Используя (5), получаем для $\left| \frac{\alpha \beta}{c d} \right|$

$$\left| \frac{\alpha \beta}{c d} \right| = -C_1(T) C_2(T). \quad (8)$$

Подстановка выражения (8) в формулы (6) и (7) с учетом (5) дает

$$1) \ln U(T) = C_1(T) \left[\frac{C_2(T)}{\Delta} - 1 \right], \quad T = -\frac{d}{c} + \Delta, \Delta \rightarrow 0$$

$$2) \ln U(T) = -C_1(T) \left[\frac{C_2(T)}{\Delta} - 1 \right], \quad T = -\frac{d}{c} - \Delta, \Delta \rightarrow 0$$

Используя выражения (3) и (4) для $C_1(T)$ и $C_2(T)$, получаем:

$$\begin{aligned} 1) \ln U(T = -\frac{d}{c} + \Delta = T_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{6,\xi}} + \Delta, \Delta \rightarrow 0) &= \\ &= \frac{\alpha_{6,\xi}}{\alpha_{6,\xi}} \cdot \frac{\alpha_6 - \alpha_{6,\xi}}{\alpha_6 - \alpha_{6,\xi}} \left[-\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{6,\xi}} - 1 \right] = \\ &= -\frac{\frac{d}{dt} \ln \alpha_{6,\xi}}{\frac{d}{dt} \ln(\alpha_6 - \alpha_{6,\xi})} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{6,\xi}} + 1 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2) \ln U(T = -\frac{d}{c} - \Delta = T_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi}} - \Delta, \Delta \rightarrow 0) &= \\
 &= -\frac{\alpha_{\delta, \xi}}{\alpha_{\delta, \xi}} \frac{\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi}}{\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi}} \left[-\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi}} + 1 \right] = \\
 &= -\frac{\frac{d}{dt} \ln \alpha_{\delta, \xi}}{\frac{d}{dt} \ln(\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi})} \left[1 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi}} \right].
 \end{aligned}$$

Тогда разность право- и левосторонних пределов значений относительно точки $T = T_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi}}$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \Delta \alpha_T^* &= \alpha_{T_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi}} + \Delta, \Delta \rightarrow 0}^* - \alpha_{T_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi}} - \Delta, \Delta \rightarrow 0}^* = \\
 &= \left[\exp \left\{ \frac{-\frac{d}{dt} \ln \alpha_{\delta, \xi}}{\frac{d}{dt} \ln(\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi})} \left(1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi} \Delta} \right) \right\} - \right. \\
 &\quad \left. - \exp \left\{ \frac{-\frac{d}{dt} \ln \alpha_{\delta, \xi}}{\frac{d}{dt} \ln(\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi})} \left(1 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi} \Delta} \right) \right\} \right]_{\Delta \rightarrow 0} = \\
 &= e^D \left[e^{\frac{D(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\alpha_{\delta, \xi} \Delta}} - e^{-\frac{D(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\alpha_{\delta, \xi} \Delta}} \right]_{\Delta \rightarrow 0} = 2e^D \operatorname{sh} \left(D \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\delta, \xi} \Delta} \right) \Big|_{\Delta \rightarrow 0}, \quad (9)
 \end{aligned}$$

где

$$D = -\frac{\frac{d}{dt} \ln \alpha_{\delta, \xi}}{\frac{d}{dt} \ln(\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi})}$$

Тривиальные случаи $\frac{d}{dt} \ln \alpha_{\delta, \xi} = 0$ и $\frac{d}{dt} \ln(\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi}) = 0$,

т.е. $\alpha_{\delta, \xi} = \text{const}$ и $\ln(\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi}) = \text{const}$, не представ-

ляющие особого интереса, в дальнейшем рассматриваться не будут. В самом деле, условие $\alpha_{\delta, \xi} = \text{const}$ означает, что при фиксированных δ и ξ величина ε возрастает линейно в зависимости от T , а условие $\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi} = \text{const}$ дает в соответствии с выражением

$$-\tau_{T, \delta}^* = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} \right)_{T, \delta} = \frac{\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi}}{\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi}} = \frac{1}{\frac{d}{dt} \ln(\alpha_{\delta} - \alpha_{\delta, \xi})}$$

для времени релаксации деформации случай $\tau_{T, \sigma}^* = +\infty$. Из выражения (9) видно, что $\Delta \alpha_T^* = \Delta \alpha_{T_0}^* + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\sigma, \xi}} \pm \Delta, \Delta \rightarrow 0$

стремится к $+\infty$ при $D > 0$ и $-\infty$ при $D < 0$. Взаимосвязь между величинами $\tau_{T, \sigma}$ и $\tau_{T, \sigma}^*$ описывается уравнением /4/

$$\frac{1}{\tau_{T, \sigma}} = \frac{1}{\tau_{T, \sigma}^*} + \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma}$$

Поэтому в предположении непрерывности и конечности на рассматриваемом интервале значений T и ξ величины

$$\frac{d}{dt} \ln \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma}$$

стремление к $+\infty$ право или левостороннего значения $\tau_{T, \sigma}^*$ относительно $T = T_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\sigma, \xi}}$ влечет за собой такую же особенность соответствующего значения величины $\tau_{T, \sigma}$. Но значению $T = T_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_{\sigma, \xi}}$, т.е. $\alpha_{\sigma, \xi} = \alpha_{\sigma, \xi}$, соответствует случай равновесного состояния вязко-упругого тела /4/. Следовательно можно считать, что область применения уравнения (2) для температурного фактора приведения является область, содержащаяся между равновесными состояниями. Большой интерес представляет процесс стеклования вязко-упругих материалов /8/, который некоторые авторы /9, 10/ рассматривают как фазовый переход 2-го рода (ФП II). При переходе вязко-упругого полимера в стеклообразное состояние необходимо учитывать его кинетический, релаксационный характер /2/. Такой подход позволяет рассматривать процесс стеклования вязко-упругих полимеров как ФП, осуществляющийся в некотором интервале изменения T, σ, ξ , зависящем в общем случае от скоростей воздействия (T и σ). Для наглядности рассмотрим случай одного внутреннего параметра ξ , имеющего здесь и в дальнейшем смысл степени завершенности релаксационного

процесса, для которого имеет место двухстороннее возмущение $\delta\xi$ (возможно $\delta\xi > 0$ или $\delta\xi < 0$). Согласно /II, I2/, выражения для термодинамического потенциала и деформации имеют следующий вид в случае одноосного нагружения

$$\left. \begin{aligned} d\Phi &= \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\delta, \xi} dT + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\delta}\right)_{T, \xi} d\delta + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\xi}\right)_{T, \delta} d\xi = \\ &= -SdT + \varepsilon d\delta - Ad\xi, \\ d\varepsilon &= \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{\delta, \xi} dT + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\delta}\right)_{T, \xi} d\delta + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}\right)_{T, \delta} d\xi \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где S - энтропия, δ - напряжение, ε - деформация, A - сродство, соответствующее внутреннему параметру ξ . В случае ползучести, когда $\delta = \delta_0 = \text{const}$ уравнения (10) упрощаются:

$$\left. \begin{aligned} d\Phi &= -SdT - Ad\xi, \\ d\varepsilon &= \alpha_{\delta, \xi} dT + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}\right)_{T, \delta} d\xi. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Аналогично /I3, I4/, но с учетом наличия зависимости термодинамического потенциала Φ от ξ , раскладываем Φ по степеням $\delta T_+ = T - T_{\text{пер}} > 0$, $\delta\xi_+ = \xi - \xi_{\text{пер}} > 0$ выше точки ФП и по степеням $\delta T_- = T_{\text{пер}} - T > 0$, $\delta\xi_- = \xi_{\text{пер}} - \xi > 0$ ниже точки ФП, ограничиваясь квадратичными членами:

$$\begin{aligned} \Phi_-(T, \xi, \delta_0) &= \Phi_0 + \Phi'_{T_-} \delta T_- + \Phi'_{\xi_-} \delta\xi_- + \frac{1}{2} \Phi''_{T_- T_-} (\delta T_-)^2 + \\ &+ \Phi''_{T_- \xi_-} (\delta T_- \delta\xi_-) + \frac{1}{2} \Phi''_{\xi_- \xi_-} (\delta\xi_-)^2 + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Phi_+(T, \xi, \delta_0) &= \Phi_0 + \Phi'_{T_+} \delta T_+ + \Phi'_{\xi_+} \delta\xi_+ + \frac{1}{2} \Phi''_{T_+ T_+} (\delta T_+)^2 + \\ &+ \Phi''_{T_+ \xi_+} (\delta T_+ \delta\xi_+) + \frac{1}{2} \Phi''_{\xi_+ \xi_+} (\delta\xi_+)^2 + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

где " - " и " + " в индексах Φ означают, что разложение дано ниже и выше точки ФП соответственно; в точке ФП при-

нято условие непрерывности Φ : $\Phi_-(T_{\text{пер}}; \xi_{\text{пер}}; \phi_0) = \Phi_+(T_{\text{пер}}; \xi_{\text{пер}}; \phi_0) = \Phi_0$. Здесь и в дальнейшем значения T и ξ аналогично /13,14/ рассматриваются расположенными на одинаковом расстоянии слева и справа от точки ФП, т.е. $\delta T = \delta T_+ = \delta T_- = |T - T_{\text{пер}}|$ и $\delta \xi = \delta \xi_+ = \delta \xi_- = |\xi - \xi_{\text{пер}}|$. Поскольку для полимерных материалов имеет место высокая степень неоднородности физического состояния, то необходимо учесть возможное размытие ФП. Возможное размытие ФП учитывается тем, что в выражение (13) вводится правостороннее разложение Φ по степеням $\delta \xi_+$. Это означает, что величина производной $\frac{d\Phi}{dT}$ в области размытия ФП может быть хотя и малой, но конечной и отличной от 0. Введение внутреннего параметра ξ позволяет подобно /13,14/ в известном смысле обобщить классификацию ФП по П.Эренфесту. Тогда условия для ФП I и ФП II с учётом возможного размытия принимают следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \Phi'_T &= \Phi'_{T_+} - \Phi'_{T_-} \neq 0, & \Delta \Phi'_\xi &= \Phi'_{\xi_+} - \Phi'_{\xi_-} \neq 0, \\ \Delta \Phi^{(k)} &= \Phi^{(k)}_+ - \Phi^{(k)}_- = 0, \end{aligned} \right\} \text{ ФП I}$$

где $k \geq 2$;

$$\left. \begin{aligned} \Delta \Phi''_{TT} &= \Phi''_{T_+T_+} - \Phi''_{T_+T_-} \neq 0, & \Delta \Phi''_{T\xi} &= \Phi''_{T_+\xi_+} - \Phi''_{T_+\xi_-} \neq 0, \\ \Delta \Phi''_{\xi\xi} &= \Phi''_{\xi_+\xi_+} - \Phi''_{\xi_+\xi_-} \neq 0, & \Delta \Phi^{(k)} &= \Phi^{(k)}_+ - \Phi^{(k)}_- = 0, \end{aligned} \right\} \text{ ФП II}$$

где $k = I$ и $k \geq 3$. Условие устойчивости по отношению к двухсторонним возмущениям $\delta \xi$ имеет вид:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \phi} = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \right)_{T, \phi} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} \right)_{T, \phi} = - \frac{1}{\alpha \tau_{T, \phi}} < 0,$$

где $\dot{\xi} = \alpha A$ - феноменологический линейный закон, $\alpha > 0$

является феноменологическим коэффициентом. С изменением условий, при которых происходит ФП, аналогично /13,14/ точка ФП смещается, т.е. переход будет происходить не при $T = T_{пер.}$ и $\xi = \xi_{пер.}$, а при новых значениях $T_{пер.}$ и ξ^* . Если точка ФП смещается, то ФП происходит при $\delta T \neq 0$ и $\delta \xi \neq 0$. В этом случае должно выполняться условие непрерывности Φ . Тогда, используя выражения (12) и (13), получаем:

$$\begin{aligned} & (\varphi'_{T_+} - \varphi'_{T_-}) \delta T + (\varphi'_{\xi_+} - \varphi'_{\xi_-}) \delta \xi + \frac{1}{2} (\varphi''_{T_+, T_+} - \varphi''_{T_-, T_-}) (\delta T)^2 + \\ & + \frac{1}{2} (\varphi''_{\xi_+, \xi_+} - \varphi''_{\xi_-, \xi_-}) (\delta \xi)^2 + (\varphi''_{T_+, \xi_+} - \varphi''_{T_-, \xi_-}) \delta T \delta \xi + \dots = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

На кривой фазового равновесия $\xi = \xi(T)$, отбросив члены высших порядков и учитывая 2-ое выражение из (11), получаем:

$$\delta \xi = \frac{d\xi}{dT} \delta T = \frac{\xi}{T} \delta T = \frac{\alpha_6 - \alpha_{6,\xi}}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}\right)_{T,6}} \delta T. \quad (15)$$

Подстановка (15) в (14) и преобразования, аналогичные /13, 14/, дают следующие уравнения подобные по форме уравнению Клапейрона-Клаузиуса и уравнению П.Эренфеста соответственно:

$$1) \frac{\delta T}{\delta \xi} = - \frac{\Delta A}{\Delta S}, \quad (16)$$

где $\Delta A = A(T_+, \xi_+) - A(T_-, \xi_-)$

$\Delta S = S(T_+, \xi_+) - S(T_-, \xi_-)$

$$2) \frac{\delta T}{\delta \xi} = - \frac{\Delta \varphi''_{T\xi}}{\Delta \varphi''_{TT}} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,6}}{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T,6}}, \quad \Delta \varphi''_{\xi\xi} = \frac{(\Delta \varphi''_{T\xi})^2}{\Delta \varphi''_{TT}}, \quad (17)$$

где

$$-\Delta \varphi''_{T\xi} = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,6} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right) \Big|_{T_+, \xi_+} - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right) \Big|_{T_-, \xi_-},$$

$$-\Delta \varphi''_{TT} = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{6,\xi} = \Delta \left(\frac{C_{6,\xi}}{T}\right) = \frac{C_{6,\xi}}{T} \Big|_{T_+, \xi_+} - \frac{C_{6,\xi}}{T} \Big|_{T_-, \xi_-}$$

Использование линейного феноменологического закона приводит уравнение (17) к следующему виду

$$\Delta \varphi_{\xi\xi}^a = \frac{1}{\alpha} \Delta \left(\frac{1}{\tau_{T,\delta}} \right) = \frac{\delta T}{\delta \xi} \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,\delta} \quad (18),$$

где

$$\Delta \left(\frac{1}{\tau_{T,\delta}} \right) = \frac{1}{\tau_{T,\delta}} \Big|_{T,\xi+} - \frac{1}{\tau_{T,\delta}} \Big|_{T,\xi-}$$

Для ФП, близкого к случаю ФПІІ, правосторонними значениями величин $\frac{1}{\tau_{T,\delta}}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,\delta}$ можно пренебречь по сравнению с их левосторонними значениями, т.к. разность такого ФП весьма мало. Тогда, используя (15), получаем из (18) следующее выражение для $\tau_{T,\delta}$:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{1}{\tau_{T,\delta}} = \frac{\delta T}{\delta \xi} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,\delta} = \frac{\delta T}{\delta \xi} \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_{T,\delta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{T,\delta}$$

или

$$\tau_{T,\delta} = \frac{\delta \xi}{\alpha \delta T \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_{T,\delta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{T,\delta}} = \frac{\Psi}{\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_{T,\delta} (\alpha_\delta - \alpha_{\delta,\xi}) (\dot{T})^2} \quad (19).$$

где обычно $\dot{T} = \text{const}$, т.е. термомеханические кривые $\varepsilon - T$ для вязко-упругого полимера снижаются при постоянной скорости нагрева; $\Psi = A \xi$ - диссипативная функция, инвариантная при любых линейных преобразованиях обобщенных потсков и сил. В полученном выражении (19) для $\tau_{T,\delta}$ значения величин Ψ , $\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_{T,\delta}$, $(\alpha_\delta - \alpha_{\delta,\xi})$ являются левосторонними (по отношению к точке ФП) и, следовательно, предполагаются конечными и непрерывными. Величина $\alpha_\delta - \alpha_{\delta,\xi} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{T,\delta} \frac{\xi}{T}$ при условии непрерывности и конечности $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{T,\delta}$, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{T,\delta}$ имеет смысл изменения деформации в результате протекания ФП) может быть близкой к 0 в завершающей стадии ФП, близкого к ФПІІ, т.к. скорость изменения ξ степени полноты релаксации-

онного процесса в этом случае стремится к 0. Но тогда выражение (19) может давать возрастание времени релаксации $\tau_{T, \delta}$ степени завершенности ξ релаксационного процесса при ФП, близком к ФП II, что согласуется с выводом о возрастании времени релаксации вблизи точки ФП II, полученным в /15/.

Краткие выводы

1. Областью применимости уравнения (2) для температурного фактора приведения является область, содержащаяся между равновесными состояниями.
2. Пределом области применимости уравнения (2) для случая ФП, близкого к ФП II, является точка данного ФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уржумцев Ю.С. Прогностика деформативности и процессов разрушения полимерных материалов. - "Мех.полим.", 1972, 3, с. 498-514.
2. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М., "Химия", 1973, с. 27-33, 265.
3. Михайлов И.Г., Соловьев В.А. и Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М., "Наука", 1964, с. 448.
4. Молчанов Ю.М., Андриксон Г.А. Термодинамическое определение фактора приведения. I. Температурный фактор приведения. - "Мех.полим.", 1973, 6, с. 1001-1010.
5. Бартнев Г.М. Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения некристаллических полимеров. - В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л., 1972, с.86-87.
6. Феско Д., Чогл Н. Температурно-временная суперпозиция для терморологически сложных материалов. - В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. М., 1974, с.60.

7. Андриксон Г.А., Молчанов Ю.М. Термодинамическое определение фактора приведения. II. Температурный и напряженный факторы приведения при релаксации деформации. - Мех. полимеров, 1974, 5, с. 785-791.
8. О'Рейли Дж.М., Карац Ф.Е. Изучение переходов и релаксационных явлений в полимерах калориметрическим методом. - В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968, с. 64-84.
9. Gibbs J.H., Margio E. - J.Chem.Phys., 1958, v.28, p.373.
10. Ueberreiter K. - J.Chem.Phys., 1950, v.18, p.399.
11. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., "Мир", 1967, с. 50-53.
12. Пригожин И., Дерэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, "Наука", 1966, с. 70-74.
13. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Теория фазовых переходов Ландау и её применения. Рига, 1972, с. 25-34.
14. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972, с. 44-48, 67-68, 49-61.
15. Ландау Л.Д. Собрание трудов. Том 2, М., "Наука", 1969, с. 219.

В.Н.Кузовков

К НАРУШЕНИЮ "ЗАКОНА ДВОЙКИ" ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Настоящая работа является непосредственным продолжением работы / I / и посвящена исследованию роли упругих эффектов в определении характера сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП).

Известно, что для многих сегнетоэлектриков, испытывающих ФП второго рода, отношение наклонов обратных восприимчивостей вблизи точки ФП значительно отличается от значения, предсказываемого феноменологической теорией Гинзбурга-Девоншира. Это отношение равно 4,75 для ТГС / 2 /, 3,4 для ТГФБ / 3 /, ~ 6 для ТГСел / 4 / и не соответствует теоретическому "закону двойки". Расхождение с теоретическим значением обычно связывается с условиями измерения диэлектрической восприимчивости в сегнетофазе (поправка на адиабатичность). Однако учет этой поправки лишь незначительно улучшает выполнимость "закона двойки", что вынуждает искать иные, более фундаментальные причины наблюдаемого эффекта. Нельзя исключать принципиальную возможность нарушения "закона двойки" и для изотермической восприимчивости.

В рамках изложенной в / I / модели сегнетоэлектрического ФП для перехода второго рода, как показывают расчеты, отношение наклонов обратных восприимчивостей также близко двум. Следует учесть, что в / I / фактически рассматривались свойства механически зажатого кристалла, так как в энергетическом балансе зародышеобразования пренебрегалось вкладом упругой энергии. Появление этого вклада обусловлено тем, что минимальные значения упругой энергии полярных

и неполярных областей достигаются при различных параметрах элементарной ячейки кристалла, и это различие наглядно проявляется в эффекте стрикции при ФП. Считая неполярную решетку недеформированной и пренебрегая изменением упругих постоянных при изменении типа решетки, запишем неполные свободные энергии регулярных полярной и неполярной решеток на одну модельную ячейку в виде

$$g_p(T, u_i) = g_p(T) + \frac{v}{2} C_{ik}^0 (u_i - \Delta u_i)(u_k - \Delta u_k), \quad (1)$$

$$g_o(T, u_i) = g_o(T) + \frac{v}{2} C_{ik}^0 u_i u_k, \quad (2)$$

где u_i - тензор деформации, Δu_i характеризует структурное различие элементарных ячеек решеток, C_{ik}^0 - тензор упругих постоянных. Для фиксированного значения компонент u_i , согласно / I /, можем определить полную свободную энергию сегнетоэлектрического кристалла в нулевом поле на одну модельную ячейку

$$g(T, u_i) = g_o(T, u_i) + \kappa T \int_{-\infty}^{\theta^*} L(\theta^*) d\theta^*, \quad (3)$$

где

$$\theta^* = \frac{1}{\kappa T} (g_p(T, u_i) - g_o(T, u_i)) = \theta + \frac{v}{2\kappa T} C_{ik}^0 \Delta u_i (\Delta u_k - 2u_k), \quad (4)$$

$$\theta = \frac{1}{\kappa T} (g_p(T) - g_o(T)), \quad \frac{d\theta}{dT} = \frac{Q_0 v}{\kappa T^2}. \quad (5)$$

Для описания упругих характеристик кристалла установим связь между u_i и тензором напряжений σ_i :

$$\sigma_i = \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial u_i} g(T, u_k) \Big|_{u_k = \bar{u}_k} \quad (6)$$

После несложных преобразований получаем

$$\sigma_i = C_{ik}^0 (\bar{u}_k - \Delta u_k) L(\theta^*). \quad (7)$$

Для свободного кристалла ($\phi_i = 0$)

$$\theta^* = \theta + \mu(1 - 2L), \quad (8)$$

$$\mu = \frac{\nu}{2\kappa T} C_{ik}^0 \Delta u_i \Delta u_k. \quad (9)$$

Фактор $\mu > 0$ характеризует относительный вклад упругой энергии в энергетическом балансе зародышеобразования. Роль фактора μ можно понять, рассматривая расчетные кривые, приведенные на рис. 1, 2, 3. Графики $L(\theta)$, $S(\theta)$, $\chi_0(\theta)$ для $\mu \neq 0$ могут быть получены из аналогичных графиков с $\mu = 0$ ($\theta^* = \theta$) пелинейной деформацией кривых вдоль оси θ согласно формуле (8).

Найдем, как меняется отношение наклонов обратных восприимчивостей при изменении фактора μ . Согласно расчетам, обратные восприимчивости вблизи точки ФП могут быть аппроксимированы линейной по θ^* зависимостью, причем кривая $\chi_0(\theta^*)$ отечает диэлектрической восприимчивости для фиксированных значений u_i .

несложные вычисления показывает, что для свободного кристалла это отношение изменится на поправочный множитель

$$1 + 2\mu R_m, \quad (10)$$

где R_m - максимальное значение производной $R = \frac{dL}{d\theta}$ в точке ФП. Изменение поправочного множителя (10) с ростом μ иллюстрируется рис. 1. Выразим (10) через экспериментально измеримые величины. Определим параметры

$$\gamma_i = - \frac{\partial T_0}{\partial \phi_i} = - \frac{T}{Q_0} \Delta u_i \quad (11)$$

Легко показать, что аномальные добавки к теплоемкости ΔC , тензору линейного расширения $\Delta \alpha_i$ и тензору модулей упругости ΔS_{ik} связаны между собой соотношениями

$$\Delta C = Q_0 \frac{d\theta}{dT} R, \quad (12)$$

$$\Delta \alpha_i = \frac{d\bar{U}_i}{dT} = \frac{F_i}{T} \Delta C, \quad (13)$$

$$\Delta S_{ik} = \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial b_k} - S_{ik}^0 = \frac{F_i Y_k}{T} \Delta C. \quad (14)$$

Учитывая определения μ в (9), вместо (10) имеем

$$1 + C_{ik}^0 \Delta S_{ikm}, \quad (15)$$

где ΔS_{ikm} - скачок модулей упругости в точке ФП. Поскольку

$$C_{ik}^0 = (S^0)_{ik}^{-1}, \quad (16)$$

получим окончательное выражение для поправочного множителя

$$1 + (S^0)_{ik}^{-1} \Delta S_{ikm}. \quad (17)$$

Отсутствие экспериментальных данных по поведению модулей упругости в окрестности точки ФП не позволило вычислить (17). Некоторые оценки, однако, можно сделать, используя данные о сильно меняющейся в области перехода компоненте S_{33} . Согласно / 5 /, для сегнетоэлектрика ТГС величина

$$\delta = \frac{\Delta S_{33m}}{S_{33}} \approx 0,5 \quad \text{для ТГСБ} \quad \delta \approx 0,2, \quad \text{для}$$

ТГСд $\delta \approx 2$. Можно заметить, что возрастание величины δ коррелирует с изменением отношения наклонов обратных восприимчивостей.

Подведем некоторые итоги. Характер сегнетоэлектрических аномалий в рассматриваемом механизме ФП обусловлен балансом объемных энергий (фактор θ), поверхностной (фактор ξ) и упругой энергии. Для фиксированных деформаций упругая энергия не меняется сам, характер ФП определяется лишь величиной ξ . Отношение обратных восприимчивостей близко к двум и практически не меняется с изменением фактора ξ . При постоянных напряжениях упру-

гая энергия (фактор μ) сдвигает ФП в сторону ФП первого рода (изменение характера ФП показано на рис.3), причем этот сдвиг сопровождается изменением отношения наклонов обратных восприимчивостей, чье значение может значительно отличаться от значения "двойки", предсказываемого термодинамической теорией.

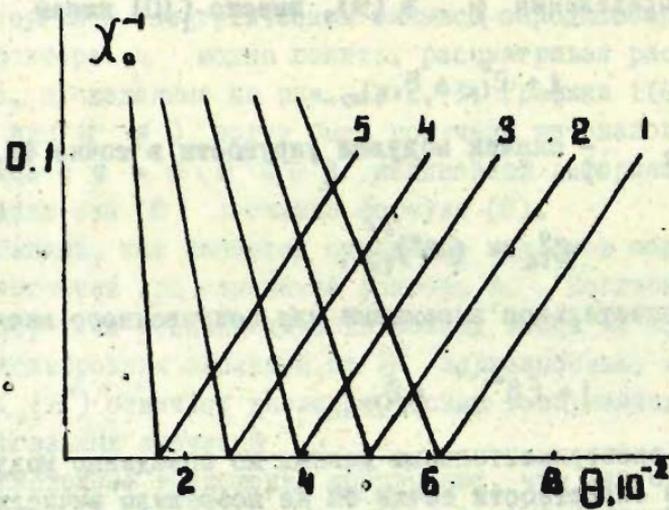


Рис.1. Зависимость обратной восприимчивости $\chi_0^{-1}(\theta)$ ($\xi = 0,73$). Значения $\mu \cdot 10^2$: 1 - 0; 2 - 2; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 8.

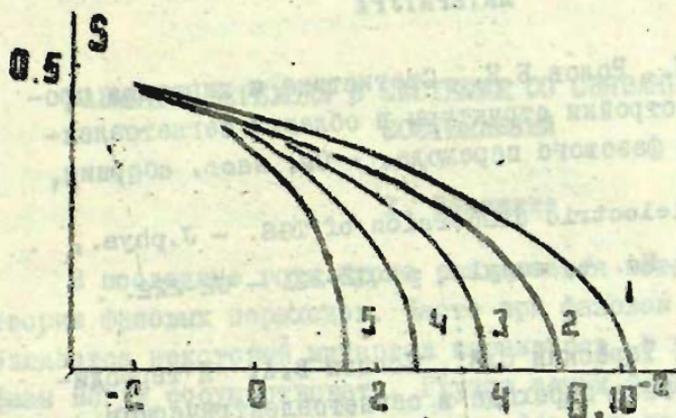


Рис. 2. Зависимость $S(\theta)$. Значения ξ и μ те же, что и на рис. 1.

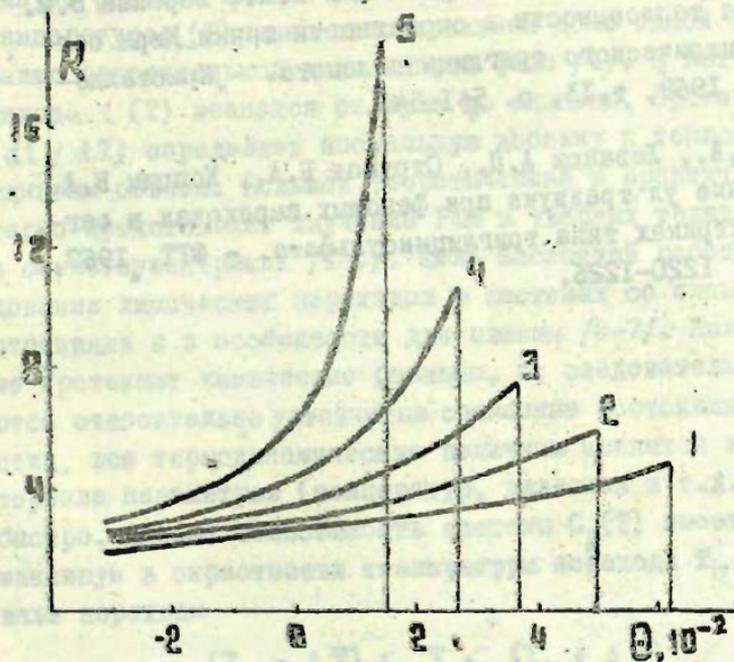


Рис. 3. Зависимость $R(\theta) = -\frac{dL}{d\theta}$. Значения ξ и μ те же, что и на рис. 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Статистика и кинетика процесса перестройки структуры в области сегнетоэлектрического фазового перехода. - См. наст. сборник, с.18-33.
2. Luther G. Dielectric dispersion of TGS. - J.phys., 1972, v.33, No. 4, suppl., p. G2-221 - G2-222.
3. Струков Б.А., Тараскин С.А., Копцик В.А. К термодинамике фазового перехода в сегнетоэлектрическом триглицинофторбериллате. - ЖЭТФ, 1966, т.51, с. 1037-1043.
4. Струков Б.А., Тараскин С.А., Копцик В.А., Варикаш В.М. Аномалия теплоемкости в окрестности точки Кюри сегнетоэлектрического триглицинселената. - Кристаллография, 1968, т.13, с. 541-542.
5. Минаева К.А., Леваник А.П., Струков Б.А., Копцик В.А. Поглощение ультразвука при фазовых переходах в сегнетоэлектриках типа триглицинсульфата. - ФТТ, 1967, т. 9, с. 1220-1226.

В.Эбелинг

РАЗМЫТЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ СО СВЯЗАННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

I. Введение

В последние годы бурно развивается новое направление теории фазовых переходов. Часто при фазовом переходе наблюдается некоторый интервал параметров, в котором обе фазы могут сосуществовать. Группа таких фазовых переходов получила общее название размытых фазовых переходов (РФП) /1-2/. Важную роль при теоретическом описании РФП играет так называемая функция включения $L(T)$, которая характеризует фазовый состав рассматриваемой системы при данной температуре: $L(T)$ равно относительной доле одной фазы, $1-L(T)$ равно относительной доле второй фазы /1/. В интервале перехода $L(T)$ меняется от нуля до единицы. Производная (dL/dT) определяет аномальную добавку к теплоемкости единицы объема. Большой теоретический и практический интерес представляет изучение РФП в твердых телах, например, в сегнетоэлектриках /1-3/. Цель настоящей работы - исследование химических переходов в системах со связанными состояниями и в особенности для плазмы /4-7/. Если в системе протекают химические реакции, и, следовательно образуются относительно устойчивые связанные состояния групп частиц, все термодинамические величины меняются в узком интервале параметров (температур, давлений и т.д.) довольно быстро. Дальше теплоемкость системы $C_p(T)$ имеет резкий максимум в окрестности температуры перехода T_0 . В интервале перехода

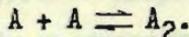
$$(T_0 - \Delta T) < T < (T_0 + \Delta T)$$

элементарные и связанные состояния существуют одновременно. Полуширина интервала ΔT , это значит размытые переходы

да, растет с температурой перехода T_0 . В отличие от истинных фазовых переходов система, в которой протекают химические переходы, не распадается на отдельные фазы.

2. Связанные состояния в газах

В качестве примера рассмотрим образование молекул в атомных газах, т.е. простую реакцию



Используем метод бинарной матрицы плотности

$$F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1', \vec{r}_2, \vec{r}_2', \beta)$$

и предположим, что диагональные элементы, которые зависят только от расстояния $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, можно представить в виде

$$F_2(r, \beta) = F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1', \vec{r}_2, \vec{r}_2', \beta) = \text{const} \sum_{\alpha} |\tilde{\psi}_{\alpha}|^2 e^{-\beta \tilde{E}_{\alpha}}, \quad (1)$$

где $\tilde{\psi}_{\alpha}$ и \tilde{E}_{α} можно интерпретировать как собственные функции и собственные значения некоторого эффективного гамильтониана относительного движения атомов. Матрица плотности F_2 разлагается на две части

$$\tilde{r}_2 = F_2^b + F_2^f, \quad (2)$$

которые соответствуют связанным и свободным состояниям системы /5/. Интерпретируя связанные состояния как самостоятельные новые частицы /5/, мы переходим к нормированной одночастичной матрице плотности

$$F_1^b = \text{const} F_2^b = \frac{\sum_n \omega_n |\tilde{\psi}_n|^2 \exp(-\beta \tilde{E}_n)}{\sum_n \omega_n \exp(-\beta \tilde{E}_n)}, \quad (3)$$

где сумма распространяется по дискретному спектру и ω_n представляет некоторый весовой множитель. В простейшем случае $\omega_n = 1$. Обозначая плотности свободных атомов и молекул через n_1^* и n_2^* , мы находим для свободной энергии

$$\begin{aligned}
 F = F_{id} + n_2^* \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 (\lambda \Phi_2(r)) \bar{F}_1^b(r, \beta, \lambda) + \\
 + \frac{1}{2} (n_1^*)^2 \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\lambda \Phi_2(r)) \bar{F}_2^f(r, \beta, \lambda), \quad (4)
 \end{aligned}$$

где $\lambda \Phi_2$ - потенциал взаимодействия, а константа взаимодействия λ меняется от 0 до 1. Уравнение (4) перепишем в следующем виде /5/

$$\begin{aligned}
 F(T, V, N_1^*, N_2^*) = -kTV \left\{ n_1^* - n_1^* \ln(n_1^* \Lambda_1^3) + n_2^* \right. \\
 \left. - n_2^* \ln(n_2^* \Lambda_2^3) \right\} - kTV n_2^* \ln \sum (T, n_1^*, n_2^*) + \delta F, \quad (5)
 \end{aligned}$$

где δF соответствует взаимодействию свободных частиц, которое в первом приближении выражается через второй виральный коэффициент

$$\delta F = -kTV \left\{ \frac{1}{2} (n_1^*)^2 B_2^*(T) + O(n_1^{*3}) \right\}, \quad (6)$$

$$\Lambda_i = h [2\pi m_i kT]^{-1/2}. \quad (7)$$

В первом приближении имеем

$$\ln \sum \approx -\frac{E_0}{kT}, \quad (8)$$

где E_0 - основное состояние двух частиц. Для внутренней энергии находим выражение

$$U = \frac{3}{2} N_1^* kT + \frac{3}{2} N_2^* kT + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[N_2^* \ln \sum - \frac{\delta F}{kT} \right]_{V, N_i^*}. \quad (9)$$

Число свободных атомов $N_1^* = V n_1^*$ и свободных молекул $N_2^* = V n_2^*$ находим из условия минимальности свободной энергии при постоянном значении всех атомов в целом (свободных и связанных)

$$N = N_1^* + 2 N_2^* = \text{const}. \quad (10)$$

Варьируя выражение с учетом условия

$$\delta N_1^* + 2\delta N_2^* = 0 \quad (II)$$

получаем закон действующих масс в виде

$$\frac{n_2^*}{(n_1^*)^2} = K_{\text{eff}}(T, n_1^*, n_2^*). \quad (I2)$$

Для численных расчетов чаще более удобно прямо искать минимум свободной энергии (5). Рассмотрим в качестве примера водородный газ, состоящий из атомов H и молекул H₂ для двух значений суммарной плотности свободных и связанных атомов

$$n = N/V = 0,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}; \quad 0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Как показывает рис. I, внутренняя энергия системы деленная на число всех атомов меняется в узком интервале температуры довольно быстро. Аналогично ведет себя и давление системы /6,7/. Это соответствует размытому переходу молекулярной системы в атомарную систему. Температура перехода зависит от суммарной плотности всех атомов n . Роль функции включения играет степень диссоциации

$$\eta(T) = \frac{N_1^*}{N} = \frac{n_1^*}{n_1} \quad (I3)$$

Эта функция характеризует относительную долю вещества, перешедшую в атомное состояние. Поведение степени диссоциации показывает рис. I. Очевидно процессы формирования и диссоциации связанных состояний в газах можно рассматривать как размытый переход /7/.

Отметим, что при очень больших плотностях, где среднее расстояние молекул сравнимо или меньше радиуса Бора $d \lesssim a_0$, связанные состояния больше не могут существовать. Молекулы распадаются сразу на электроны и ионы (ядра), т.е. система переходит в металлическое состояние. Этот переход от связанных к свободным состояниям тоже имеет размытый характер.

3. Связанные состояния в плазме

Рассмотрим плазму из ионов и электронов плотности $n_i = n_e$. Обобщение метода бинарной матрицы плотности дает в области, где существуют связанные состояния, следующее выражение для свободной энергии в приближении второго вириального коэффициента

$$F = -kTV \left\{ n_e^* + n_i^* + n_o^* - n_e^* \ln(n_e^* \Lambda_e^3) - n_i^* \ln(n_i^* \Lambda_i^3) - \right. \quad (14)$$

$$\left. - n_o^* \ln(n_o^* \Lambda_o^3 / \sum (\tau, \alpha^*)) + \frac{1}{12\pi} \alpha^{*3} f(\alpha \lambda) + \sum n_a^* n_b^* B_{ab}^f + \dots \right\},$$

$$\alpha^* = r_o^{-1} = [4\pi (n_e^* + n_i^*) e^2]^{1/2} \quad (15)$$

Здесь n_e^* , n_i^* и n_o^* описывают плотности свободных ионов, электронов и атомов, соответственно. Условие сохранения числа частиц в целом имеет вид

$$n_e^* + n_o^* = n_e, \quad n_i^* + n_o^* = n_i. \quad (16)$$

Эффективная статистическая сумма \sum и функции $f(x)$ и B_{ab}^f были заданы в других работах /5-7/. Число свободных атомов, электронов и ионов находим из условия минимальности свободной энергии при постоянном значении суммарной плотности $n_e = n_i$. Рис.2 показывает результаты численных расчетов для внутренней энергии водородной плазмы относительно малой плотности всех ионов (протонов).

При низких температурах система ведет себя как идеальный газ атомов. В области ионизации внутренняя энергия, деленная на число всех ионов меняется быстро в узком интервале температур, и степень ионизации

$$\alpha(T) = \frac{n_i^*}{n_i} = \frac{n_e^*}{n_e} \quad (17)$$

растет в том же интервале от нуля до единицы /6,8/. Одновременно давление системы быстро растет /6,9/.

Отметим, что при очень больших плотностях, где длина экранировки r_o меньше критического значения $r_o^c \approx a_0$.

(где α_0 - радиус Бора), положение качественно меняется. При $r_0 < r_0^c$ связанные состояния не могут существовать и плазма переходит в квазиметаллическое состояние /7/. В невырожденной области мы в этом случае получаем для свободной энергии в приближении второго вириального коэффициента

$$F = -kTV \left\{ n_e + n_i - n_e \ln(n_e \Lambda_e^3) - n_i \ln(n_i \Lambda_i^3) + \right. \\ \left. + \frac{1}{12\pi} \alpha^3 f(\alpha\lambda) + \sum n_\alpha n_\beta V_{\alpha\beta}^f + \dots \right\} \quad (18)$$

Интересно отметить, что в данной теории переход в металлическое состояние - как называемый переход Мотта - тоже является размытым переходом /7/. Размытый характер перехода Мотта связан с тем, что суммарный вклад свободных и связанных состояний в термодинамические функции является аналитической функцией температуры и плотности, хотя и отдельные части показывают скачки при критических значениях радиуса экранировки.

4. Обсуждение фазовой диаграммы

Для качественной характеристики размытых переходов от связанных к свободным состояниям можно использовать следующие кривые в $n_i - T$ - плоскости (n_i - плотность всех ионов):

$$\alpha(n_i, T) = 0,5 \quad (\text{переход атомарный газ - плазма})$$

$$\eta(n_i, T) = 0,5 \quad (\text{переход молекулы - атомы})$$

$$r_0(n_i, T) = \alpha_0 \quad (\text{переход плазма - металл})$$

$$d(n_i) = \alpha_0 \quad (\text{переход молекулы - металл})$$

В качестве простого примера рассмотрим водородную систему. Как показывает рис.3 кривые размытых переходов разделяют плоскость суммарной плоскости ионов n_i и температуры T на 4 области, которые соответствуют плазме, металлу, атомарной системе и молекулярной системе. Отметим, что в молекулярной области могут происходить еще фазовые пере-

ды первого рода (газ-жидкость-твердое тело). По данным аналитическим оценкам /5,7,8/ для водорода наверно нет фазовых переходов первого рода в плазменной области, но результаты Филинова и Нормана /4/, полученные методом Монте-Карло, указывают на возможность такого фазового перехода в области выше моттовской кривой $r_0 = \alpha_0$.

В качестве второго примера рассмотрим систему цезия. Очевидно здесь не существует область, где доминируют молекулы. Рис.4 показывает кривые размытых переходов в плазменное состояние ($\alpha = 0,5$) и в металлическое состояние ($r_0 = \alpha_0$). Отметим, что в невырожденной области $r_0 \approx r_D$ (где r_D - радиус экранировки Дебая) и в вырожденной области $r_0 \approx r_{TF}$ (где r_{TF} - радиус экранировки Томаса-Ферми). Показана и область (4), где наблюдается фазовый переход жидкость-пар. Кроме того, показана область гипотетического фазового перехода Нормана-Старостина /4/. Оценка области этого фазового перехода была получена вычислением области, где формула (14) нарушает условие механической устойчивости

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \geq 0. \quad (19)$$

Отметим, что здесь можно дифференцировать только после минимизации свободной энергии. Следует подчеркнуть, что неустойчивость выражения (14) для свободной энергии не является доказательством фазового перехода, потому что уравнение (14) в области (5) носит характер только первого приближения. Окончательный ответ на вопрос существования плазменного фазового перехода можно ожидать только от более точных экспериментальных измерений и от теоретических исследований методом Монте-Карло /4/ или нелинейными интегральными уравнениями /10/. Очевидно, теория размытых переходов менее чувствительно зависит от характера приближений.

В заключение автор выражает благодарность Б.Н.Родову, В.В.Юркевичу и Г.В.Норману за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972.
2. Ролов Б.Н. Физические свойства размытых фазовых переходов. Рига, 1974.
3. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Рига, 1974.
4. Норман Г.Э., Старостин А.Н. Термодинамика сильно неидеальной плазмы. - ТВТ, 1970, т.8, с. 413-438.
Норман Г.Э., Филинов В.С. О фазовых переходах в неидеальной плазме. - В кн.: Тезисы второй Международной конференции по теории плазмы. Киев, 1974, с.20.
- Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Термодинамика и корреляционные функции слабо неидеальных недебаевских кулоновских систем. - ТВТ, 1973, т.11, с.922-931.
Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Парные корреляционные функции в псевдопотенциальной модели неидеальной плазмы. - ТВТ, 1974, т.12, с.267-272.
5. Эбелинг В. Квантовая статистика ионизационного равновесия. - В кн.: Тезисы второй Международной конференции по теории плазмы. Киев, 1974, с.131.
Ebeling W. Equation of state and Saha equation of partially ionized plasmas. - Physica, 1968, v.38, p. 378-388.
Ebeling W. Coulomb interaction and ionization equilibrium in partially ionized Gases. - Physica, 1969, v.43, p.293-306.
Ebeling W. Statistical derivation of the mass-action law for interacting gases and plasmas. - Physica, 1974, v.73, p.573-584.
6. Ebeling W., Kelbg G., Sändig R. Zustandsgleichung und Ionisationsgleichgewicht des Wasserstoffplasmas. - Beitr. Plasmaphys., Berlin, 1970, v.10, p.507-525.

7. Ebeling W., Kraeft W.D., Kremp D. Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and in solids. - In.: Ergebnisse der Plasmaphysik und Gaselektronik. Bd.V, Berlin, 1975 (to be published).
8. Ebeling W. Quantum statistics of ionization and shielding effects in non-degenerate moderately doped semiconductors. - Phys.stat.sol.(b), 1971, v.46, p.243-255.
- Ebeling W., Sändig R. Theory of the ionization equilibrium in dense plasmas. - Ann.Phys., Leipzig, 1973, v.28, p.289-305.
9. Bartsch G.P., Ebeling W. Quantum statistical fugacity expansions for partially ionized plasmas in equilibrium. - Beitr.Plasmaphys., Berlin, 1971, v.11, p. 393-403.
10. Sändig R. Dissertation A, Rostock, 1974.

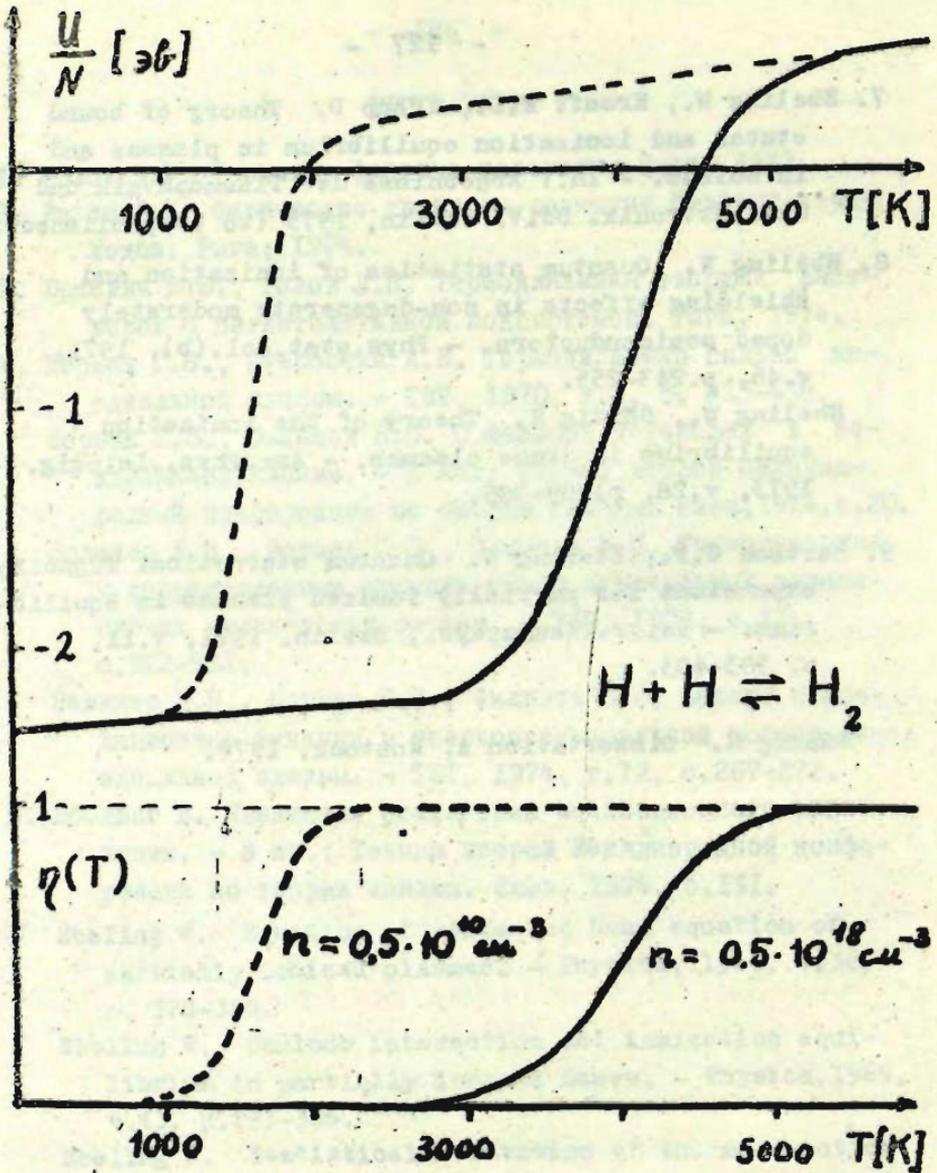


Рис. I. Внутренняя энергия, деленная на число всех атомов, и степень диссоциации для водородного газа.

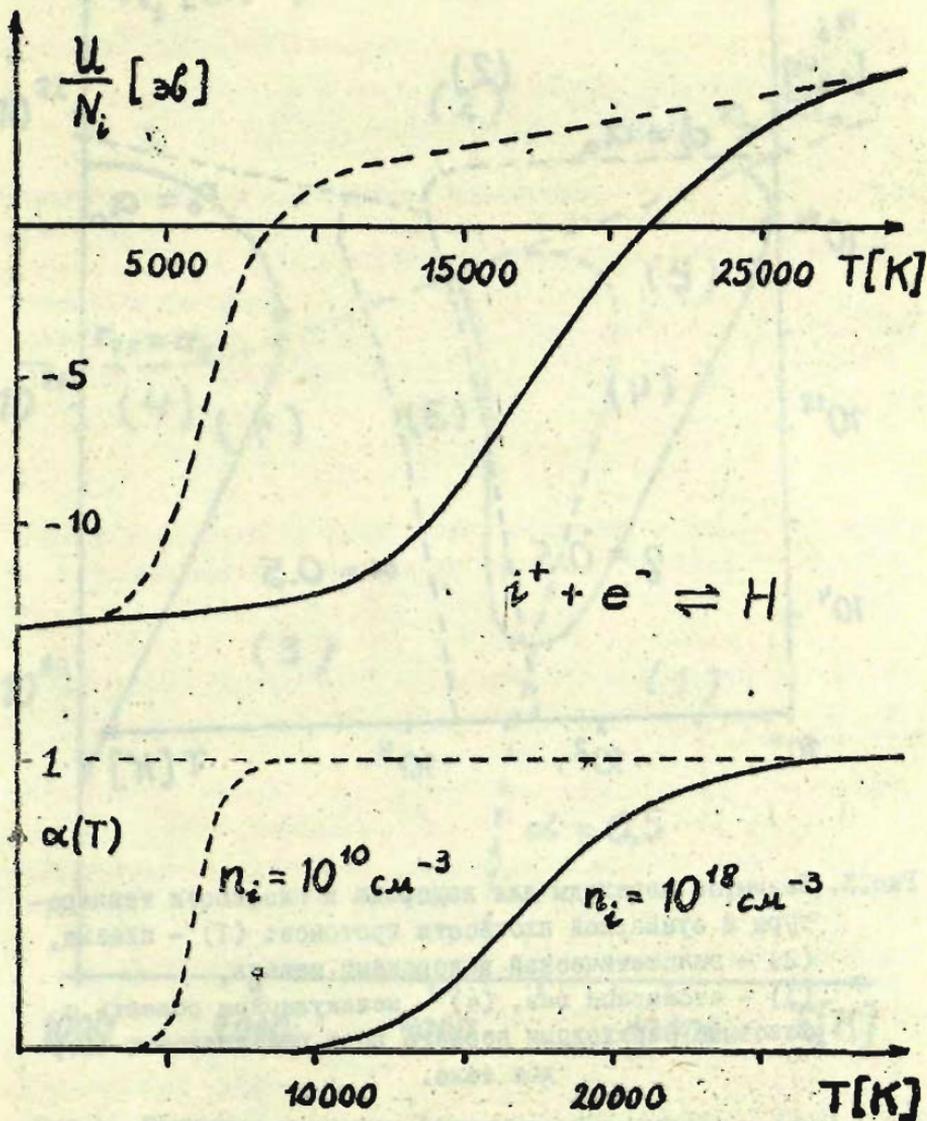


Рис.2. Внутренняя энергия, деленная на число всех ионов (протонов), и степень ионизации для водородной плазмы.

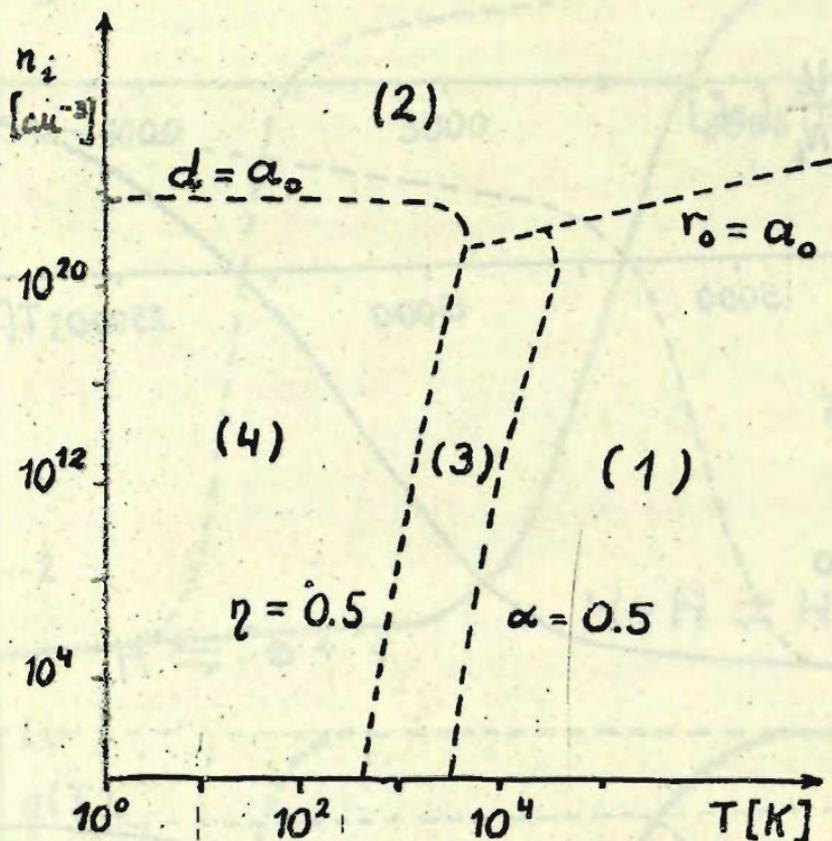


Рис.3. Размытые переходы для водорода в плоскости температуры и суммарной плотности протонов: (I) - плазма, (2) - гипотетический водородный металл, (3) - атомарный газ, (4) - молекулярная область с фазовыми переходами первого рода газ-жидкость-твердое тело.

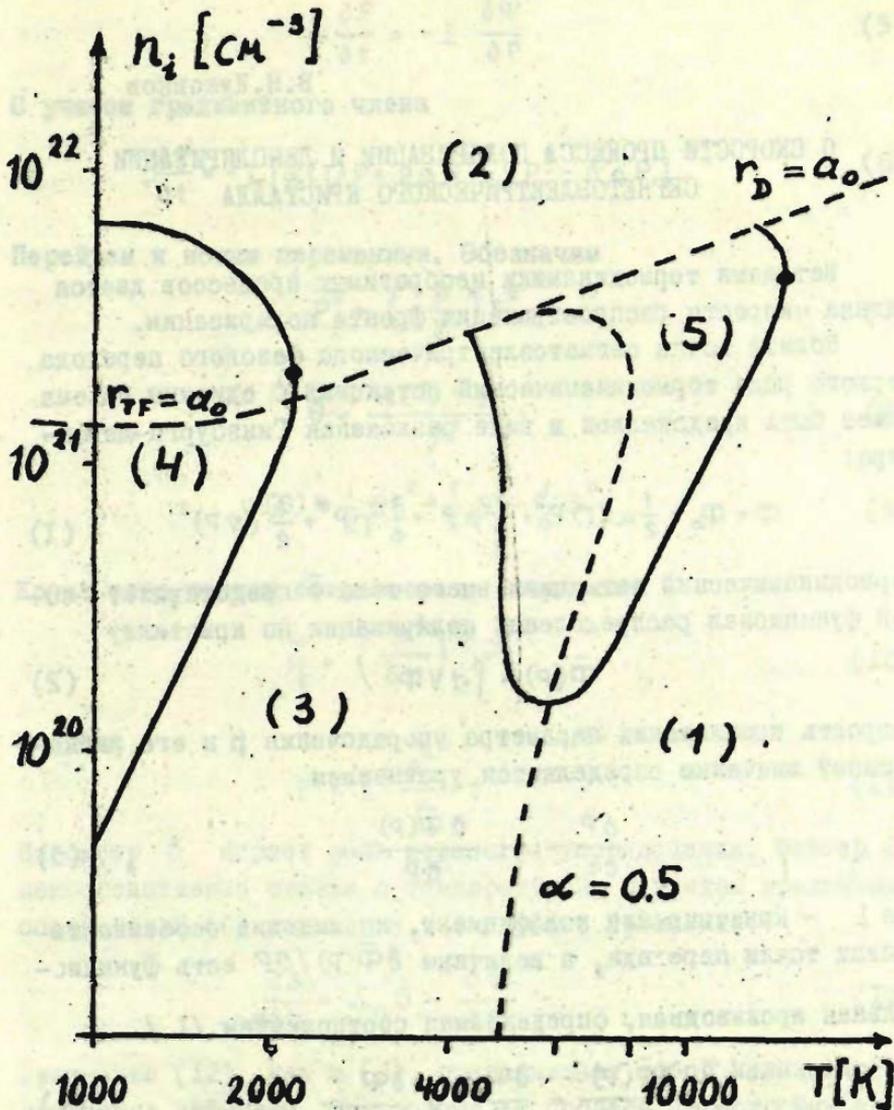


Рис.4. Размытые переходы (штрихованные линии) и фазовые переходы первого рода для цезия: (1) - плазма, (2) - металлическое состояние, (3) - атомарный газ, (4) - двухфазная область фазового перехода газ-жидкость, (5) - область гипотетического плазменного фазового перехода.

В.Н. Кузовков

О СКОРОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛЯРИЗАЦИИ И ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Методами термодинамики необратимых процессов дается оценка скорости распространения фронта поляризации.

Вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода термодинамический потенциал Φ единицы объема может быть представлен в виде разложения Гинзбурга-Девоншира:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha(T) P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{\delta}{2} (\nabla P)^2. \quad (1)$$

Термодинамический потенциал всего тела $\bar{\Phi}$ представляет собой функционал распределения поляризации по кристаллу

$$\bar{\Phi}(P) = \int dV \Phi. \quad (2)$$

Скорость приближения параметра упорядочения P к его равновесному значению определяется уравнением

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -L \frac{\delta \bar{\Phi}(P)}{\delta P}, \quad (3)$$

где L - кинетический коэффициент, не имеющий особенности вблизи точки перехода, а величина $\delta \bar{\Phi}(P) / \delta P$ есть функциональная производная, определяемая соотношением $/I /$.

$$\frac{\delta \bar{\Phi}(P)}{\delta P} = \frac{\partial \Phi}{\partial P} - \nabla \frac{\partial \Phi}{\partial (\nabla P)}. \quad (4)$$

В пренебрежении градиентным членом в (1) уравнение (3) с учетом (4) переходит в кинетическое уравнение Ландау-Халатникова [2], справедливое для пространственно однородного случая:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -L \frac{\partial \Phi}{\partial P} \quad (5)$$

С учетом градиентного члена

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -L [\alpha(T)P + 2\beta P^3 + \gamma P^5 - \delta \Delta P]. \quad (6)$$

Перейдем к новым переменным. Обозначим

$$P^2 = \left(-\frac{\beta}{\gamma}\right) S^2, \quad (7)$$

$$\Theta = \frac{\alpha(T) \cdot \gamma}{\beta^2}, \quad (8)$$

$$\Psi(S) = \frac{1}{2} \Theta S^2 - \frac{1}{2} S^4 + \frac{1}{6} S^6. \quad (9)$$

Кроме того, вводим безразмерные координаты

$$\vec{\eta} = \left(\frac{\beta^2}{\delta \gamma}\right)^{1/2} \vec{r} \quad (10)$$

и время

$$\tau = L \frac{\beta^2}{\gamma} \cdot t. \quad (11)$$

Параметр S играет роль параметра упорядочения, фактор Θ непосредственно связан с температурой. С учетом введенных обозначений (6) переходит в следующее уравнение:

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = \Delta_{\eta} S - \frac{\partial \Psi}{\partial S} \quad (12)$$

Уравнение (12), как и (6), представляет собой нелинейное уравнение диффузии. Оно описывает процесс перестройки кристаллической решетки.

Однородные ($\Delta_{\eta} S = 0$) стационарные ($\frac{\partial S}{\partial \tau} = 0$) решения (12) находятся из уравнения

$$\frac{\partial \Psi}{\partial S} = S(\Theta - 2S^2 + S^4) = 0. \quad (13)$$

Эти решения изображены на рис. I.

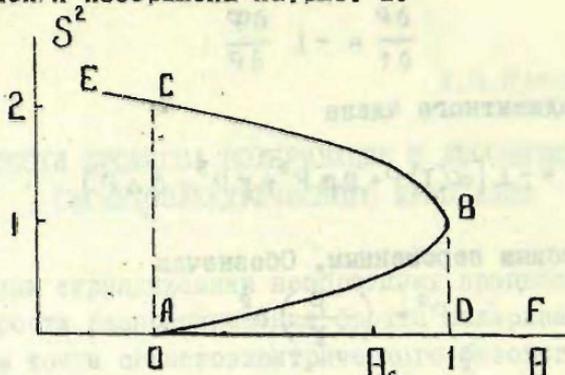


Рис. I. Однородные стационарные решения уравнения (12).

Ветвь ВСЕ, где

$$S^2 = S_0^2 = 1 + \sqrt{1 - \theta}, \quad (14)$$

устойчива в области температур $\theta < 1$. Ветвь ADF ($S = 0$) устойчива при $\theta > 0$. Ветвь AB ($S^2 = 1 - \sqrt{1 - \theta}$) существует при $\theta \in (0, 1)$ и неустойчива.

Значение $\theta_c = 3/4$ находится из условий

$$\psi(S) = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial S} = 0, \quad S^2 = S_0^2 \quad (15)$$

и соответствует точке фазового перехода T_c . Если интересоваться лишь однородными решениями уравнения (12), то фазовый переход, как процесс смены одного устойчивого решения на другое, может произойти лишь в точках потери устойчивости решений. (Ветвь ВСЕ соответствует точка В, ветви ADF - точка А). Тогда при повышении температуры параметр упорядочения S будет меняться по кривой ECBDF, а при понижении - по кривой FDACE. Температурный гистерезис такого процесса соответствует величине $\Delta \theta = 1$ ($\Delta T \sim 13^\circ\text{C}$ для BaTiO_3). Отметим, что переход с ветви ВСЕ на ветвь ADF при $\theta = \theta_c$ не возможен. Иными словами, однородная поляризация или деполаризация кристалла как целого в интервале $\theta \in (0, 1)$ не происходит. Зависимость $S^2(\theta)$ в области $\theta \in (0, 1)$ представляет собой типичную характеристику триг-

терной системы. Аналогичная зависимость может быть получена не только в рамках теории Гинзбурга-Девоншира, но и в модельных теориях фазовых переходов при расчете зависимостей параметров упорядочения от температуры на основе приближенных статистических методов.

Столь большой гистерезис ($\Delta \theta = 1$) в эксперименте никогда не наблюдается. Для BaTiO_3 $\Delta T \sim 2^\circ\text{C}$. Отсюда можно сделать естественный вывод, что поляризация или деполяризация всего объема кристалла начинается с поляризации или деполяризации небольших объемов кристалла. Отметим, что уравнение (6) не содержит членов, ответственных за флуктуации поляризации. Эти флуктуации обусловлены термическим движением атомов и формально могут быть описаны введением "сторонней случайной силы" в правой части уравнения (6).

Такой подход является общепринятым. Большую трудность, однако, составляет нахождение численной характеристики процесса разрастания или уничтожения этих флуктуационно возникших областей. В качестве такой характеристики выберем скорость фронта поляризации, распространяющейся вдоль одной из осей, и примеру, η_1 . Распределение параметра упорядочения S вдоль оси η_1 в момент времени τ дано на рис. 2.

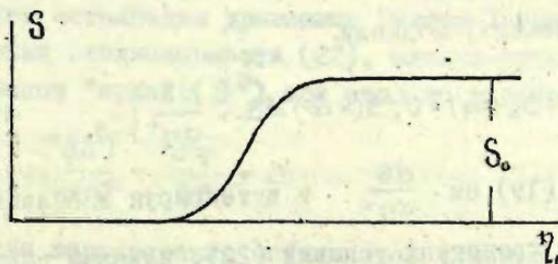


Рис. 2. Схематическое изображение фронта поляризации.

Такой фронт может распространяться в интервале температур $\theta \in (0, 1)$. Распределение $S(\eta_1)$ задается граничными условиями

$$\begin{aligned}
 S(-\infty) = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \eta_1} \Big|_{\eta_1 = -\infty} = 0, \\
 S(+\infty) = S_0, \quad \frac{\partial S}{\partial \eta_1} \Big|_{\eta_1 = \infty} = 0.
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Скорость фронта является однозначной функцией граничных условий и с учетом (14) температуры Θ . Распределение $S = S(\eta_1, \tau)$ находится из уравнения (12). Это распределение стационарно только в движущейся системе координат

$$\eta^* = \eta_1 - u\tau.
 \tag{17}$$

Величина u есть безразмерная скорость фронта. Значению $u > 0$ отвечает (см. рис.2) деполяризация кристалла, $u < 0$ - поляризация. Размерная скорость U определяется с учетом (10) и (11) соотношением

$$U = u \cdot l \left(\frac{\delta \beta^2}{\gamma} \right)^{1/2} = u l \left(\frac{4}{3} \delta \alpha (\tau_c) \right)^{1/2}.
 \tag{18}$$

В системе координат (17) уравнение (12) переходит в

$$\frac{d^2 S}{d\eta^{*2}} + u \frac{dS}{d\eta^*} - \frac{\partial \psi}{\partial S} = 0
 \tag{19}$$

с граничными условиями

$$S(-\infty) = 0, S(+\infty) = S_0, \quad \frac{dS}{d\eta^*} \Big|_{\eta^* = \pm\infty} = 0.
 \tag{20}$$

Умножая (19) на $\frac{dS}{d\eta^*}$ и интегрируя в области $\eta^* \in (-\infty, \infty)$

с учетом граничных условий (20), находим выражение для скорости u , которое можно использовать, если известно решение $S(\eta^*)$.

$$u \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dS}{d\eta^*} \right)^2 d\eta^* = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi}{\partial S} \frac{dS}{d\eta^*} d\eta^* = \psi(S_0).
 \tag{21}$$

Уравнение (19) не решается точно. Для нахождения приближенного решения можно использовать вариационные методы /3/. Прямой вариационный метод основан на условии стационарности интеграла

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\eta^* \mathcal{L} \quad (22)$$

где функция

$$\mathcal{L} = e^{u\eta^*} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dS}{d\eta^*} \right)^2 + \psi(s) \right] \quad (23)$$

Нетрудно убедиться, что уравнение Эйлера-Лагранжа, отвечающее функции (23), соответствует уравнению (19). Однако уравнения, которые получаются при приближенном нахождении функции $S(\eta^*)$ методом Рунца, очень сложны по структуре даже при простейшем выборе вида функции. Для решения данной задачи, поэтому, был применен вариационный принцип, в котором использовался локальный потенциал /3/. Функция в (22) выбиралась в виде

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left(\frac{dS}{d\eta^*} \right)^2 + \psi(s) - uS \frac{dS}{d\eta^*} \quad (24)$$

В методе локального потенциала уравнения Эйлера-Лагранжа находятся из условия стационарности (22), однако функции, обозначенные индексом "нуль" (S^0), при этом не варьируются:

$$\frac{d^2 S}{d\eta^{*2}} + u \frac{dS^0}{d\eta^*} - \frac{\partial \psi}{\partial S} = 0 \quad (25)$$

Функция S^0 после варьирования подчиняется условию

$$S = S^0 \quad (26)$$

При этом (25) с учетом (26) снова дает (19). Пробная функция $S(\eta^*)$ выбиралась в виде

$$S(\eta^*) = S_0 f(\eta^*), \quad f(\eta^*) = \begin{cases} 0, & \eta^* < 0, \\ \frac{\eta^*}{z}, & 0 \leq \eta^* \leq z, \\ 1, & \eta^* > z. \end{cases} \quad (27)$$

Здесь z - параметр варьирования. После подстановки (27) в (24), а затем в (22), условие

$$\frac{\partial I}{\partial z} = 0 \quad (28)$$

совместно с (26) дали уравнение

$$2F + \frac{1}{z^2} - \frac{11}{z} - G = 0, \quad (29)$$

$$G = \frac{2}{s_0^3} \int_0^{s_0} \psi(s) ds. \quad (30)$$

Подстановка же (27) в (21) дает

$$1 = zF, \quad (31)$$

$$F = \frac{\psi(s_0)}{s_0^2}, \quad (32)$$

откуда

$$u = \frac{F}{(G-F)^{1/2}}. \quad (33)$$

С учетом (14),

$$F = \frac{1}{6}(2\theta - s_0^2), \quad G - F = \frac{1}{210}(13s_0^2 - 10\theta). \quad (34)$$

Зависимость $u = u(\theta)$ представлена на рис. 3.

Прежде, чем дать интерпретацию поведения $u(\theta)$, найдем численную оценку масштабных множителей, стоящих в (18):

$$v = \alpha u, \quad \alpha = L \left(\frac{4}{3} \delta \alpha(T_c) \right). \quad (35)$$

Для нахождения коэффициентов L и δ используем данные о квазиупругой рассеянии нейтронов в неполярной фазе $\text{BaTiO}_3/4/$. При наложении электрического поля E уравнение (6) переходит в (36)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -L \left(\frac{\delta \Phi(P)}{\delta P} - E \right). \quad (36)$$

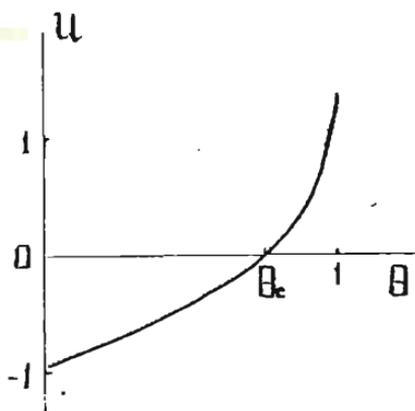


Рис.3. Зависимость $U(\theta)$.

Для электромагнитной волны

$$E = E(\omega, \vec{k}) \cdot e^{i\omega t - i\vec{k}\vec{r}} \quad (37)$$

решение (36) в неполярной фазе дает возможность определить дисперсию диэлектрической проницаемости релаксационного типа

$$\epsilon(\omega, \vec{k}) = \frac{4\pi}{\alpha(T) + \delta \vec{k}^2 + i \frac{\omega}{L}} \quad (38)$$

Диэлектрической проницаемости (38) соответствует сечение рассеяния медленных нейтронов /5/

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim \omega^{-1} \text{Im} \epsilon(\omega, \vec{k}) \quad (39)$$

Знак Im соответствует взятию мнимой части (38). Формула (39) может быть преобразована к виду ($\vec{k} = \text{const}$)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\text{const}}{\vec{k}^2 + A(T - T_0)} \cdot \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2}, \quad (40)$$

где

$$\gamma = L\delta(A(T - T_0) + \vec{k}^2), \quad (41)$$

$$A(T - T_0) = \alpha(T) \cdot \delta^{-1}. \quad (42)$$

Сечение (40) описывает квазиупругое рассеяние нейтронов. Согласно /4/, $A = 0,43 \cdot 10^{-2}$. A^{-1} /град, при $k = 0,08 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 137^\circ\text{C}$ $\delta^{-1} \sim 5 \cdot 10^{-11}$ сек. Из (42) следует, что

$$\delta = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial T} \alpha(T). \quad (43)$$

Используя значения $\frac{\partial}{\partial T} \alpha(T) = 0,74 \cdot 10^{-4} \cdot \text{град}^{-1}$ /6/, находим из (43) $\delta \sim 10^{-18} \text{ см}^2$, а из (41) $L \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$.

Откуда для ε в (35) получаем оценку $\varepsilon \sim 10^2 \text{ см/сек}$.

Как следует из рис. 3, скорость фронта поляризации обращается в нуль в точке фазового перехода. При $U > 0$ ($T > T_c$) флуктуационно возникшие неполярные области разрастаются в полярной среде и U определяет характерную скорость их распространения. Для неполярной же фазы величина $\Delta t = \frac{R}{U}$ характеризует время жизни флуктуационно возникающих полярных областей с размерами порядка R . Аналогичную интерпретацию можно дать и при $T < T_c$. Хотя метастабильные однородные распределения поляризации устойчивы относительно достаточно больших однородных флуктуаций поляризации (для ветви ВСЕ на рис.1 однородное распределение устойчиво, если в процессе флуктуаций параметр S не выходит за пределы участка ABC, а для ветви ADF - за пределы участка ABD), эти же состояния становятся неустойчивыми относительно пространственно неоднородных флуктуаций, связанных с появлением небольших поляризованных или деполаризованных участков. Поскольку такие флуктуации нельзя предотвратить, сегнетоэлектрический фазовый переход может происходить лишь в узкой окрестности температуры T_c , о чем свидетельствует порядок скорости, даваемый величиной ε .

Автор выражает благодарность В.Эбелингу за ознакомление с проблематикой теории необратимых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fick E. Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie. Leipzig, 1968, s. 391-394.
2. Ландау Л.Д., Халатников И.М. Об аномальном поглощении звука вблизи точек фазового перехода второго рода. - "Докл. АН СССР", 1954, т.96, с. 469-473.
3. Шехтер Р.С. Вариационный метод в инженерных расчетах. М., 1971.
4. Yamada Y., Shirane G., Linz A. Study of critical fluctuations in BaTiO_3 by neutron scattering. - Phys.Rev., 1969, v.177, p.848-857.
5. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Динамика кристалла вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода и диффузное рассеяние нейтронов. - "Учен. зап. ЛГУ им.П. Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.50-58.
6. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965.

Е.И.Герзанич, А.П.Бутурлакин, Д.В.Чепур, В.Э.Юркевич,
Б.Н.Ролов

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ И ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО
ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОПОЛУПРОВОД-
НИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

І. В в е д е н и е

Сегнетополупроводниковые кристаллы представляют большой теоретический и экспериментальный интерес, так как позволяют рассмотреть взаимодействия сегнетоэлектрической и полупроводниковой подсистем. Предполагаемая работа посвящена анализу физических характеристик сегнетополупроводниковых твердых растворов на примере $Sb_{1-x}Bi_xS_3$ в зависимости от величины гидростатического давления при различных значениях концентрации примеси x . Влияние концентрации примеси и гидростатического давления сводится не только к изменению физических свойств кристалла, но и к значительному изменению температуры фазового перехода /ФП/, что значительно расширяет границы применения сегнетополупроводниковых материалов. Знание теоретических закономерностей зависимости физических характеристик сегнетополупроводниковых твердых растворов от концентрации примеси и гидростатического давления может быть использовано для получения материалов с заранее заданными свойствами.

На основе полученных экспериментальных кривых поведения диэлектрической проницаемости $Sb_{1-x}Bi_xS_3$ / $0 < x < 0.08$ /, в данной работе проводится сравнение предложенной авторами термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой /I/ с экспериментом.

2. Методика эксперимента

Исследовались твердые растворы $Sb_{1-x}Bi_xS_3$, выращенные из газовой фазы по методу, который описан в работе [2]. Образцы вырезались из игольчатых монокристаллов с осью C_3 , направленной вдоль оси роста, и имели длину 4×8 мм. На торцы наносились электроды из серебра.

Измерение диэлектрической проницаемости производилось мостом RFT-1007 в поле 10 в/см на частоте 800 гц. При исследовании низкотемпературных аномалий ϵ измерения проводились мостом Б8-2 на частотах 200 + 400 гц. Спонтанная поляризация измерялась с помощью модифицированной схемы Сойера-Тауэра при наличии поля 2 кв/см на частоте 50 гц.

Для диэлектрических исследований при высоких давлениях использовалась малогабаритная камера с фиксированным гидростатическим давлением, конструкция которой представлена на рис. 1. Подобные конструкции уже описывались в литературе [3]. Принцип генерации давления в нашей камере состоит в следующем. Шток 1 под действием давления, создаваемого гидравлическим прессом, перемещается в корпусе 4 и давит на поршень 3, который, в свою очередь, сжимает жидкость в рабочем объеме камеры. С противоположной стороны вводится obturator, который уплотняется в корпусе с помощью системы уплотняющих колец 9 и зажимается гайкой 5. Давление фиксируется путем закручивания гайки 2. Затем камера, с уже зафиксированным давлением, извлекается из пресса и помещается в криостат.

Электровводы в камеру высокого давления осуществлялись через специальный obturator (см. рис. 1). Для укрепления проводов в obturatore использовалась эпоксидная смола ЭД-6, которая выдерживала давление до 11 катм и обеспечивала сопротивление изоляции $\geq 10^{12}$ ом. Непосредственно в obturatore закрепляется манганиновый манометр 8, термомпара 7 и исследуемый образец на кристаллодержателе 6.

В криостате камера охлаждалась парами азота и жух-

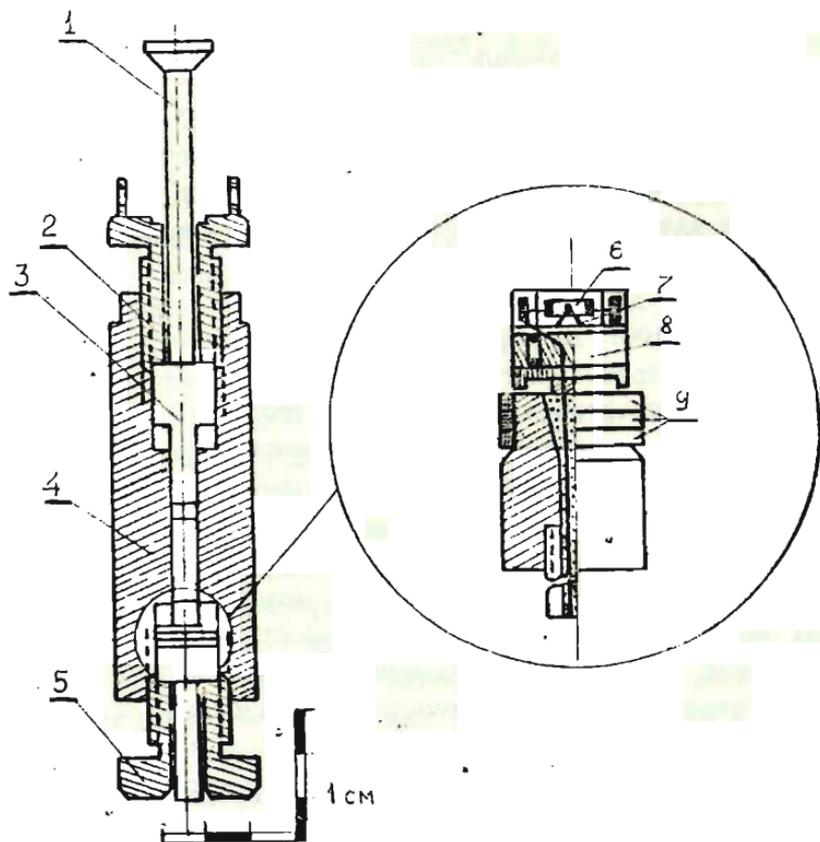


Рис. 1. Конструкция малогабаритной камеры с фиксированным гидростатическим давлением. Отдельно показан обтуратор.

- 1 - шток; 2 - верхняя гайка; 3 - поршень;
4 - корпус камеры; 5 - нижняя гайка; 6 - образец на кристаллодержателе; 7 - термометр;
8 - манганиновый манометр; 9 - уплотнения.

ная температура достигалась при определенном расстоянии камеры от поверхности жидкого азота. Массивный корпус позволял изменять температуру внутри камеры со скоростью $\pm 0,05$ °С/мин. Температура контролировалась дифференциальной медь-константановой термопарой, а давление определялось с помощью прокалиброванного при низких температурах манганинового манометра. Точность измерения температуры достигала $\pm 0,01$ °С, давления ± 40 атм. Средой, передающей давление, служила смесь пентана с обезвоженным трансформаторным маслом, обеспечивающая достаточную однородность давления при низких температурах. На отсутствие сдвиговых напряжений при сильном охлаждении передающей давление жидкости указывала повторяемость температурных зависимостей диэлектрических свойств при различных давлениях.

3. Экспериментальные результаты

Известно [4], что в твердых растворах на основе SbS_2 при замещении S на Se, J на Br, Sb на As происходит уменьшение температуры ФТ. Аналогичное явление происходит и при наложении на эти кристаллы гидростатического давления [5,6]. Кроме этого, наблюдается изменение вида фазовой p-T диаграммы и некоторых сегнетоэлектрических характеристик вблизи фазового перехода. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние замещения Sb на Bi в кристаллах $Sb_{1-x}Bi_xS_2$ на вид фазовой p-T диаграммы, а также диэлектрические свойства в области ФТ.

На основании диэлектрических измерений были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости при различных значениях гидростатического давления для сегнетополупроводниковых твердых растворов $Sb_{1-x}Bi_xS_2$. Для $x = 0; 0,02; 0,08$ эти зависимости представлены на рис.2. Из рис.2 видно, что с ростом давления как для чистого SbS_2 , так и для твердых растворов, кривые $\epsilon(T)$ сдвигаются в сторону более низких температур, что указывает

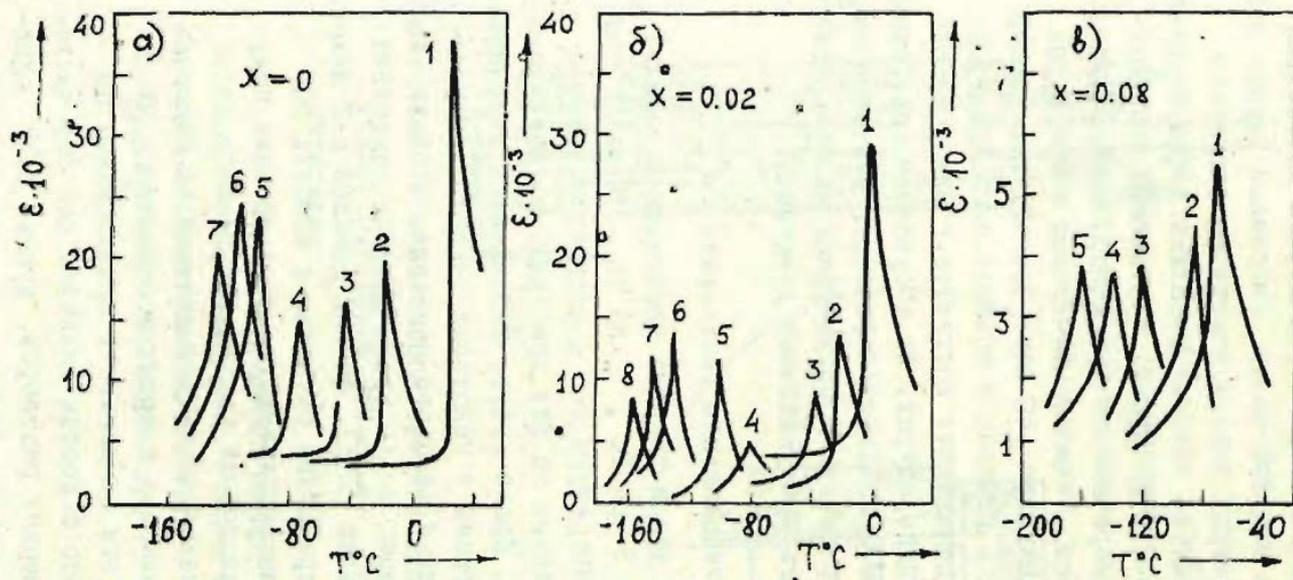


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для SbS_3 , $Sb_{0.98}Bi_{0.02}S_3$ и $Sb_{0.92}Bi_{0.08}S_3$ при различных значениях гидростатического давления P , атм:
 а/ 1 - 1, 2 - 1100, 3 - 1840, 4 - 2900, 6 - 4500, 7 - 5100,
 б/ 1 - 1, 2 - 300, 3 - 1080, 4 - 2040, 5 - 3100, 6 - 3900, 7 - 4500, 8 - 5200.
 в/ 1 - 1, 2 - 360, 3 - 1380, 4 - 1840, 5 - 3200.

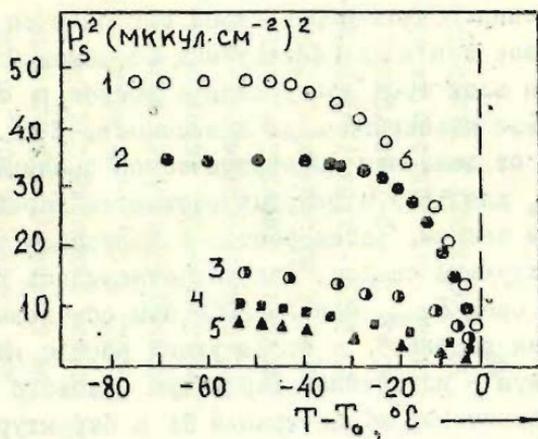


Рис. 3. Зависимость квадрата спонтанной поляризации от приведенной температуры для твердого раствора $\text{Sb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Sb}$ при фиксированных значениях гидростатического давления p , атм:
 1 - 1, 2 - 1080, 3 - 2040, 4 - 3100, 5 - 5200.

на уменьшение температуры сегнетоэлектрического ФП при увеличении давления. Закон Кюри-Вейсса выполняется в параэлектрической фазе для всех исследуемых составов. Следует отметить, что для всех трех кристаллов с ростом p наблюдаются аналогичные изменения вида зависимости $\epsilon(T)$. Видно, что зависимость от давления диэлектрической проницаемости в точке ФП $\epsilon_{\text{макс}}$ для SbS_3 и твердых растворов характеризуется начальным спадом, затем ростом с переходом через максимум и последующим спадом. Как уже отмечалось ранее [7], начальный спад $\epsilon_{\text{макс}}$ при $p < 2000$ атм обусловлен эффектом "зажатия доменов", а последующий рост с переходом через максимум - изменением характера фазового перехода. По мере увеличения концентрации Bi в структуре SbS_3 величина давления, при котором в зависимости $\epsilon_{\text{макс}}(p)$ наблюдается максимум, уменьшается.

Из теории сегнетоэлектричества известно, что для фазовых переходов II рода между квадратом спонтанной поляризации и температурой существует линейная связь. На рис.3 представлены изобары зависимости P_s^2 от приведенной температуры $T-T_0$ для $\text{Sb}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{S}_3$. Как следует из рисунка, при увеличении давления зависимость $P_s^2 = f(T-T_0)$ становится более пологой, а при $p = 5200$ атм - линейной. Такое же самое явление наблюдается и для исследованных кристаллов. Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что под действием всестороннего сжатия в твердых растворах $\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_3$ происходит изменение характера фазового перехода. При давлении $p = 5000$ атм и температуре $T_0 = -110^\circ\text{C}$ для SbS_3 , $p_0 = 4000$ атм, $T_0 = -124^\circ\text{C}$ для $\text{Sb}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{S}_3$ и $p_0 = 3800$ атм, $T_0 = -136^\circ\text{C}$ для $\text{Sb}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{S}_3$ фазовые переходы в этих кристаллах наиболее близки к критической точке Кюри. Координаты этих точек на p - T диаграмме обозначены а, в и с /см.рис.4/.

На основе результатов измерений ϵ и P_s в зависимости от температуры и гидростатического давления построе-

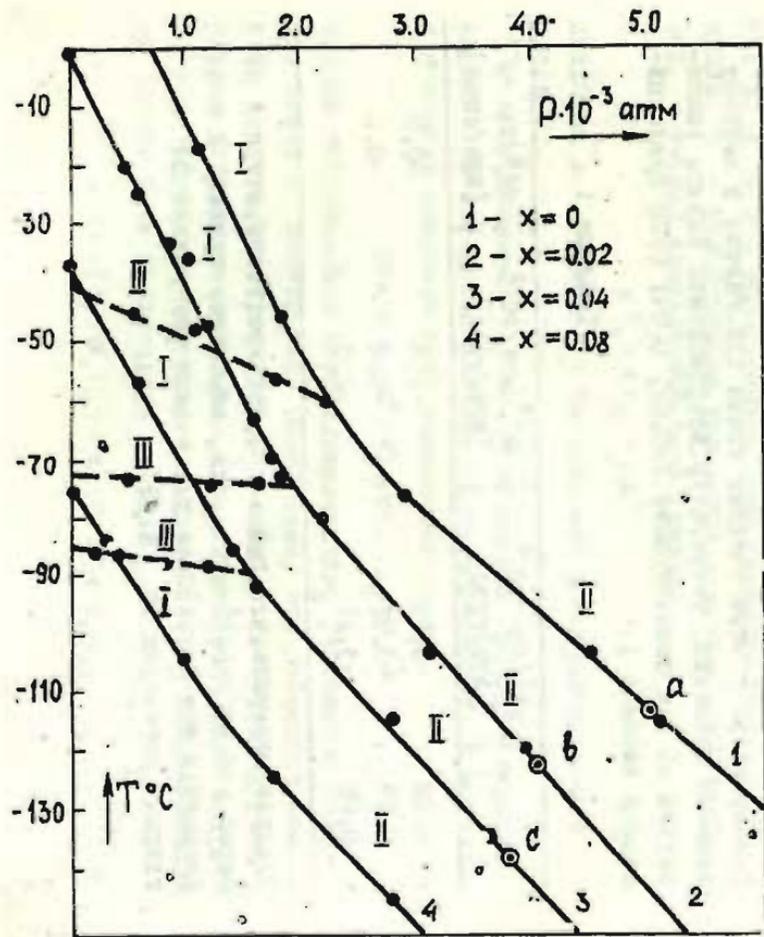


Рис. 4. Зависимость температуры фазового перехода в твердых растворах $\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_3$ от величины гидростатического давления при $x=0$; 0,02; 0,04; 0,08. Штриховой линией обозначены низкотемпературные фазовые переходы. Экспериментальная кривая I определяет ход кривой высокотемпературного ФП; III - низкотемпературного; II - p-T диаграмму после того, как оба перехода происходят в одной точке.

на фазовая р-Т диаграмма исследованных твердых растворов $Sb_{1-x}Bi_xS_3$, которая как уже упоминалось приведена на рис.4. Из диаграммы видно, что для $x = 0$ при атмосферном давлении сегнетоэлектрической ФП происходит при температуре $+26^{\circ}C$. Низкотемпературный переход при $-42^{\circ}C$. С увеличением давления оба перехода сдвигаются в область низких температур, причем коэффициент сдвига первого перехода $dT_0^I/dp = -3,9 \cdot 10^{-2}$ град/атм, второго $-dT_0^{II}/dp = -0,9 \cdot 10^{-2}$ град/атм. Таким образом, оба перехода под давлением сближаются. При температуре $-58^{\circ}C$ и давлении 2180 атм оба перехода сдвигаются в один и образуют тройную точку. При дальнейшем увеличении давления ФП смещается в область низких температур с коэффициентом $dT_0^I/dp = -1,7 \cdot 10^{-2}$ град/атм. При увеличении концентрации Bi в структуре SbS_3 температуры сегнетоэлектрического и низкотемпературного переходов смещаются вниз по оси температур. Одновременно с этим тройная точка сдвигается в сторону меньших давлений, температур. Коэффициенты сдвига температуры ФП для концентраций $x=0,02; 0,04; 0,08$ представлены в таблице I.

Таблица I

x	$dT_0^I/dp \cdot 10^{-2}$, [атм/град]	$dT_0^{II}/dp \cdot 10^{-2}$, [атм/град]	$dT_0^{III}/dp \cdot 10^{-2}$, [атм/град]
0,02	-3,70	-2,4	-0,5
0,04	-3,21	-2,2	-0,2
0,08	-3,11	-2,0	-

Следует отметить, что при $x = 0,08$ низкотемпературный переход уже не наблюдается, что, вероятно, связано с его размытием при дальнейшем увеличении содержания Bi в твердых растворах $Sb_{1-x}Bi_xS_3$.

4. Теоретические соотношения и сравнение с экспериментом

Рассмотрим теперь основные положения термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Термодинамический потенциал в этом случае можно построить аналогично сегнетоэлектрическим или сегнетоферромагнитным твердым растворам, когда коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят не только от температуры, но учитывают и другие степени свободы системы, т.е. зависят от концентрации примеси и величины гидростатического давления [8, 9].

Учитывая [10], термодинамический потенциал сегнетополупроводникового кристалла в окрестности ФП первого рода может быть представлен в виде

$$\Phi = \Phi_0' + A(T)P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \frac{1}{3}\gamma P^6 + n\Delta E_g, \quad /1/$$

где A , β и γ - коэффициенты термодинамического потенциала, n - концентрация квазинеравновесных носителей, ΔE_g - ширина запрещенной зоны, равная

$$\Delta E_g = \Delta E_{g0} + \alpha P^2. \quad /2/$$

Величина α определяет коэффициент электрон-фононной связи.

Соотношения /1/ и /2/ позволяют привести термодинамический потенциал сегнетополупроводникового кристалла к обычному классическому разложению Ландау

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \frac{1}{3}\gamma P^6, \quad /3/$$

причем коэффициенты термодинамического разложения зависят также от электронной подсистемы; что позволяет оценить влияние электронной подсистемы на сегнетоэлектрическую и сегнетоэлектрической на электронную. Более подробно эти вопросы рассмотрены в работах [1, 10]. Коэффициент α может быть представлен в виде

$$\alpha(T) = (A_0 + \alpha'_0 n'_0) + \alpha'_0(T - T'_0) + \alpha_0 n_0, \quad /4/$$

где первое слагаемое описывает поведение физических характеристик кристалла в точке ФП, а два последних - сдвиг температуры ФП под влиянием электронной подсистемы. Отсюда коэффициент α путем простых переобозначений приводится к виду

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha'_0 (T - T_0), \quad /5/$$

где T_0 - температура ФП сегнетополупроводникового кристалла, связанная с температурой сегнетоэлектрической подсистемы T'_0 следующим образом

$$T_0 = T'_0 - \frac{\alpha_0 n_0}{\alpha'_0}. \quad /6/$$

Для анализа влияния концентрации примеси и гидростатического давления на физические характеристики кристалла, как уже было указано выше, в разложении термодинамического потенциала /1/ необходимо учесть, что коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят от концентрации примеси и гидростатического давления. Остановимся более подробно на концентрационной зависимости коэффициента α . Так для постоянной Кюри-Вейсса, которая непосредственно связана с α'_0 , ограничиваясь квадратичным приближением по концентрации примеси x , имеем

$$\alpha'_0(x) = \alpha'_{01} (1 + k_1 x + k_2 x^2), \quad /7/$$

где $\alpha'_{01} = \frac{2\pi}{C_w^{01}}$ определяет коэффициент Кюри-Вейсса для чистой первой компоненты / $x=0$ /. Из предельного перехода в соотношении /7/ при $x \rightarrow 1$ легко получить концентрационную зависимость постоянной Кюри-Вейсса T_1 :

$$\frac{1}{C_w(x)} = \frac{1-x}{C_w^{01}} + \frac{x}{C_w^{02}} - \frac{x(1-x)}{C_w^{02}} k_2, \quad /8/$$

где C_w^{02} - постоянная Кюри-Вейсса для чистой второй компоненты / $x=1$ /. Следовательно, для описания постоянной Кюри-Вейсса необходим лишь один подгоночный параметр. Важно отметить, что в отдельных случаях можно пренебречь квадратичным членом и ограничиться линейным приближением, что

равносильно $\kappa_2 \equiv 0$ в выражении /8/. Кроме того, иногда коэффициенты κ_1 и κ_2 могут рассматриваться как подгоночные параметры без глубокого физического содержания. Это относится к случаю, когда нет экспериментального выхода на чистую вторую компоненту. В общем виде коэффициент α может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \alpha(T, x) &= \alpha_{01}(1 + u_1x + u_2x^2) + \alpha'_{01}(1 + \kappa_1x + \kappa_2x^2)(T - T_{01}) + \alpha_1x + \alpha_2x^2 = \\ &= \alpha_{01}(1 + u_1x + u_2x^2) + \frac{2\pi}{C_w(x)}(T - T_{01}) + \alpha_1x + \alpha_2x^2 = \\ &= \alpha_{01}(1 + u_1x + u_2x^2) + \frac{2\pi}{C_w(x)}[T - T_0(x)] = \\ &= \alpha_0(x) + \frac{2\pi}{C_w(x)}[T - T_0(x)], \end{aligned} \quad /9/$$

где $T_0/x/$ - температура чл сегнетополупроводникового твердого раствора. Путем предельного перехода $/x \rightarrow 1/$ температура ФП может быть приведена к виду

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w(x)}{C_w^2} \left[(T_{01} - T_{02})x - \frac{C_w^{\text{ор}}}{2\pi} x(1-x)\alpha_2 \right], \quad /10/$$

т.е. для описания поведения температуры ФП от концентрации примеси при квадратичном приложении так же необходимы лишь один подгоночный параметр [11]. Величины T_{01} и T_{02} определяют температуру ФП первой и второй компоненты соответственно.

В нашем случае для концентрационного описания сегнетополупроводникового твердого раствора $Sb_{1-x}Bi_xS_3$ при небольших концентрациях $/x \leq 0,08/$ получены следующие значения параметров u_1 и u_2 , характеризующих концентрационную зависимость $\alpha/T, x/$ в точке ФП, т.е. $\alpha_0/x/$: $u_1 = -4,6$, $u_2 = 959,08$. Графическая иллюстрация совпадения экспериментальных и теоретических результатов в точке ФП в отсутствии гидростатического давления приведена на рис.6 и рис.7 /см.случай $p=1/$. Необходимо подчеркнуть, что, в соответствии с этим случаем нет данных по чистой второй компонен-

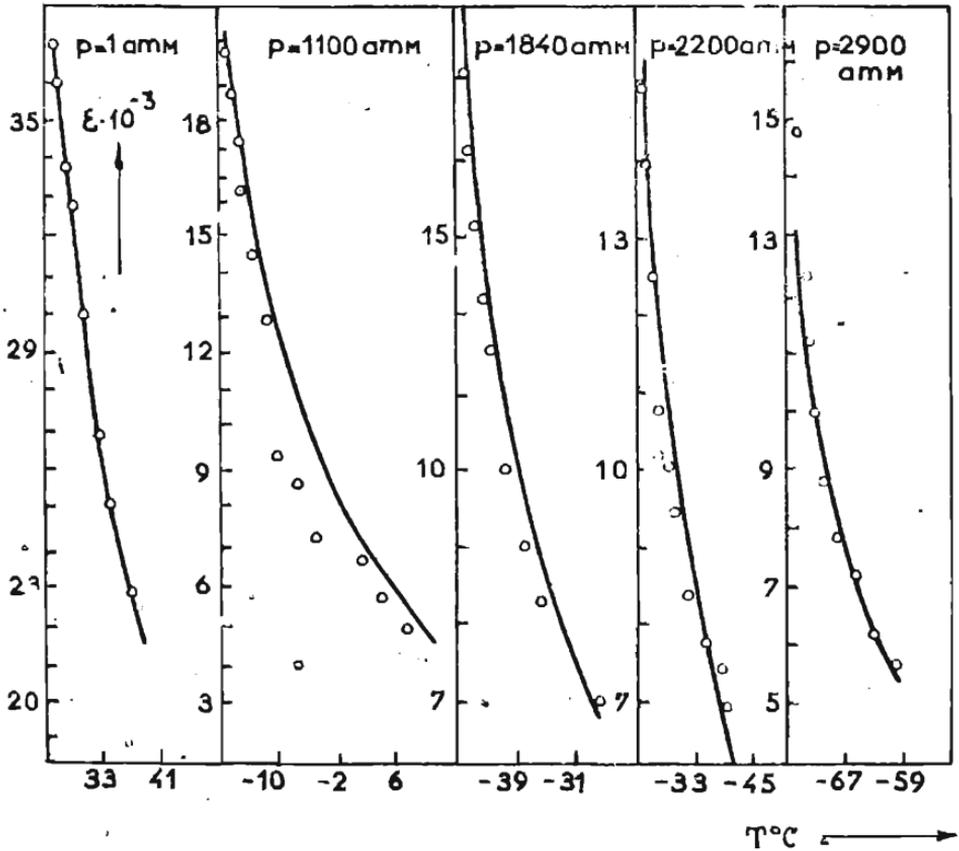


Рис.5. Поведение диэлектрической проницаемости в сегнетополупроводнике SbSI при различных значениях гидростатического давления. Здесь и далее, непрерывная кривая—теоретические данные, точки—экспериментальные результаты.

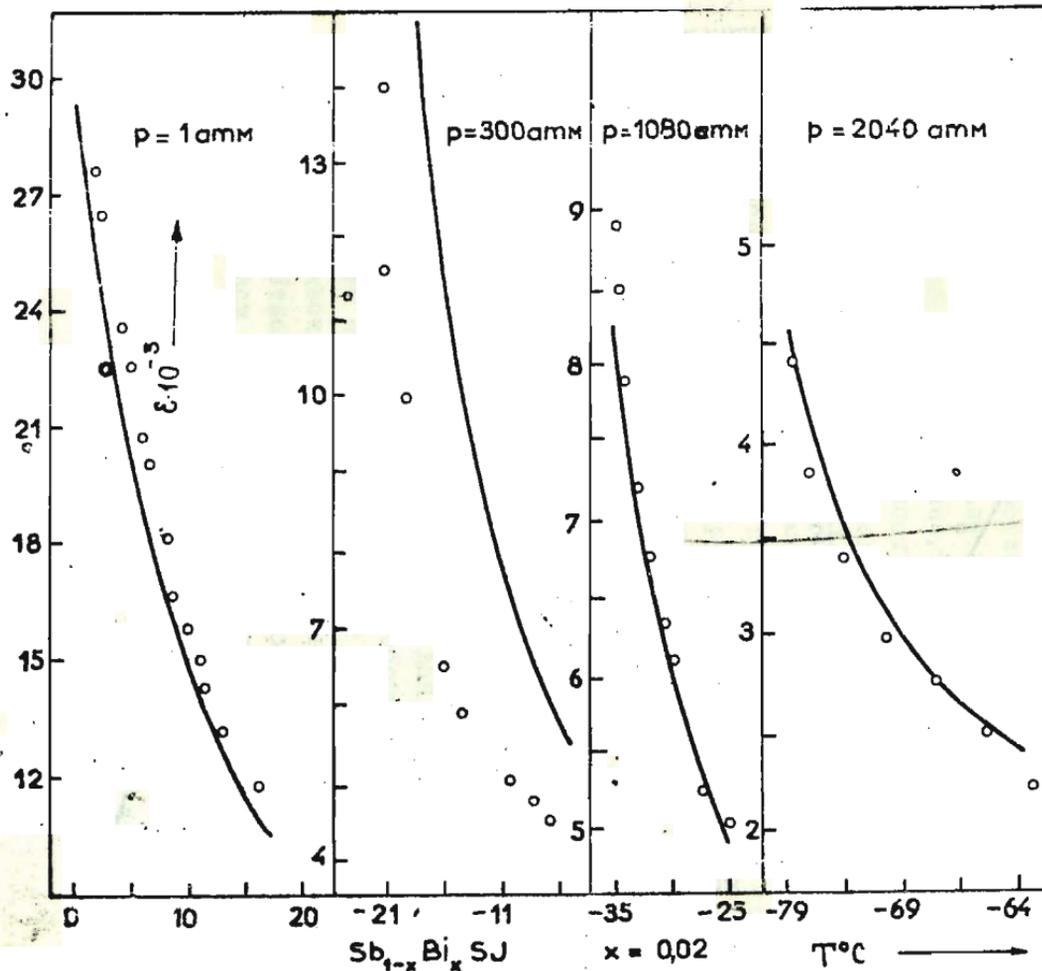


Рис.6. Поведение диэлектрической проницаемости ϵ сегнетополупроводникового твердого раствора $\text{Sb}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{Sb}$ от температуры при различных значениях гидростатического давления.

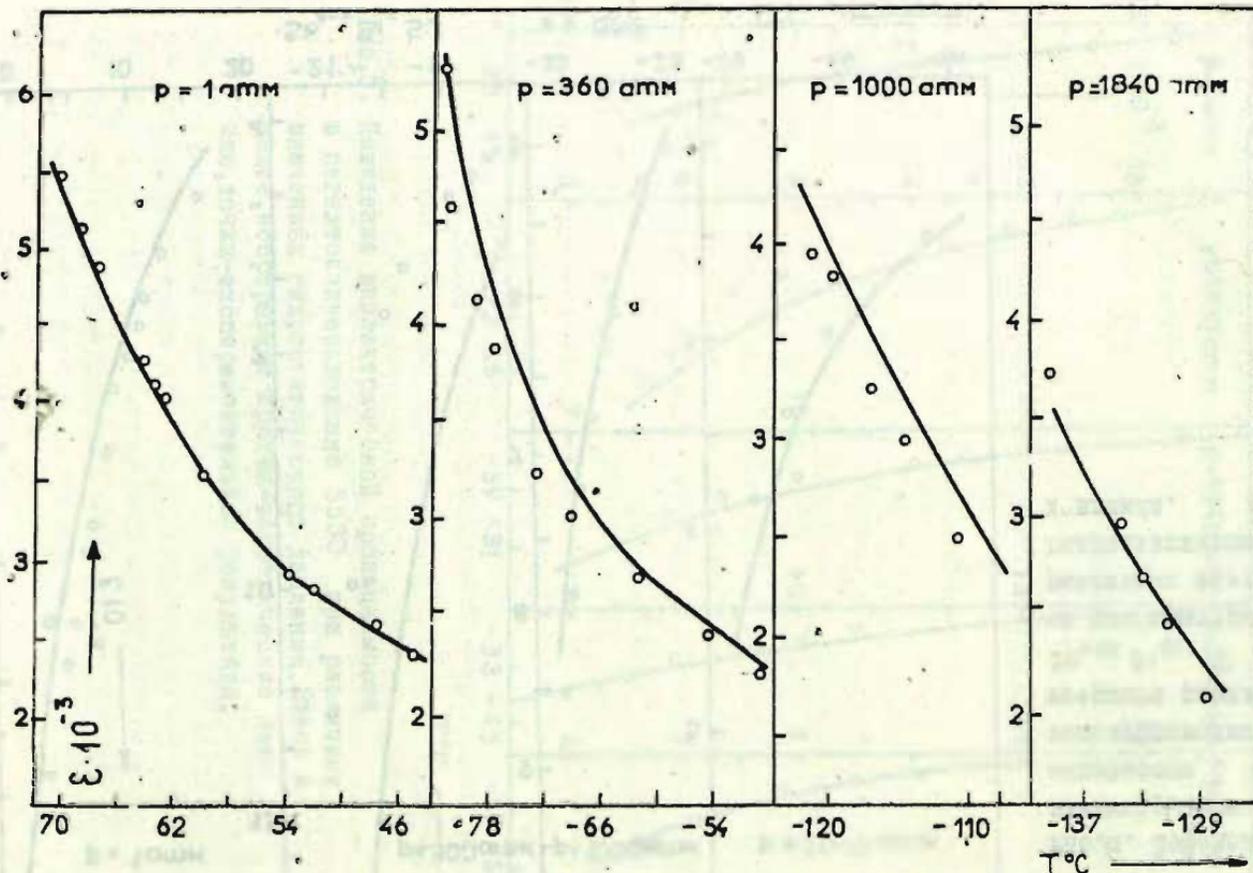


Рис. 7. Поведение диэлектрической проницаемости ϵ в сегнетополупроводниковом твердом растворе $\text{Sb}_{0,92} \text{Bi}_{0,08} \text{SJ}$ от температуры при различных значениях гидростатического давления.

те и, следовательно, параметры u_1 и u_2 являются лишь аппроксимационными величинами. Аналогичная ситуация имеет место и при рассматривании поведения постоянной Кюри-Вейсса, причем в анализируемом случае достаточна линейная аппроксимация коэффициента $\alpha'_0/x/ = \alpha'_{01}/1+k_1x/$, где $k_1 = 62.8345$. Графическая иллюстрация полученных результатов также приведена на рис. 5 и рис. 6 /см. случай $p=1/$. Зависимость температуры ФП сегнетополупроводникового твердого раствора от концентрации примеси представлена на рис. 8, откуда видно сравнительно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Небольшое расхождение в области малых значений концентрации примеси естественно, так как в аналитическое выражение для описания зависимости температуры ФП от концентрации примеси /10/ входит величина постоянной Кюри-Вейсса, которая определена, как было отмечено выше, лишь для малых значений концентрации примеси, а сама температура ФП сравнивается во всем интервале принимаемых значений x . Достаточно хорошее совпадение теоретической и экспериментальной кривых во всем интервале изменения концентрации примеси для температуры ФП достигается за счет параметров α_1 и α_2 /9/, где $\alpha_1 = 1.6433$ и $\alpha_2 = -1.5211$. В целом следует отметить, что для надежного и точного определения зависимости постоянной Кюри-Вейсса необходимы измерения диэлектрической проницаемости ϵ в далекой парафазе, т.е. в области температур, намного выше температуры ФП. Подобные исследования во всем интервале изменения x для сегнетоэлектрических твердых растворов проведены в работах [11, 12]. В настоящей работе полученные результаты позволяют оценить поведение физических характеристик сегнетополупроводниковых твердых растворов лишь для небольших значений концентраций примеси x . Для полного совпадения теоретической и экспериментальной кривых температуры ФП от концентрации примеси при малых значениях x параметры α_1 и α_2 высланы равными: $\alpha_1 = 0.01956$, $\alpha_2 = 0.7246$.

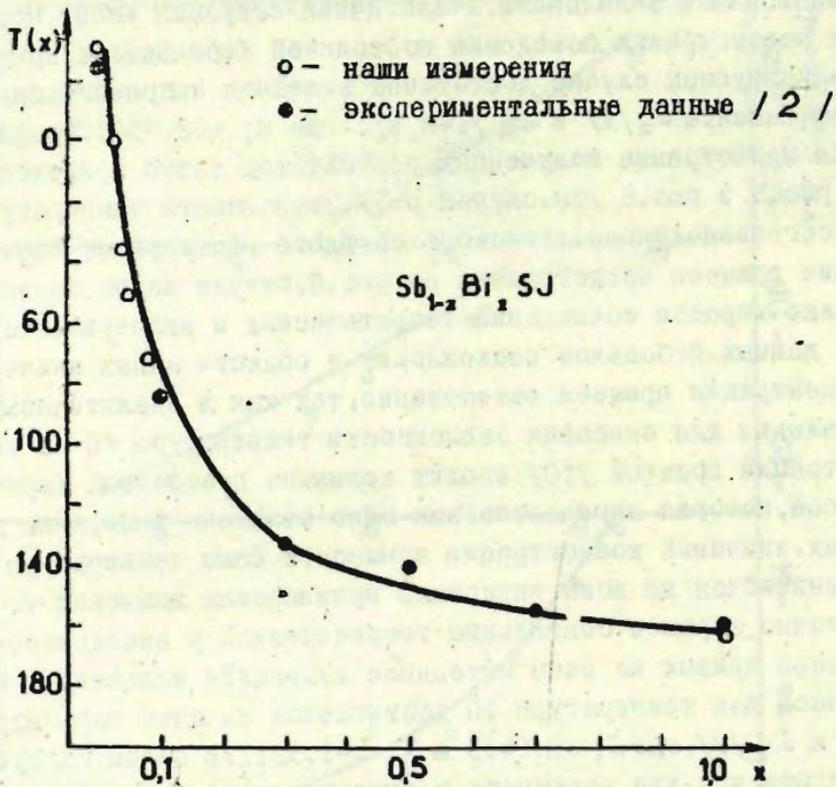


Рис. 8. Поведение температуры фазового перехода в сегнетополупроводниковом твердом растворе $Sb_{1-x}Bi_xSJ$ в зависимости от концентрации примеси.

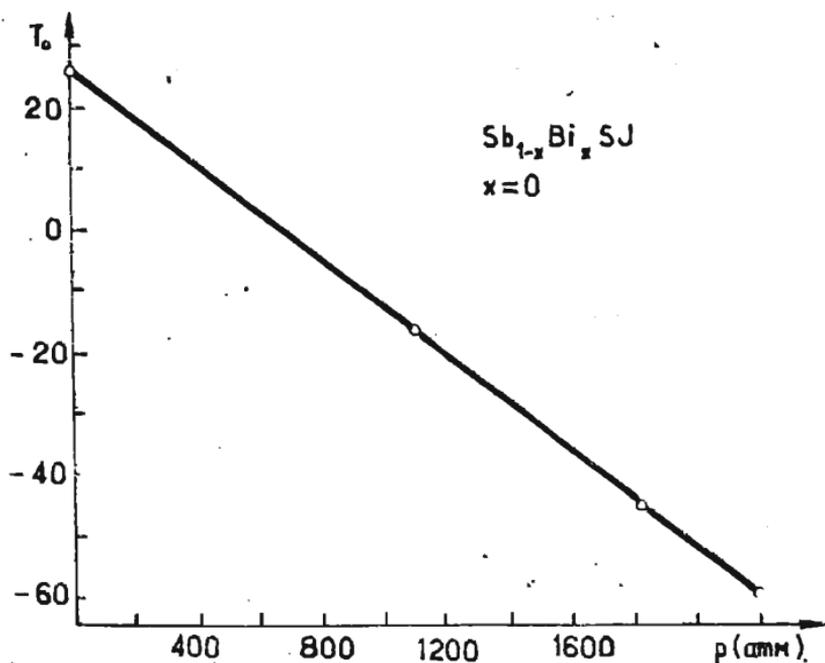


Рис. 9. Зависимость температуры фазового перехода в сегнето-полупроводниковом кристалле $SbSb$ в зависимости от величины гидростатического давления. Непрерывная кривая - теоретические данные, точки - экспериментальные данные.

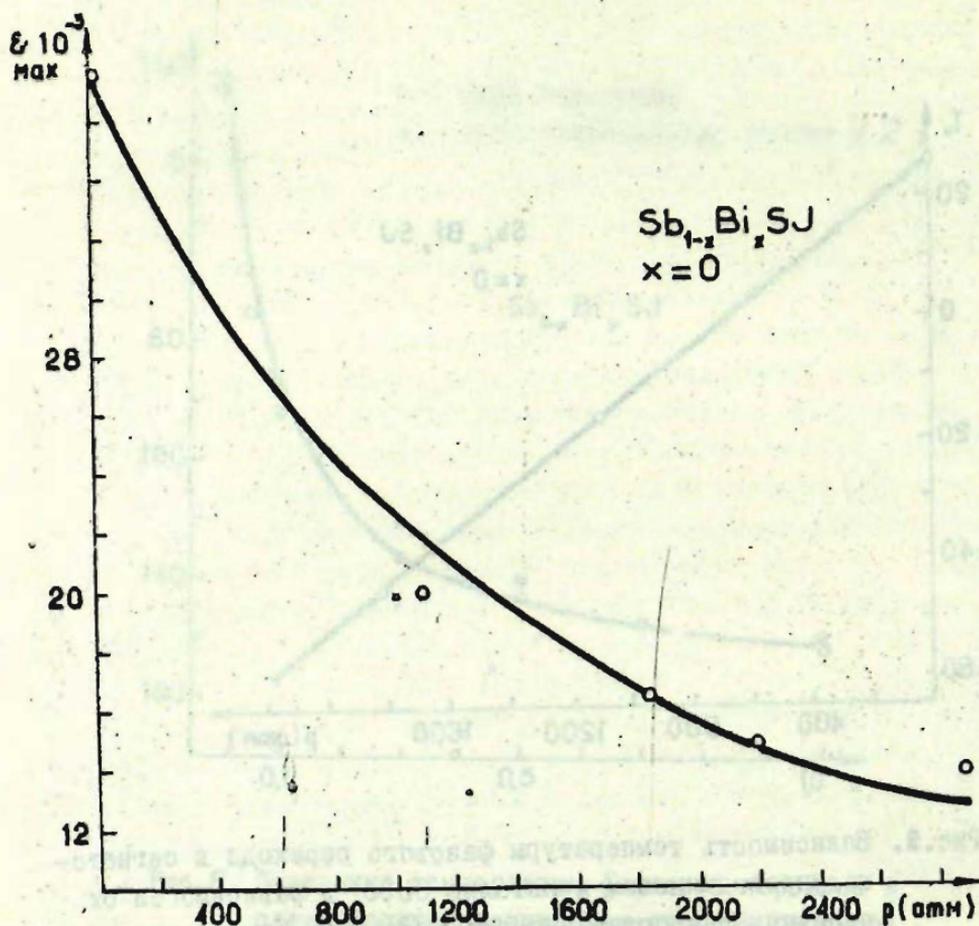


Рис.10. Зависимость максимального значения (значение диэлектрической проницаемости в точке фазового перехода) диэлектрической проницаемости от величины гидростатического давления для сегнетополупроводникового кристалла SbS_3 .

Аналогичным образом можно учесть также влияние гидростатического давления. Учитывая /9/, коэффициент термодинамического разложения можно представить в виде

$$\alpha(T, p) = \alpha_{01}(1 + u_3 p + u_4 p^2) + \alpha'_{01}(1 + k_3 p + k_4 p^2)(T - T_{01}) + \alpha_3 p + \alpha_4 p^2 / II /$$

причем в этом случае, к сожалению, нет предельного перехода, как это имело место при концентрационном рассмотрении, что значительно увеличивает число параметров. В нашем рассмотрении используются сравнительно небольшие значения гидростатического давления / $p = 2000$ атм/, что позволяет ограничиться в отдельных случаях линейным приближением / $u_4 \equiv 0$ и $k_4 \equiv 0$ /. Сравнение с экспериментальными данными на примере поведения диэлектрической проницаемости кристалла SbSI при давлениях в интервале от 1 атм до 2900 атм дало положительные результаты, проиллюстрированные на рис. 5, где $u_3 = 0.67 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 0.1257 \cdot 10^{-2}$, $\alpha_3 = 0.3935 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_4 = 0.4946 \cdot 10^{-9}$. На рис. 9 приведены зависимости температуры ФП $T_0^I(p)$ от величины гидростатического давления для SbSI, что также иллюстрирует хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

Для рассмотрения самого общего случая, когда анализируется влияние гидростатического давления на сегнетополупроводниковые твердые растворы, т.е. $p \neq 0$ и $x \neq 0$ одновременно, естественно, необходимо учитывать также дополнительные перекрестные члены, характеризующие взаимовлияние концентрации примеси и гидростатического давления. Следовательно, в общем случае имеем :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_0(p, x) = \alpha_{01}(1 + u_1 x + u_2 x^2 + u_3 p + u_4 p^2 + u_5 px + u_6 px^2), \\ \alpha'_0(p, x) = \alpha'_{01}(1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 p + k_4 p^2 + k_5 px + k_6 px^2) / I2 / \\ \Delta\alpha(p, x) = \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 px, \end{array} \right.$$

где $u_5 = 0.1592$, $u_6 = -1.68$, $k_5 = 0.1332$, $k_6 = -1.66$, $\alpha_5 = 0.37 \cdot 10^{-3}$. Графическая иллюстрация теоретических и экспериментальных результатов приведена на рис. 6, 7, 10, 11.

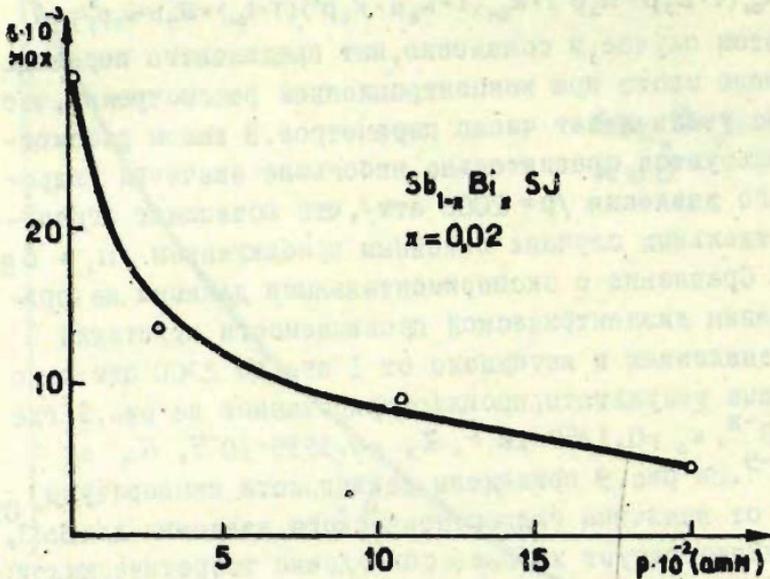


Рис. 11. Зависимость максимального значения (значение диэлектрической проницаемости в точке фазового перехода) диэлектрической проницаемости от величины гидростатического давления для селенитополупроводникового твердого раствора $\text{Sb}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{S}_3$.

Выше уже отмечалось, что в сегнетополупроводниковых твердых растворах наблюдается качественное изменение характера ФП под влиянием гидростатического давления. Дело в том, что в кристаллах $Sb_{1-x}Bi_xS_3$ достаточно близко по температурной оси наблюдаются две точки ФП, где высокотемпературный ФП согласно [13] является ФП первого рода /ФП I/ и низкотемпературный ФП имеет признаки [14] ФП второго рода /ФП II/. Под влиянием гидростатического давления скорость изменения температуры ФП II значительно меньше скорости изменения температуры ФП I /рис. 4/, что приводит к тому, что при некоторой температуре оба ФП сливаются. Это существенным образом отражается на поведении физических характеристик кристалла. Как было показано, величина диэлектрической проницаемости в точке ФП значительно увеличивается, что является практически признаком ФП II. Аналогичная картина проявляется также и на поведении кривых спонтанной поляризации. Анализируемый эффект можно рассматривать как экспериментальное подтверждение выраженной авторами гипотезы [15] о том, что реальный ФП в кристалле, как правило, несет сразу признаки как ФП I, так и ФП II и является практически их суперпозицией. Подобная же гипотеза высказывалась также американскими учеными [16]. На примере поведения физических характеристик сегнетополупроводниковых твердых растворов в зависимости от величины гидростатического давления очевидно взаимовлияние двух ФП различного рода. Так для чистого SbS_3 для давлений выше 2000 атм наблюдается влияние низкотемпературного ФП II. Аналогичная картина имеет место также для сегнетополупроводниковых твердых растворов $Sb_{1-x}Bi_xS_3$: для $Sb_{0,96}Bi_{0,04}S_3$ величина $p = 1600$ атм, для $Sb_{0,92}Bi_{0,08}S_3$ $p = 1200$ атм.

Следует отметить, что изменение закономерности температурной зависимости ФП сегнетополупроводникового твердого раствора от величины гидростатического давления после того, как совпадут оба ФП, т.е. высоко и низкотемператур-

ный, также может быть получен на основе предложенной авторами термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Как было показано выше /9/, сдвиг температуры высокотемпературного ФП определяется членом

$$\alpha'_{01}(p, x) [T - T_{01}] + \Delta \alpha_1(p, x), \quad /13/$$

откуда

$$T_0(p, x) = T_{01} - \frac{\Delta \alpha_1(p, x)}{\alpha'_{01}(p, x)} = T_{01} - S_1(x)p. \quad /14/$$

Аналогичным образом можно описать также сдвиг температуры низкотемпературного ФП

$$\alpha'_{0*}(p, x) [T - T_{01}^*] + \Delta \alpha_1^*(p, x) = 0, \quad /15/$$

откуда

$$T_0^*(p, x) = T_{01}^* - \frac{\Delta \alpha_1^*(p, x)}{\alpha'_{0*}(p, x)} = T_{01}^* - S_2(x)p. \quad /16/$$

В случае, когда оба ФП совпадут, дальнейшее условие на изменение температуры ФП легко получить из соотношений /13/ и /15/ :

$$\alpha'_{01}(p, x) [T - T_{01}] + \Delta \alpha_1(p, x) + \alpha'_{0*}(p, x) [T - T_{01}^*] + \Delta \alpha_1^*(p, x) = 0, \quad /17/$$

откуда

$$T_0(p, x) = \frac{T_{01} + T_{01}^*}{2} - \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta \alpha_1(p, x)}{\alpha'_{01}(p, x)} + \frac{\Delta \alpha_1^*(p, x)}{\alpha'_{0*}(p, x)} \right] = \\ = \frac{T_{01} + T_{01}^*}{2} - \frac{S_1(x) + S_2(x)}{2} p = \frac{T_{01} + T_{01}^*}{2} - S(x)p = T_{00} - S(x)p. \quad /18/$$

Из рис.4 легко рассчитать коэффициенты S , S_1 , S_2 , а также величину T_{00} , причем наблюдается весьма хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Например, для $Sb_{1-x}Bi_x$ 6J экспериментальные и теоретические значения даны в таблице П.

Таким образом, предложенная термодинамическая теория твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой дает достаточно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных для сегнетополупроводниковых твердых раст-

Таблица II

x	T ₀₀		S	
	теорет.	экспер.	теорет.	экспер.
0	-35.0	-34.5	-0.021	-0.022
0.04	-60.0	-59.0	-0.021	-0.020

воров и может быть использована для количественного описания физических свойств кристалла в области ФП.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. - Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1974, с. 18-92.
2. Чепур Д.В. Докторская диссертация. Львовский госуниверситет, 1970.
3. Ицкевич Е.О. Бомба высокого давления для работы при низких температурах. - ПТЭ, 1963, № 4, с. 148-151.
4. Nitsch R., Roetschi H. and Wild P. New Ferroelectrics V-VI-VII compounds of the SbS_3 type. - Appl. Phys. Lett., v. 4, 1964, p. 210-211.
5. Герзанич Е.И. Зависимость диэлектрических свойств твердых растворов $SbS_3_{1-x}Br_x$ от температуры и гидростатического давления. - "Неорг. мат.", 1970, т. 6, с. 1589-1592.
6. Герзанич О.І., Пополітов В. І., Фідкін В. М., Туряниця І. Д., Сливка В. Ю., Чепур Д. В. Залежність діелектричних властивостей твердих розчинів SbS_3Se_{1-x} від температури і гідростатичного тиску. - Сб. "Фізична електроніка", Львів, 1969, т. І, вып. І, с. 102-102.
7. Сыркин Л.Н., Поландов И.Н., Качалов И.П., Гамынин Е.В. О критической точке у сегнетоэлектрика SbS_3 . - ФТТ, 1972, т. 14, в. 2, с. 610-612.
8. Yurkevich V. E., Rolov B. N. Thermodynamic Correlations in Crystalline Ferroelectric Semiconductor Solid Solutions involving Consideration of Pressure. - Phys. Stat. Sol. (b), v. 56, 1973, p. 435-442.

9. Yurkevich V. E., Rolov B. N. Thermodynamic of ferroelectric Solid Solutions (I, II). - Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 52, p. 335-343, p. 683-691.
10. Фридкин В. М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике-полупроводнике. - Письма ЖЭТФ, 1966, т. 3, с. 252-255.
11. Юркевич В. Э., Ролов Б. Н. Влияние концентрации примеси на поведение постоянной Кюри-Вейсса и температуры фазового перехода в твердых растворах. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки", т. 206, Рига, с. 89-95.
12. Брок А. Я., Фрицберг В. Я., Такере Э. А., Олехнович Р. Я., Тункун Э. А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1974, т. 189, Рига, с. 5-47.
13. Фридкин В. М., Герзанич Е. И., Грошик И. И., Ляховицкая В. А. Край поглощения в сегнетоэлектриках-полупроводниках Sb_2S_3 , Bi_2V_6 , Sb_2V_6 . - Письма ЖЭТФ, т. 4, 1966, с. 201-203.
14. Пикка Т. А., Фридкин В. М. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках-полупроводниках типа $A_2B_2C_2O_{10}$. - ФТТ, 1968, т. 10, в. 11, с. 3378-3384.
15. Юркевич В. Э., Ролов Б. Н. Опознавание характера фазового перехода в твердых телах. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1970, т. 147, Рига, с. 57-91.
16. Бюргер М. Дж. Фазовые переходы. - Кристаллография, 1971, т. 16, в. 6, с. 1084-1091.

В.А.Ивин, Б.Н.Ролов

БИФУРКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ
ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С ПРОСТЫМИ РЕШЕТКАМИ (II)

В работах /1-4/ было начато изложение статистической теории фазовых переходов (ФП) в приближении самосогласованного поля (ПСП). Как известно, в рассматриваемом приближении физика кристалла описывается кинетическим уравнением Власова. При этом плотность равновесного распределения частиц в кристалле дается стационарными решениями этого уравнения, каждому из которых отвечает свое фазовое состояние. Эти решения наиболее важны, т.к. все другие (нестационарные) с течением времени к ним стремятся. Поэтому главной задачей является отыскание постоянных и периодических решений. Хотя только устойчивые решения отвечают практически реализуемым процессам, необходимо также уметь исследовать решения и в переходных процессах. Для анализа последних плодотворной является связь бифуркации (ветвления решений) нелинейного уравнения, описывающего физическую систему, с фазовыми переходами.

Кристалл, построенный из частиц одного сорта, в ПСП характеризуется одночастичной функцией распределения $\rho(\vec{r})$, которая находится из уравнения

$$\ln \lambda \nu \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\Theta} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = c, \quad (1)$$

где $\nu = V/N$ - удельный объем, $\Theta = kT$, $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ - парный центральный потенциал взаимодействия, а λ - нормировочная постоянная. Наиболее простым для (1) является пространственно однородное решение

$$\rho = \frac{1}{\nu}. \quad (2)$$

Пара $(\rho_0(\vec{r}), \Theta_0)$ называется точкой ветвления уравнения (1), если для любой малой окрестности температуры Θ_0 найдется такая $\Theta = \Theta_0 + \Delta \Theta$, которой отвечает по крайней

мере два решения уравнения (I). Поэтому в окрестности θ_0 решения уравнения (I) представимы в виде

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) e^{v_i(\vec{r})}, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (3)$$

Указанная пара есть точка ветвления, если единица является собственным значением производной Фреше нелинейного оператора, заданного уравнением (I). Это утверждение известно как принцип линеаризации Красносельского /5/. В случае ветвления около пространственно однородного решения (2) названный линейный оператор действует следующим образом:

$$(Bw)(\vec{r}) = -\frac{1}{\theta_0 v_0} \int \varphi(|\vec{r}-\vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3\vec{r}'.$$

Согласно /2/ его собственные значения есть числа

$$\begin{aligned} \gamma_k = -\frac{\varphi_k}{\theta_0 v_0}, \quad \varphi_k = \int \varphi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{-i\vec{X} \vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} d^3\vec{r}', \\ k = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (4)$$

и им отвечают следующие собственные функции

$$h_{k,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{X} \vec{q}_n \vec{r}}, \quad n = 1, 2, \dots, \alpha_k, \quad (5)$$

где с помощью индекса n пронумерованы все тройки целых чисел $\vec{q} = (q_1, q_2, q_3)$, для которых $q^2 = k$, и их количество равно α_k .

Поскольку для точки ветвления уравнения (I) решение $\rho_0(\vec{r})$ уже фиксировано, необходимо найти температуру θ_0 , в окрестности которой (2) будет разветвляться. Для этого необходимо потребовать, чтобы

$$\gamma_{k_0} = 1, \quad -\frac{\varphi_{k_0}}{\theta_0 v_0} = 1, \quad (6)$$

откуда следует определить k_0 и θ_0 . Из (6) видно, что температура ветвления или ФП определяется плотностью вещества и интегральной характеристикой сил взаимодействия между его частицами. Таким образом, необходимо найти такие пары θ_0 и k_0 , чтобы θ_0 принадлежала области температур существования твердой фазы, поскольку для описания именно

таких состояний пригодно ПСП /1/. Очевидно, при высоких температурах, когда имеем некристаллическое состояние, или при низких температурах, когда существенны квантовые эффекты, ПСП не пригодно и найденные Θ_0 , попадающие в эти области, не следует рассматривать. Возможно, однако, что они учитывают некоторые эффекты в искаженном виде, поскольку уравнение ПСП с соответствующими изменениями можно распространить на другие агрегатные состояния /6/. Если в области температур кристаллического состояния имеется несколько температур бифуркации, то они отвечают соответствующему количеству фазовых состояний и фазовых (полиморфных) переходов между ними. Поскольку уравнение (6) трансцендентно и его можно решить только численно, удобно рассмотреть несколько случаев для k_0 , считая, что для конкретных потенциалов взаимодействия соответствующие Θ_0 отвечают кристаллическому состоянию. Так в /3/ был исследован ФП с $k_0=0$, оказавшийся критическим. Ниже изучим еще несколько случаев для k_0 .

Очевидно, при рассмотрении конкретных ФП следует прежде всего решить уравнение (6), найти подходящую температуру ФП, а затем построить и проанализировать соответствующее ветвление решений.

§1. Шестимерное ветвление около пространственно однородного решения

При $k_0=1$ для q возможны лишь следующие случаи: $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$, $(-1,0,0)$, $(0,-1,0)$, $(0,0,-1)$, откуда $\alpha_i = 6$ и имеем шестимерное ветвление. Из условия (6) находится такое Θ_0 , что $\tau_i = 1$. В данном случае функции $v_i(\vec{r})$ в (3) записываются следующим образом /1/:

$$v(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \xi_i h_{1,i}(\vec{r}) + \tau q(\vec{r}) + \sum_{n_1, \dots, n_6+k \geq 2} a_{n_1, \dots, n_6+k}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \dots \xi_6^{n_6} \tau^k, \quad (7)$$

где параметры $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_6$ находятся из уравнения разветвления, анализом которого займемся ниже. Коэффициенты $\alpha_{n_1 \dots n_{6k}}(\vec{r})$, записанные в матричном виде, находятся из тождества /4/

$$\sum_{p \geq 2} \alpha_p \xi^p = \sum_{m+n \geq 2} \tau \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') \left[\sum_{s \geq 1} \alpha_s(\vec{r}') \xi^s \right]^m d^3 r', \quad (8)$$

где $g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}')$ известные функции, а параметр τ имеет следующий вид /3/:

$$\tau = -\mu_0 \delta, \quad \mu_0 = \frac{1}{\theta_0 v_0}, \quad \delta = \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (9)$$

Функция $g(\vec{r})$ вычислена в /3/ и равна

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} \frac{\tau_0}{1 - \tau_0} \equiv g. \quad (10)$$

С учетом (5) нетрудно записать собственные функции $h_{4,i}(\vec{r})$ в явном виде

$$h_{4,1}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{2\pi i x}{a}}, \quad h_{4,2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{2\pi i y}{a}}, \quad h_{4,3}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{2\pi i z}{a}},$$

$$h_{4,4}(\vec{r}) = h_{4,1}^*(\vec{r}), \quad h_{4,5}(\vec{r}) = h_{4,2}^*(\vec{r}), \quad h_{4,6}(\vec{r}) = h_{4,3}^*(\vec{r}).$$

Элементами матрицы $\alpha_1(\vec{r})$ являются собственные функции (10). Матрица $\alpha_2(\vec{r})$ содержит 28 элементов, для которых можно получить следующие окончательные выражения:

$$\alpha_{2000000}(\vec{r}) = \frac{1}{2} t_4 h_{4,1}^2(\vec{r}), \quad \alpha_{1100000}(\vec{r}) = t_2 h_{4,1}(\vec{r}) h_{4,2}(\vec{r}),$$

$$\alpha_{1001000}(\vec{r}) = t_0 \frac{1}{V}, \quad \alpha_{1000001}(\vec{r}) = \frac{\theta_0 v_0}{1 - \tau_0} h_{4,1}(\vec{r}), \quad (11)$$

$$\alpha_{0000002}(\vec{r}) = (\theta_0 v_0)^2 \frac{\tau_0^2 (1 - 2\tau_0)}{(1 - \tau_0)^3}, \quad t_k = \frac{\tau_k (1 - 2\tau_k)}{1 - \tau_k},$$

причем остальные коэффициенты получаются по аналогии с приведенными. Это значит, что если третий индекс слева равен двум, то в правой части равенства в качестве сомножителя входит третья собственная функция в квадрате. Не-

трудно определить и коэффициент: если перемножаются не сопряженные собственные функции, то коэффициент t_2 ; если сопряженные, то t_0 ; если собственная функция в квадрате, то она умножается на $1/2 t_4$. Отметим также особую роль последнего индекса, связанного с переменной τ , которую можно обнаружить в (II). Из (II) видно, например, что $\alpha_{1001000} = \alpha_{0100100} = \alpha_{0010010}$. Матрица α_3 содержит 84 элемента и имеет следующих типичных представителей:

$$\begin{aligned} \alpha_{3000000}(\vec{r}) &= \Lambda h_{1,1}^3(\vec{r}), \quad \alpha_{2100000}(\vec{r}) = B h_{1,1}^2(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}), \\ \alpha_{2001000}(\vec{r}) &= \frac{C}{V} h_{1,1}(\vec{r}), \quad \alpha_{2000001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} D h_{1,1}^2(\vec{r}), \\ \alpha_{1110000}(\vec{r}) &= E h_{1,1}(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}) h_{1,3}(\vec{r}), \quad \alpha_{1101000}(\vec{r}) = \frac{F}{V} h_{1,2}(\vec{r}), \quad (12) \\ \alpha_{1100001}(\vec{r}) &= \frac{1}{\mu_0} G h_{1,1}(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}), \quad \alpha_{1001001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} \frac{H}{V}, \\ \alpha_{1000002}(\vec{r}) &= \frac{1}{\mu_0^2} K h_{1,1}(\vec{r}), \quad \alpha_{0000003}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0^3} M, \end{aligned}$$

где введены следующие обозначения

$$\begin{aligned} A &= \frac{-6r_4^2 + 2r_4 + 1}{1 - r_4} t_2, \quad B = (t_2 + \frac{1}{2} t_4 + \frac{1}{2}) t_5, \\ C &= t_0 + \frac{1}{2} t_4 + 1, \quad D = \frac{-4r_4^2 - 2r_4 + r_4 r_0 - r_0 + 4}{4(1 - r_0)(1 - r_4)} t_4, \quad (13) \end{aligned}$$

$$E = (3t_2 + 1) t_3, \quad F = t_0 + 2t_2 + 1,$$

$$G = \left[\frac{-2r_2^2 - r_2 + 2}{(1 - r_0)(1 - r_2)} + 1 \right] t_2, \quad H = \frac{3 - 4r_0}{(1 - r_0)^2} t_0,$$

$$K = \frac{-3r_0^3 - r_0^2 + 2}{2(1 - r_0)^3}, \quad M = \frac{r_0^2}{(1 - r_0)^2} \left[\frac{t_0}{1 - r_0} + \frac{6 - 4r_0}{6(1 - r_0)} + \frac{1}{2} \right]$$

Остальные элементы матрицы α_3 получаются по аналогии с (I2), учитывая связь первого и четвертого, второго и пятого, третьего и шестого индексов из-за комплексной сопряженности собственных функций и особенности седьмого индекса в указанном ранее смысле. Для дальнейшего матрицы $\alpha_4, \alpha_5, \dots$ не потребуются и мы не станем их вычислять.

Решение (7) содержит неизвестные пока параметры ξ_1, \dots, ξ_6 , которые находятся из уравнения разветвления

$$\sum_{p \geq 2} L_{p0} \xi^p + \sum_{p \geq 0, s \geq 1} \tau^s L_{ps} \xi^p = 0, \quad (I4)$$

записанного в матричной форме, где компонентами p -степенных векторов ξ^p являются произведения

$$\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \dots \xi_6^{n_6}, \quad n_1 + n_2 + \dots + n_6 = p,$$

упорядоченные лексикографическим способом /4/. Напомним определение коэффициентов уравнения разветвления:

$$L_{n_1 n_2 \dots n_6 k}^{(i)} = \int_V \alpha_{n_1 n_2 \dots n_6 k}(\vec{r}) h_{i,j}^*(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad L_{0000001}^{(j)} = \int_V g(\vec{r}) h_{i,j}^*(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I5)$$

Тогда матрица L_{ps} содержит шесть строк и

$$6^{(p)} = \frac{(6+p-1)!}{p! (6-1)!} \quad (I6)$$

столбцов, причем в i -ой строке на j -ом месте стоит коэффициент $L_{n_1 n_2 \dots n_6 k}^{(i)}$, а набор индексов n_1, n_2, \dots, n_6 совпадает с набором показателей j -ой компоненты вектора ξ^p . Как известно, диаграмма Ньютона для (I4) строится следующим образом /4/: каждой ненулевой матрице $L_{ps} \neq 0$ в соответствие ставится точка (p, s) прямой системы координат, причем выпуклая огибающая этого множества точек дает нам искомую ломаную, в которой нас интересует только убывающий участок. Вычислим поэтому несколько первых коэффициентов L_{ps} . Из (II), (I2) и (I5) сразу же получаем, что матрицы L_{01}, L_{02}, L_{03} тождественно равны нулю.

Рассмотрим теперь матрицу L_{11} . Элементами j -ой строки её являются коэффициенты $L_{n_1, n_2, \dots, n_6}^{(j)}$ со следующими наборами индексов: 1000001, 0100001, 0010001, 0001001, 0000101, 0000011. Выражения для соответствующих коэффициентов $\alpha_{n_1, \dots, n_6}(\vec{r})(n_1 + \dots + n_6 - 1)$ возьмем из (II) и после вычислений получим, что

$$L_{11} = \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1 - \tau_0} E, \quad (17)$$

где E - единичная матрица шестого порядка.

В j -ой строке матрицы L_{20} содержится 21 коэффициент $L_{n_1, n_2, \dots, n_6}^{(j)}$ со следующими наборами индексов: 2000000, 1100000, 1010000, 1001000, 1000100, 1000010, 0200000, 0110000, 0101000, 0100100, ..., 0000200, 0000110, 0000020. Взяв коэффициенты $\alpha_{n_1, n_2, \dots, n_6}(\vec{r})(n_1 + \dots + n_6 - 2)$ из (II), умножая их на $h_{i,j}^*(\vec{r})$ и интегрируя по объему системы, будем получать нули, т.к. всегда будет содержаться в качестве сомножителя хотя бы один интеграл типа

$$\int_{-Na}^{Na} \exp\left(\frac{2\pi i n t}{a}\right) dt = 0.$$

По этой причине все элементы матрицы L_{20} обращаются в нуль и, таким образом, $L_{20} \equiv 0$.

Элементами j -ой строки матрицы L_{12} являются $L_{n_1, n_2, \dots, n_6}^{(j)}$ с наборами индексов 1000002, 0100002, 0010002, 0001002, 0000102, 0000012. Взяв коэффициенты $\alpha_{n_1, \dots, n_6}(\vec{r})(n_1 + \dots + n_6 = 1)$ из (I2), согласно (I5) получим

$$L_{12} = \frac{1}{\mu_0^2} KE,$$

где E как и в (I7) единичная матрица шестого порядка. Для нахождения элементов матрицы L_{21} надо взять необходимые коэффициенты из (I2), произвести вычисления по формуле (I5). В результате оказывается, что $L_{21} \equiv 0$.

Вычислим теперь элементы матрицы L_{30} . В j -ой строке её содержатся 56 коэффициентов $L_{n_1, \dots, n_6}^{(j)}$, $n_1 + \dots + n_6 = 3$. Из (I2) и (I5) получаем, что кроме нижеперечисляемых все остальные элементы матрицы L_{30} равны нулю:

$$\begin{aligned}
 L_{2001000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{1,j}, & L_{1101000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{2,j}, & L_{1100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{1,j}, \\
 L_{1011000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{3,j}, & L_{1010010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{1,j}, & L_{1002000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{1,j}, \\
 L_{1001100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{5,j}, & L_{1001010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{6,j}, & L_{0200100}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{2,j}, \\
 L_{0110100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{3,j}, & L_{0110010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{2,j}, & L_{0101100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{4,j}, \\
 L_{0100200}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{5,j}, & L_{0100110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{6,j}, & L_{0020010}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{3,j}, \\
 L_{0011010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{4,j}, & L_{0010110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{5,j}, & L_{0010020}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{6,j}.
 \end{aligned} \tag{18}$$

Таким образом, матрица L_{30} не равна тождественно нулю.

Согласно полученным результатам уравнение разветвления (14) имеет вид

$$L_{30} \xi^3 + \tau L_{11} \xi^1 + \tau^2 L_{12} \xi^2 + \dots = 0, \tag{19}$$

где многочлен означает слагаемые степеней выше третьей. Диаграмма Ньютона представляет собой отрезок, соединяющий точки (1,1) и (3,0) с угловым коэффициентом $-\omega = -\frac{1}{2}$, т.е. малые решения уравнения разветвления с точностью до членов более высокого порядка малости имеют вид

$$\xi = \xi^1 \tau^\omega + o(\tau^\omega), \tag{20}$$

где ξ^1 - искомый постоянный коэффициент. Подставляя (20) в определяющее для данного отрезка уравнение, получим

$$L_{30} \xi^{13} + L_{11} \xi^1 = 0. \tag{21}$$

Тождество (21) представляет собой систему уравнений для нахождения коэффициентов $\xi_1^1, \xi_2^1, \dots, \xi_6^1$, являющихся элементами матрицы-столбца ξ^1 . Из этой системы сразу же получается тривиальное решение

$$\xi_1^1 = \xi_2^1 = \xi_3^1 = \xi_4^1 = \xi_5^1 = \xi_6^1 = 0.$$

и нетривиальное в следующем виде

$$\xi_1' \xi_4' = \xi_2' \xi_5' = \xi_3' \xi_6' = -\frac{1}{\mu_0} \sqrt{\Delta}, \quad \Delta = \frac{1}{(1-r_0)(C+2F)}, \quad (22)$$

где вид постоянных C и F дается в (13). Нам, однако, интересуют не произведения параметров, а они сами. Чтобы найти их, следует использовать некоторые дополнительные естественные требования. Действительно, нас интересуют случаи, когда функция (7) вещественна. Для этого необходимо, чтобы и параметры $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_6$ и сумма

$$\sum_{j=1}^6 \xi_j h_{1,j}(\vec{r})$$

были вещественны. Этого можно добиться в двух случаях:

$$\text{а) } \xi_i' = \xi_{i+3}', \quad i = 1, 2, 3, \quad (23)$$

$$\text{б) } \xi_i' = -\xi_{i+3}', \quad i = 1, 2, 3.$$

Для первого из них получаем, что

$$\xi_i' = \sqrt{-\frac{1}{\mu_0} \sqrt{\Delta}}, \quad i = 1, 2, \dots, 6, \quad (24)$$

а во втором случае соответственно

$$\xi_i' = -\xi_{i+3}' = \sqrt{\frac{1}{\mu_0} \sqrt{\Delta}}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (25)$$

Функция (7) при $|\delta| \ll 1$ в приближении (9) для тривиального решения системы (21) имеет вид

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{r_0}{1-r_0} \delta\right). \quad (26)$$

Рассматривая при $|\delta| \ll 1$ решения для случаев (24), (25), будем иметь

$$\rho_1(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left[2\Delta^{1/2} \delta^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a}\right)\right], \quad (27)$$

$$\rho_2(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left[2\Delta^{1/2} \delta^{1/2} \left(\sin \frac{2\pi x}{a} + \sin \frac{2\pi y}{a} + \sin \frac{2\pi z}{a}\right)\right]. \quad (28)$$

Отметим, что каждому из случаев (23) отвечает по восемь решений типа (27) или (28), которые отличаются комбинациями знаков плюс и минус перед косинусами или синусами. Поскольку все такие решения физически эквивалентны, т.к. описывают одну и ту же периодическую структуру, то далее будем рассматривать только (27).

Таким образом, при $\Delta > 0$ от решения (2) уравнения (I) при $T \geq T_0$ ответвляется (рождается) решение (27). Если же $\Delta < 0$, то указанное решение ответвляется ниже температуры ветвления T_0 , а в ней уничтожается.

Для решений (26), (27) нетрудно вычислить энтропию единицы объема системы $/I/$:

$$\delta = -k r \ln p, \quad (29)$$

$$\delta_1 = -k r_0 \left[\ln p_0 I_0^3(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) + 6\Delta^{1/2} \delta^{1/2} I_0^2(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) \right],$$

где $I_\nu(x)$ - функция Бесселя ν -го аргумента $/7/$, для которой отметим следующие свойства:

$$I_0'(x) = I_1(x), \quad I_1'(x) = I_0(x) - \frac{1}{x} I_1(x), \quad (30)$$

$$I_0(x) \approx 1, \quad I_1(x) \approx \frac{1}{2} x, \quad x \ll 1.$$

Из (29) и (30) можно получить выражения для теплоемкостей:

$$C_p(T) = \frac{T_0}{1-T_0} \frac{p_0 \Theta}{T_0} \left(1 + \ln p_0 - \frac{T_0}{1-T_0} \delta \right) \exp\left(-\frac{T_0}{1-T_0} \delta\right), \quad (31)$$

$$C_p^I(T) = -\frac{3p_0 \Theta \Delta}{T_0} \left[2I_0^2(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) + \frac{\ln p_0}{\Delta^{1/2} \delta^{1/2}} I_0(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) + 4I_1^2(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) \right], \quad (32)$$

Отсюда поведение теплоемкостей при $T \rightarrow T_0$ имеет следующий вид

$$C_p(T) \approx \frac{T_0}{1-T_0} k r_0 (1 + \ln p_0 - \frac{T_0}{1-T_0} \delta), \quad C_p^I(T) \approx -3k r_0 \Delta (2 + \ln p_0 + 4\Delta \delta), \quad (33)$$

а при температуре ветвления соответственно

$$C_p(T_0) = k r_0 \frac{T_0}{1-T_0} (1 + \ln p_0), \quad C_p^I(T_0) = -3k r_0 \Delta (2 + \ln p_0), \quad (34)$$

откуда скачок теплоемкости при температуре фазового перехода отличен от нуля.

§2. Восьмимерное ветвление около пространственно однородного решения

При $k_0=2$ имеем $\alpha_2=12$, т.е. 12-мерное ветвление. Если $k_0=3$, то $\alpha_3=8$. Из этих двух случаев рассмотрим последний. Здесь для q возможны следующие значения: $(1,1,1), (1,1,-1), (1,-1,1), (-1,1,1), (-1,-1,1), (-1,1,-1), (1,-1,-1), (-1,-1,-1)$. Из условия (6) находится такое θ_0 , что $r_3=1$. От решения (2), взятого при температуре θ_0 , ответвляются решения типа (3), где

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^8 \xi_j h_{3,j}(\vec{r}) + \tau q(\vec{r}) + \sum_{n_1, \dots, n_8, k \geq 2} a_{n_1, \dots, n_8, k}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \dots \xi_8^{n_8} \tau^k, \quad (35)$$

здесь параметры ξ_i ($i=1,2,\dots,8$) находятся из уравнения разветвления, функция $q(\vec{r})$ дается формулой (10), а собственные функции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} h_{3,1}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x+y+z)\right\}, \quad h_{3,2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x+y-z)\right\}, \\ h_{3,3}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x-y+z)\right\}, \quad h_{3,4}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(-x+y+z)\right\}, \\ h_{3,5}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(-x-y+z)\right\}, \quad h_{3,6}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(-x+y-z)\right\}, \\ h_{3,7}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x-y-z)\right\}, \quad h_{3,8}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{-\frac{2\pi i}{a}(x+y+z)\right\}. \end{aligned} \quad (36)$$

Из (36) следует, что $h_{3,1}(\vec{r}) = h_{3,8}^*(\vec{r})$, $h_{3,2}(\vec{r}) = h_{3,5}^*(\vec{r})$ и т.д., что играет известную роль в конструкции элементов матриц a_p , которые находятся из тождества (8).

Матрица a_2 содержит 45 элементов и её можно задать после вычислений следующими типичными представителями

$$\alpha_{200000000}(\vec{r}) = \frac{1}{2} t_{12} h_{3,1}^2(\vec{r}), \quad \alpha_{110000000}(\vec{r}) = t_8 h_{3,1}(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}),$$

$$\alpha_{100000010}(\vec{r}) = \frac{1}{V} t_0, \quad \alpha_{100000001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} h_{3,1}(\vec{r}), \quad (37)$$

$$\alpha_{000000002}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0^2} \frac{\tau_0^2 (1-2\tau_0)}{(1-\tau_0)^3}.$$

Матрица α_3 состоит из 165 элементов со следующими типичными представителями

$$\alpha_{300000000}(\vec{r}) = A h_{3,1}^3(\vec{r}), \quad \alpha_{210000000}(\vec{r}) = B h_{3,1}^2(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}),$$

$$\alpha_{200000010}(\vec{r}) = \frac{C}{V} h_{3,1}(\vec{r}), \quad \alpha_{200000001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} D h_{3,1}^2(\vec{r}),$$

$$\alpha_{111000000}(\vec{r}) = E h_{3,1}(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}) h_{3,3}(\vec{r}), \quad \alpha_{110000010}(\vec{r}) = \frac{F}{V} h_{3,2}(\vec{r}), \quad (38)$$

$$\alpha_{110000001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} G h_{3,1}(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}), \quad \alpha_{100000011} = \frac{1}{\mu_0} \frac{H}{V},$$

$$\alpha_{100000002}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0^2} K h_{3,1}(\vec{r}), \quad \alpha_{000000003}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0^3} M,$$

где введены следующие обозначения, относящиеся только к настоящему параграфу:

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} t_{12} - \frac{1}{3} \right) t_{27}, \quad B = \left(t_8 + \frac{1}{2} t_{12} + \frac{1}{2} \right) t_{19},$$

$$C = t_0 + \frac{1}{2} t_{12} + \frac{1}{2}, \quad D = \frac{1}{1-\tau_0} \left(\frac{1}{2} t_{12} + \frac{3}{2} \right) t_{12},$$

$$E = (t_4 + 2t_8 + 1) t_{11}, \quad F = t_0 + t_4 + 1,$$

(39)

$$G = \frac{1}{1-\tau_0} (t_8 + 3), \quad H = \frac{1}{1-\tau_0} (t_0 + 3) t_0,$$

$$K = \frac{2\tau_0^3 - 5\tau_0^2 + 4\tau_0 + 1}{2(1-\tau_0)^2},$$

$$M = \left[\frac{\tau_0(2-\tau_0)}{2(1-\tau_0)^2} t_0 + \frac{1}{6} \frac{\tau_0^3}{(1-\tau_0)^3} + \frac{2-\tau_0}{2(1-\tau_0)} t_0 + \frac{1}{2} \frac{\tau_0}{(1-\tau_0)^2} \right] t_0.$$

Уравнение разветвления имеет вид (14), где компоненты p -степенных векторов ξ^p являются произведениями

$$\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \dots \xi_8^{n_8}, \quad n_1 + \dots + n_8 = p,$$

упорядоченные лексикографическим способом. Матрицы L_{p^2} содержат восемь строк и $8^{(p)}$ столбцов (см. формулу (16)). Из (15), (37), (38) можно получить, что $L_{01}, L_{02}, L_{03}, L_{20}, L_{21}$ тождественно равны нулю. Тогда уравнение разветвления имеет вид (19), где L_{11} дается формулой (17), в которой E - единичная матрица восьмого порядка. В j -ой строке L_{30} содержится 120 элементов. Из (15) и (38) получаем, что кроме нижеперечисленных все остальные элементы рассматриваемой матрицы равны нулю:

$$\begin{aligned}
 L_{200000010}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,1}; & L_{110010000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,1}; & L_{110000010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,2}; \\
 L_{101001000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,1}; & L_{101000010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,3}; & L_{100100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,1}; \\
 L_{100100010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,4}; & L_{100010010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,6}; & L_{100001010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,6}; \\
 L_{100000110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,7}; & L_{100000020}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,8}; & L_{020010000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,2}; \\
 L_{011010000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,3}; & L_{011001000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,2}; & L_{010110000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,4}; \\
 L_{010100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,2}; & L_{010020000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,5}; & L_{010011000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,6}; \\
 L_{010010100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,7}; & L_{010010010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,8}; & L_{002001000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,3}; \\
 L_{001101000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,4}; & L_{001100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,3}; & L_{001011000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,5}; \\
 L_{001002000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,6}; & L_{001001100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,7}; & L_{001001010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,8}; \\
 L_{000200100}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,4}; & L_{000110100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,5}; & L_{000101100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,6}; \\
 L_{000100200}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,7}; & L_{000100110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,8}.
 \end{aligned} \tag{40}$$

Таким образом, ситуация с уравнением разветвления повторяет §1. Определяющее уравнение имеет вид (21). Записывая его в локомпонентной форме, получим систему восьми уравнений. Из неё прежде всего получается тривиальное решение

$$\xi'_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 8.$$

После этого остается система четырех уравнений, из которой находим, что

$$\xi'_1 \xi'_8 = \xi'_2 \xi'_5 = \xi'_3 \xi'_6 = \xi'_4 \xi'_7 = -\frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} \frac{V}{C+3F}. \quad (41)$$

Поскольку функция (35) должна быть вещественной, то необходимо выполнение одного из двух случаев равенств:

$$\text{а) } \xi'_i = \xi'_j, \quad i = j = 1, 2, \dots, 8, \quad (42)$$

$$\text{б) } \xi'_1 = \xi'_2 = \xi'_3 = \xi'_4 = -\xi'_5 = -\xi'_6 = -\xi'_7 = -\xi'_8.$$

Остановимся на возможности а) из (42), т.к. вторая физически эквивалентна; тогда

$$\xi'_i = \sqrt{-\frac{V}{\mu_0} \Delta'}, \quad \Delta' = \frac{1}{(1-\tau_0)(C+3F)}. \quad (43)$$

Для тривиального решения уравнения (21) при $|\delta| \ll 1$ получим решение (26). Рассматривая при $|\delta| \ll 1$ решение для случая (43), будем иметь

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left(\sqrt{\Delta' \delta} \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} \cos \frac{2\pi z}{a}\right). \quad (44)$$

Очевидно, при $\Delta' > 0$ решение (44) имеет смысл при $T > T_0$, а при $\Delta' < 0$ для случая $T < T_0$. Таким образом, от решения ρ_0 уравнения (1) в окрестности температуры T_0 отвечается решение (44).

Сравнивая собственные функции для случаев $k_0=1$ и $k_0=3$, а также нетривиальные отвечающие решения (27) и (44), можно ожидать, что при $k_0=2$ соответствующее решение для $|\delta| \ll 1$ будет следующим:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left[4 \sqrt{\Delta''} \delta \left(\cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi z}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right], \quad (45)$$

где величина Δ'' подлежит определению таким же способом как это делалось до сих пор.

§3. Анализ полученных ответвляющихся решений

В ПСИ свободная энергия для кристаллов с простыми решетками является функционалом от функций распределения I . Это значит, что каждой функции распределения отвечает своё фазовое состояние. Сравнивая свободные энергии для различных функций распределения, можно выяснить какая из них минимизирует свободную энергию и тем самым отвечает равновесному состоянию. Поэтому рождение новых решений уравнения ПСИ в окрестности точки бифуркации связывается с возникновением новых фаз, т.е. с ФП. Рассмотрим в этом аспекте уже полученные результаты.

Проанализируем решения уравнения (1), ответвляющиеся от (2). Температура ФП находится из условия (6). Поскольку уравнение (6) трансцендентно и его можно решать только численно, было рассмотрено несколько случаев для k_0 в предположении, что для конкретных потенциалов взаимодействия соответствующие Θ_0 отвечают кристаллическому состоянию. Например, в случае аргона при $k'_0 = 0$ имеем $T_0 > 1000^\circ\text{K}$, а при $k'_0 = 3$ имеем $T_0 \approx 60^\circ\text{K}$ /3/; с ростом номера k_0 соответствующие температуры T_0 быстро стремятся к нулю. Здесь k'_0 играет такую же роль как и k_0 , но имеет другое выражение, поскольку относится к кубической гранцентрированной решетке.

Для $k_0 = 0$ температура ветвления определяется из условия (6) и оказывается критической. От решения (2) ответвляются два решения, которые отвечают более плотной и менее плотной фазам /3/. Теплоемкости этих фаз с приближением к температуре ветвления неограниченно возрастают. Интересно, что для кривой сосуществования фаз получается зави-

симость как и в классической теории критической точки. Кроме того, имеет место закон прямолинейного диаметра, которому подчиняется большинство газов.

При $k_0 = 1$ температура ФП находится из (6). В этом случае от решения (2) ответвляются два решения (26) и (27). Первое из них можно связать с первоначальным фазовым состоянием, которое "продолжено" на другие температуры. Решение (27) отвечает возникновению периодической структуры. Здесь встает вопрос является ли эта структура новой фазой или она отвечает, например, знятию вырождения кристаллического состояния /I/. Сравнивая удельные объемы, получаемые из условия нормировки, для (26) и (27)

$$v = \frac{1}{\rho_0} \exp\left(-\frac{\tau_0}{1-\tau_0} \delta\right), \quad v_1 = \frac{1}{\rho_0} [I_0(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2})]^{-3}, \quad (46)$$

видно, что только при $\delta \rightarrow 0$ они сближаются. Более четкий ответ можно получить из анализа свободных энергий. Так свободная энергия единицы объема для (26) равна

$$\frac{F}{V} = \theta \rho \ln \rho + \frac{1}{2} \rho^2 \Phi_0. \quad (47)$$

Для вычисления свободной энергии единицы объема фазы, описываемой функцией распределения (27), удобно воспользоваться потенциалом взаимодействия, разложенным в ряд Фурье, и в результате получается, что

$$\frac{F_1}{V} = \frac{1}{2} \rho_0^2 \mathcal{E} - T \delta_1, \quad (48)$$

где энтропия единицы объема δ_1 дается в (29), а \mathcal{E} означает следующую сумму

$$\mathcal{E} = \sum_g \Phi_g I_g (2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_2} (2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_2} (2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_1} (2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_2} (2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_3} (2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) \quad (49)$$

которую с учетом /8; (8.472.6)/ можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & \Phi_0 I_0^6 + 6 I_0^4 \sum_{g_1=1}^6 (-1)^{g_1} \Phi_{g_1} I_{g_1}^2 + 12 I_0^2 \sum_{g_1=1}^{\infty} \sum_{g_2=1}^{\infty} (-1)^{g_1+g_2} \Phi_{g_1 g_2} I_{g_1}^2 I_{g_2}^2 + \\ & + 8 \sum_{g_1 g_2 g_3=1}^{\infty} (-1)^{g_1+g_2+g_3} \Phi_{g_1 g_2 g_3} I_{g_1}^2 I_{g_2}^2 I_{g_3}^2. \end{aligned} \quad (50)$$

В (50) для сокращения записи опущен аргумент $2\Delta^{1/2}\delta^{1/2}$ у функций Бесселя. Свободные энергии (47) и (48) совпадают при $\delta = 0$ и отличаются при $\delta \neq 0$, т.е. характеризуют различные фазы. Используя асимптотические выражения (30) для функций Бесселя большого аргумента и ограничиваясь слагаемыми, линейными по температуре, получим

$$\frac{1}{V} (F_1 - F) = 3\Delta\rho_0 [(-\Phi_1 + 2\Phi_2)\rho_0 + 2\Theta] \delta, \quad (51)$$

причем вблизи температуры ФП вследствие малых изменений можно заменить на Θ_0 . Таким образом, в зависимости от соотношения констант в (51), свободная энергия новой фазы идет выше или ниже свободной энергии исходной фазы. Очевидно, ФП имеет место при условии

$$\Theta_0 < \frac{1}{2} \rho_0 (\Phi_1 - 2\Phi_2). \quad (52)$$

Теперь было бы интересно выяснить фазовое состояние системы в окрестности температуры ФП с точки зрения того, как происходит "перестройка" старой фазы в новую.

Разобъем кристалл произвольным образом на M непересекающихся областей G_i ($i = 1, 2, \dots, M$), покрывающих его. Пусть в некоторых из этих областей произошел ФП и новое состояние описывается функцией распределения $\rho_i(\vec{r})$. Введем характеристическую функцию области $X(G_i) = \chi_i$: она равна единице, если в G_i произошел ФП, и нулю, если нет никаких изменений. Введем также функцию области $f_{G_i}(\vec{r})$, которая равна единице, если радиус-вектор \vec{r} оканчивается внутри G_i , и равна нулю в противном случае. Тогда функция распределения кристалла имеет следующий вид:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M [\chi_i \rho_i(\vec{r}) + (1 - \chi_i) \rho] f_{G_i}(\vec{r}). \quad (53)$$

Очевидно, теперь надо найти такое разбиение кристалла, чтобы свободная энергия его приняла наименьшее значение. Подставляя (53) в функционал свободной энергии в ПСП /I/, получим

$$F = \frac{1}{2V} \sum_{i,k=1}^M G_i G_k \left[\frac{1}{U_i^2} \chi_i \chi_k \sum_g \varphi_g |\rho_{ig}|^2 + \frac{1}{U_i} \rho \varphi_0 (\chi_k + \chi_i - 2\chi_i \chi_k) + \right. \\ \left. + \rho^2 \varphi_0 (1 - \chi_i)(1 - \chi_k) \right] - T \sum_{i=1}^M G_i [\chi_i \delta_i + (1 - \chi_i) \delta], \quad (54)$$

где U_i дается выражением (46) и, кроме того,

$$\rho_{ig} = \int_{\Omega_0} \rho_i(\vec{r}) e^{i\vec{K}_g \vec{r}} d^3\vec{r},$$

Ω_0 - объем элементарной ячейки новой фазы. Первое слагаемое в (54) есть энергия смешанного состояния, а второе связано с энтропией. Очевидно, энергия будет минимальна в зависимости от соотношения коэффициентов перед комбинациями характеристических функций областей. Таким образом, возникает задача наиболее выгодного разбиения кристалла на области и размещения в них новой и старой фазы.

В настоящее время известны два предельных случая, к которым ведет рассматриваемая проблема: во-первых, фазовые переходы первого рода, связанные с возникновением зародышей новой фазы, и, во-вторых, фазовые переходы второго рода, при которых решетка перестраивается таким образом, что в каждый момент времени реализуется структура, отвечающая минимуму свободной энергии, но при этом кристалл нельзя подразделить на отдельные фазы. Следует отметить, что указанная проблема ввиду своей сложности ещё далека от решения.

Для случаев $k_0=2$, $k_0=3$ от решения (2) также ответвляются по два решения - (26), (45) и (26), (44) соответственно. Для них можно произвести такой же анализ как и выше, но он будет значительно сложнее в вычислительном отношении. Очевидно, решение (26) является температурным продолжением исходного фазового состояния (2), а (45) и (44) отвечают рождающимся фазам.

В заключение отметим, что свободная энергия ПСИ имеет место для идеального бесконечного кристалла и тем самым не учитывает эффекты, характерные для реальных кристаллов. Поэтому при рассмотрении смешанного состояния вблизи ФП необходимо учитывать дополнительные члены, связанные с во-

верхностью раздела фаз, внутренними напряжениями, электрическими явлениями и т. д. Учет указанных эффектов может повлиять самым радикальным образом на характер ФП, изменить его тип. Некоторые приближения такого рассмотрения, именно аппроксимация для (53) в теории гетерофазных флуктуаций, были изучены нами в /9-II/ в случае сегнетоэлектрических фазовых переходов в титанате бария.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивин В.А., Ролов Б.Н. О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла. - "Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.165-174.
2. Ивин В.А. Об одной задаче на собственные значения для интегрального оператора Фредгольма в теории кристалла в приближении самосогласованного поля. - "Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.175-180.
3. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками. - "Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.181-196.
4. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация системы уравнений самосогласованного поля для кристаллов со сложными решетками. - "Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.197-215.
5. Красносельский М.А., Вафиникко Г.М., Забрейко П.П. и др. Приближенное решение операторных уравнений. М., 1969, с.304-435.
6. Gruber M. Kinetic Equation Approach to Phase Transitions. - J. Statist. Phys., 1971, v.3, p.347-364.

7. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции. М., 1964, с. 248.
8. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1973.
9. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Теория гетерофазных флуктуаций с учетом различных размеров зародышей в сегнетоэлектрических фазовых переходах. - "Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т.147. Размытые фазовые переходы, вып.3, с.91-105.
10. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Поведение податливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1970, т.147. Размытые фазовые переходы, вып.3, с.106-116.
11. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Учет упругих напряжений, поверхностной энергии и других факторов при образовании зародышей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1972, т.164. Размытые фазовые переходы, вып.4, с.3-18.

В.А. Чирков, Б.Н. Рогов

БИФУРКАЦИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ СО СЛОЖНЫМИ РЕШЕТКАМИ (II)

В настоящей работе мы рассмотрим еще один случай ветвления решений системы уравнений приближения самосогласованного поля (ПСП) статистической теории кристаллического состояния около пространственно однородного решения для кристаллов типа перовскита. Она является непосредственным продолжением /I/.

Кристаллическую решетку соединений типа перовскита можно подразделить на пять химически однородных подрешеток, каждая из которых описывается своей функцией распределения. Тогда функция распределения кристалла согласно теореме сложения вероятностей будет равна сумме функций распределения подрешеток. Свободная энергия такой системы есть суперпозиция свободных энергий подрешеток. В ПСП функции распределения подрешеток являются решением системы зацепляющихся нелинейных интегральных уравнений. Поскольку свободная энергия такого кристалла является функционалом от функций распределения подрешеток, то каждому решению названной системы уравнений отвечает своё фазовое состояние. Поэтому бифуркация этой системы уравнений связывается с фазовым переходом (ФП) в кристалле. В рассмотренных случаях, кроме критического, от пространственно однородного решения ответвляются тривиальное решение и нетривиальное решение. Первое из них отвечает температурному продолжению исходного, т.е. метастабильному фазовому состоянию системы, а второе - рождающейся новой фазе.

От пространственно однородного решения

$$\rho_0 = \sum_{i=1}^5 \frac{1}{\sigma_{0i}} a_i, \quad \sigma_{0i} = \frac{V_0}{N_i} (\sigma_{0i} = 5 \sigma_0)$$

системы уравнений ПСП отвечают при температуре бифуркации (ФП) решения следующего вида

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 e^{v(\vec{r})}, \quad (1)$$

где матричные функции $v(\vec{r})$ даются выражением

$$v(\vec{r}) = \sum_{g,j} \xi_j h_{g,j}(\vec{r}) + \tau q(\vec{r}) + \sum_{n_1, \dots, n_{3\alpha_{k_0}} + k \geq 2} \alpha_{n_1, \dots, n_{3\alpha_{k_0}}}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \dots \xi_{3\alpha_{k_0}}^{n_{3\alpha_{k_0}}} \tau^k, \quad (2)$$

Здесь символ 1_i означает матрицу-столбец пятого порядка, в i -ой строке которой находится единица, а в остальных нули. Как обычно, ξ_j , $j = 1, \dots, 3\alpha_{k_0}$ есть параметры, которые определяются из уравнения разветвления. В рассматриваемом приближении

$$\tau = -\mu_0 \delta, \quad \mu_0 = \frac{1}{5e_0 v_0}, \quad \delta = \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (3)$$

Собственными значениями линейного оператора, задаваемого системой уравнений, полученной в результате линеаризации системы уравнений ПСП, являются числа Γ /

$$\Gamma_{k,1} = -\mu_0 \Phi_k^{11}, \quad \Gamma_{k,2} = -\mu_0 \Phi_k^{22}, \quad \Gamma_{k,3} = -3\mu_0 \Phi_k^{33} \quad (4)$$

и им отвечают следующие собственные функции

$$h_{g,j}(\vec{r}) = h_g(\vec{r}) 1_j, \quad h_g(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}_g \vec{r}}, \quad j = 1, 2, 3. \quad (5)$$

Здесь и далее необходимо иметь в виду правило ортогональности: $1_i 1_j = 0$ при $i \neq j$. Температура ветвления находится из условия

$$\Gamma_{k,1} = \Gamma_{k,2} = \Gamma_{k,3} = 1 \quad (6)$$

и при этом имеет место $3\alpha_{k_0}$ -мерное ветвление. Коэффициенты $\alpha_{n_1, \dots, k}(\vec{r})$ находятся из тождества (45) в /1/. Для функции $q(\vec{r})$ по формулам работы /1/ получается

$$g(\vec{r}) = f + \sum_{j=1}^3 \omega_{0j} f_j 1_j \equiv g, \quad (7)$$

где элементы матрицы-столбца f имеют следующий вид

$$f_i = -M_0 \sum_{s=1}^5 \varphi_0^{is}, \quad \omega_{qj} = \left(\frac{1}{r_{q,j}} - 1 \right)^{-1}. \quad (8)$$

В статье /1/ был рассмотрен случай $k_0=0$, отвечающий критическому переходу. Пусть теперь $k_0=1$. Тогда температура ветвления находится из условия (6), в котором $k_0=1$. Поскольку тройки целых чисел $q = (q_1, q_2, q_3)$ могут принимать значения $(1, 0, 0)$; $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(-1, 0, 0)$, $(0, -1, 0)$, $(0, 0, -1)$, то будем иметь ветвление размерности $3\alpha_1=18$. Коэффициенты $\alpha_{n_1, \dots, n_{10}, k}(\vec{r})$, $n_1 + \dots + n_{10} + k = 1$ есть собственные функции (5) и $g(\vec{r})$. Поскольку эти коэффициенты имеют девятнадцать индексов, то для упрощения записи разобьем их на три части и будем записывать первые шесть индексов в верхней строке, вторую шестерку - в средней строке, а оставшиеся семь индексов - в нижней строке. Если в строке содержатся только нули, то будем оставлять первый нуль с многоточием. Отсюда элементы матрицы α_1 записываются следующим образом

$$\begin{aligned} \alpha_{\begin{smallmatrix} 100000 \\ 000000 \\ 000000 \end{smallmatrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1, \alpha_{\begin{smallmatrix} 010000 \\ 000000 \\ 000000 \end{smallmatrix}}(\vec{r}) = h_{010}(\vec{r}) 1, \alpha_{\begin{smallmatrix} 001000 \\ 000000 \\ 000000 \end{smallmatrix}}(\vec{r}) = h_{001}(\vec{r}) 1, \\ \alpha_{\begin{smallmatrix} 000100 \\ 000000 \\ 000000 \end{smallmatrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1, \alpha_{\begin{smallmatrix} 000010 \\ 000000 \\ 000000 \end{smallmatrix}}(\vec{r}) = h_{010}(\vec{r}) 1, \alpha_{\begin{smallmatrix} 000001 \\ 000000 \\ 000000 \end{smallmatrix}}(\vec{r}) = h_{001}(\vec{r}) 1. \end{aligned} \quad (9)$$

Чтобы получить следующую группу коэффициентов, необходимо в (9) поменять местами первую и вторую индексные строки, а в правых частях заменить матрицу I_1 на I_2 . Наконец, переставляя первую индексную строку в (9) и первые шесть индексов в третьей, заменяя I_1 на I_3 , получим последнюю группу коэффициентов. Последний из них имеет вид

$$\alpha_{\begin{smallmatrix} 000000 \\ 000000 \\ 000000 \end{smallmatrix}}(\vec{r}) = g(\vec{r}).$$

Рассмотрим теперь вычисление элементов матриц $\alpha_2, \alpha_3, \dots$, а затем коэффициентов уравнения разветвления. Матрицы α_p ($p \geq 2$) находятся из тождества (45) в /I/. Так α_2 содержит 190 элементов, причем основные типы их имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{0..}^{200000}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \pi_4 \alpha_{0..}^{2100000}(\vec{r}), \\ \alpha_{0..}^{110000}(\vec{r}) &= \pi_2 \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) \alpha_{0..}^{010000}(\vec{r}), \\ \alpha_{0..}^{100100}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \pi_0 1_1^2, \\ \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0} \pi_1 \left[\alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) + M_0 g \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) \right], \\ \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) &= \alpha_{0..}^{000000}(\vec{r}) = \frac{1}{M_0^2} \pi_0 \left[M_0 g + \frac{1}{2} (M_0 g)^2 \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

где использованы следующие обозначения

$$\pi_k = -M_0 \left(E - \sum_{j=1}^3 \omega_{kj} 1_j 1_j^+ \right) \Phi_k, \quad (11)$$

E - единичная матрица пятого порядка, 1_j^+ - транспонированная матрица. Остальные элементы имеют вид, аналогичный (10). Отметим, что коэффициенты, содержащие отличные от нуля индексы в разных строках, тождественно равняются нулю из-за правила $1_j 1_k = 0, j \neq k$. Других возможностей здесь не предвидится, т.к. собственные функции, отвечающие разным подрешеткам, ортогональны. Здесь следует учитывать, что для каждой подрешетки имеются пары комплексно сопряженных собственных функций (см. (9)), из-за чего коэффициенты типов $\alpha_{0..}^{110000}(\vec{r})$ и $\alpha_{0..}^{100100}(\vec{r})$ имеют различную структуру.

Матрица α_3 содержит $19^3 = 1330$ элементов. Выпишем типичные коэффициенты с $n_1 + \dots + n_{18} = k = 3$, которые дают отличные от нуля коэффициенты уравнения разветвления и потребуются в дальнейшем

$$\alpha_{0..}^{300000}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \pi_9 1_1^3 \left(\pi_4 1_1 + \frac{1}{3} 1_1 \right) 1_1 h_{100}^3(\vec{r}),$$

$$\begin{aligned} \alpha_{0..}^{210000}(\vec{r}) &= \pi_5 1_1 (\pi_2 1_1 + \frac{1}{2} \pi_4 1_1 + \frac{1}{2} 1_1) 1_1 h_{100}^2(\vec{r}) h_{010}(\vec{r}), \\ \alpha_{0..}^{200100}(\vec{r}) &= \pi_4 1_1 [\pi_0 1_1 + \frac{1}{2} (\pi_4 1_1 + 1_1)] 1_1 \frac{1}{V} h_{100}(\vec{r}), \\ \alpha_{0..}^{110000}(\vec{r}) &= \pi_3 (1_1 + 3\pi_2 1_1) 1_1^2 h_{100}(\vec{r}) h_{010}(\vec{r}) h_{001}(\vec{r}), \\ \alpha_{0..}^{110100}(\vec{r}) &= \pi_4 1_1 (\pi_0 1_1 + 2\pi_2 1_1 + 1_1) 1_1 \frac{1}{V} h_{010}(\vec{r}), \\ \alpha_{0..}^{110000}(\vec{r}) &= 0, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\alpha_{0..}^{00000003}(\vec{r}) = \frac{\pi_0}{\mu_0} \left\{ \mu_0 g \left[\mu_0 g + \frac{1}{2} (\mu_0 g)^2 \right] + \pi_0 \left[\mu_0 g + \frac{1}{2} (\mu_0 g)^2 \right] + \frac{1}{2} \mu_0 g \left[\mu_0 g + \frac{1}{3} (\mu_0 g)^2 \right] \right\}$$

Теперь договоримся об индексации коэффициентов уравнения разветвления. По определению

$$\int h_{g,j}^+(\vec{r}) \alpha_{n_1, \dots, n_{16}k}(\vec{r}) d^3\vec{r} = L_{n_1, \dots, n_{16}k}^{(g,j)}, \quad (13)$$

где при каждом $j = 1, 2, 3$ индекс g пробегает значения $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(-1, 0, 0)$, $(0, -1, 0)$, $(0, 0, -1)$, и поэтому матрицы L_{ps} уравнения разветвления имеют восемнадцать строк, пронумерованных указанным способом, и $16^{(p)}$ столбцов. Согласно (10), (12), (13) имеем, что L_{01} , L_{02} , L_{03} тождественно равны нулю.

Элементами j -ой строки матрицы L_{11} являются следующие восемнадцать коэффициентов

$$L_{0..}^{(g,j)100000}, L_{0..}^{(g,j)010000}, L_{0..}^{(g,j)001000}, L_{0..}^{(g,j)000100}, \dots, L_{0..}^{(g,j)000001}$$

Для них из (10) и (13) следует, что

$$L_{0..}^{(g,j)100000} = \frac{1}{\mu_0} A_{1j} \delta_{g,100}, \dots, L_{0..}^{(g,j)000001} = \frac{1}{\mu_0} A_{1j} \delta_{g,001}, \quad (14)$$

где использовано обозначение

$$A_{kj} = \frac{1}{j} \pi_1 (1_k \mp \mu_0 g 1_k), \quad (15)$$

откуда матрица $L_{11} \neq 0$.

Рассмотрим теперь матрицу L_{20} . В j -ой строке её содержится $I8^{(2)} = I7I$ элемент ($n_1 + \dots + n_{18} = 2, \kappa = 0$). Для их вычисления воспользуемся формулами (10) и (13), откуда сразу же получается, что $L_{20} \equiv 0$.

Вычислим теперь элементы матрицы L_{30} . В j -ой строке её содержится $I8^{(3)} = II40$ элементов ($n_1 + \dots + n_{18} = 3, \kappa = 0$):

$$L \begin{matrix} (g,j)200000 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix}, L \begin{matrix} (g,j)210000 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix}, L \begin{matrix} (g,j)201000 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix}, \dots, L \begin{matrix} (g,j)0.. \\ 0.. \\ 0000300 \end{matrix}, L \begin{matrix} (g,j)0.. \\ 0.. \\ 0000210 \end{matrix}, L \begin{matrix} (g,j)0.. \\ 0.. \\ 0000030 \end{matrix}$$

Для их вычисления используем (12) и (13). Оказывается, что $L_{30} \neq 0$ и отличны от нуля коэффициенты типа

$$\begin{aligned} L \begin{matrix} (g,j)200100 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,100}, & L \begin{matrix} (g,j)110100 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,010}, & L \begin{matrix} (g,j)110010 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,100}, \\ L \begin{matrix} (g,j)101100 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,001}, & L \begin{matrix} (g,j)101001 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,100}, & L \begin{matrix} (g,j)100200 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,100}, \\ L \begin{matrix} (g,j)100100 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,010}, & L \begin{matrix} (g,j)100101 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,001}, & L \begin{matrix} (g,j)020010 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,010}, \\ L \begin{matrix} (g,j)011010 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,001}, & L \begin{matrix} (g,j)011001 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,010}, & L \begin{matrix} (g,j)010110 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,100}, \\ L \begin{matrix} (g,j)010020 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,010}, & L \begin{matrix} (g,j)010011 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,001}, & L \begin{matrix} (g,j)002101 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,001}, \\ L \begin{matrix} (g,j)001101 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,100}, & L \begin{matrix} (g,j)001011 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,010}, & L \begin{matrix} (g,j)001002 \\ 0.. \\ 0.. \end{matrix} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{g,001}, \end{aligned} \quad (16)$$

где также использованы обозначения

$$\begin{aligned} B_{kj} &= I_j^* \pi_1 I_k \left[\pi_0 I_k + \frac{1}{2} (\pi_4 I_k + I_k) \right] I_k, \\ C_{kj} &= I_j^* \pi_1 I_k \left[\pi_0 I_k + 2 \pi_2 I_k + I_k \right] I_k. \end{aligned} \quad (17)$$

Если теперь B_{1j} и C_{1j} заменить на B_{2j} и C_{2j} и поменять местами первую и вторую строки индексов в (16), то получим вторую группу отличных от нуля коэффициентов уравнения разветвления, для которых $n_1 + \dots + n_{18} = 3, \kappa = 0$. Третья группа получается таким же образом при замене B_{1j} и C_{1j} на B_{3j} и C_{3j} , и замене первых шести индексов третьей строки на шестерку индексов первой строки в (16). В результате окажется 162 отличных от нуля коэффициентов.

Таким образом, уравнение разветвления в нашем случае имеет вид

$$L_{30} \xi^3 + \tau L_{11} \xi^1 + \tau^2 L_{12} \xi^1 + \dots = 0. \quad (18)$$

Диаграмма Ньютона представляет собой отрезок, соединяющий точки (1,1) и (3,0) с угловым коэффициентом: $-\omega = -\frac{1}{2}$, т.е. малые решения уравнения разветвления с точностью до членов более высокого порядка малости имеют вид

$$\xi = \xi' \tau^\omega + o(\tau^\omega), \quad (19)$$

где ξ' - искомый постоянный коэффициент. Подставляя (19) в определяющее для данного отрезка уравнение, получим

$$L_{30} \xi'^3 + L_{11} \xi' = 0. \quad (20)$$

Тождество (20) есть система восемнадцати уравнений для нахождения коэффициентов $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_{18}$, являющихся элементами матрицы-столбца ξ' . Из этой системы прежде всего получаем тривиальное решение

$$\xi'_1 = \xi'_2 = \dots = \xi'_{18} = 0$$

и нетривиальное в следующем виде

$$\begin{aligned} \xi_i^{12} &= -\frac{\nu}{\mu_0} \Delta_1, \quad i = 1, \dots, 6, \\ \xi_j^{12} &= -\frac{\nu}{\mu_0} \Delta_2, \quad j = 7, \dots, 12, \\ \xi_k^{12} &= -\frac{\nu}{\mu_0} \Delta_3, \quad k = 13, \dots, 18, \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\Delta_j = \frac{A_{j1}^2 + A_{j2} + A_{j3}}{B_{j1} + B_{j2} + B_{j3} + 2(C_{j1} + C_{j2} + C_{j3})} \quad (22)$$

Таким образом, найдены все величины, чтобы в явном виде записать решение (1), (2). Проанализируем полученные решения при $|\delta| \ll 1$. Для тривиального решения системы (20) с учетом приближения (3) имеем

$$\rho^I = \rho_0 \exp(-\mu_0 g \delta) \quad (23)$$

или в покомпонентной форме

$$\rho_i^{\bar{I}} = \rho_0 \exp(-\mu_0 q_i \delta), \quad \rho_2^{\bar{I}} = \rho_0 \exp(-\mu_0 q_2 \delta), \quad \rho_3^{\bar{I}} = \rho_0 \exp(-\mu_0 q_3 \delta), \quad (24)$$

где $q_i = (1 + \omega_{0i}) f_i$ ($i = 1, 2, 3$). Нетривиальное решение системы (20) дает следующую функцию распределения

$$\begin{aligned} \rho^{\bar{II}}(\vec{r}) = & \rho_0 \exp \left[2\delta^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \sum_{j=1}^3 \Delta_j^{1/2} 1_j - \mu_0 q \delta + \right. \\ & + \delta \left(\cos \frac{4\pi x}{a} + \cos \frac{4\pi y}{a} + \cos \frac{4\pi z}{a} \right) \sum_{j=1}^3 \Delta_j \pi_4 1_j^2 + \\ & + 4\delta \left(\cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi z}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \sum_{j=1}^3 \Delta_j \pi_2 1_j^2 + \\ & \left. + 6\delta \sum_{j=1}^3 \Delta_j \pi_0 1_j^2 \right], \end{aligned} \quad (25)$$

После вычислений получаем, что

$$\pi_{\kappa} 1_j^2 = -\mu_0 \varphi_{\kappa}^{ij} (1 - \omega_{\kappa j}) 1_j \quad (j = 1, 2, 3, \kappa = 0, 2, 4). \quad (26)$$

Решение (25) при $|\delta| \ll 1$ в покомпонентной форме выглядит следующим образом

$$\rho_j^{\bar{II}}(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left[2\delta^{1/2} \Delta_j^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right], \quad j = 1, 2, 3. \quad (27)$$

В зависимости от знаков Δ_j ($j = 1, 2, 3$) в (25) решения (27) пригодны выше или ниже температуры ветвления T_0 .

Для функций (24) и (27) нетрудно вычислить энтропию единицы объема рассматриваемой системы:

$$\begin{aligned} \delta_{\bar{I}} = & -\kappa (\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 + 3\rho_3 \ln \rho_3), \\ \delta_{\bar{II}} = & \delta_{\bar{II},1} + 3\delta_{\bar{II},2} + 3\delta_{\bar{II},3}, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\delta_{\bar{II},j} = -\kappa \rho_0 \left[\ln \rho_0 I_0^3(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) + 6\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2} I_0^2(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) \right],$$

где $I_0(x)$, $I_1(x)$ - функции Бесселя мнимого аргумента. Отсюда можно получить выражения для теплоемкостей

$$C_{\rho}^{\Sigma} = C_{\rho,1}^{\Sigma} + C_{\rho,2}^{\Sigma} + 3C_{\rho,3}^{\Sigma}, \quad \Sigma = \bar{I}, \bar{II}, \quad (29)$$

$$C_{\rho,j}^{\bar{I}}(T) = \frac{\rho_0 \theta}{T_0} \mu_0 q_j (1 + \ln \rho_0 - \mu_0 q_j \delta) e^{-\mu_0 q_j \delta},$$

$$C_{p,j}^{\bar{I}}(T) = \frac{-3\rho_0 \Theta \Delta_j}{T_0} \left[2I_0^2(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) + \frac{\ln \rho_0}{\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}} I_0(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) + 4I_1^2(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) \right]$$

Таким образом, при $T \rightarrow T_0$ имеем, что теплоемкости ведут себя следующим образом

$$C_{p,j}^I(T) \approx k\rho_0 \mu_0 q_j (1 + \ln \rho_0 - \mu_0 q_j \delta); \quad C_{p,j}^{\bar{I}}(T) = -3k\rho_0 \Delta_j (2 + \ln \rho_0 + 4\Delta_j \delta). \quad (30)$$

Очевидно, при температуре ветвления (фазового перехода)

$$T_0: \quad C_{p,j}^I(T_0) = k\rho_0 \mu_0 q_j (1 + \ln \rho_0), \quad C_{p,j}^{\bar{I}}(T_0) = -3k\rho_0 \Delta_j (2 + \ln \rho_0). \quad (31)$$

Откуда скачок теплоемкости отличен от нуля, а энтропия согласно (28) меняется непрерывно.

Описание перестройки старой фазы в новую можно произвести таким же образом как и в /2/. Для этого надо разбить кристалл произвольным образом на M непересекающихся областей G_i ($i = 1, 2, \dots, M$), покрывающих его. Пусть в некоторых из них произошел ФП и новое состояние кристалла описывается функцией распределения $\rho^{\bar{I}}(\vec{r})$. Тогда функция распределения смешанного состояния кристалла имеет следующий вид:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^j \sum_{i=1}^M [\chi_i \rho_j^{\bar{I}}(\vec{r}) + (1 - \chi_i) \rho_j^I(\vec{r})] f_{G_i}(\vec{r}). \quad (32)$$

Здесь χ_i есть характеристическая функция области G_i , равная единице или нулю в зависимости от того новая или старая фаза находится в G_i . Функция области $f_{G_i}(\vec{r})$ равна единице, если \vec{r} оказывается в G_i , и нулю в противном случае. Таким образом, следует найти такое разбиение кристалла, чтобы свободная энергия приняла наименьшее значение. Для этого надо решить соответствующую вариационную задачу. Поскольку она пока не решена вследствие её чрезвычайной сложности, то необходимо воспользоваться модельными представлениями и соответствующими аппроксимациями для (32). В данном случае полезной оказывается модель гетерофазных флуктуаций Френкеля, которая широко используется в теории размытых фазовых переходов /4-7/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация системы уравнений самосогласованного поля для кристаллов со сложными решетками. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.197-215.
2. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками (II). - См. настоящий сб., с. 168-187.
3. Френкель Я.И. Статистическая физика. М.-Л., 1948.
4. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Теория гетерофазных флуктуаций с учетом различных размеров зародышей в сегнетоэлектрических фазовых переходах. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1970, т.147. Размытые фазовые переходы, вып.3, с.91-105.
5. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Поведение податливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1970, т.147. Размытые фазовые переходы, вып.3, с.106-116.
6. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972, с.142-150, с.219-231.
7. Ролов Б.Н. Физические свойства размытых фазовых переходов. Рига, 1974, с.58-65, с.128-140.

В.А.Ивин, Б.Н.Ролов

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ

Сегнетоэлектрики с общей химической формулой ABO_3 в параэлектрической фазе принадлежат к структуре перовскита и имеют идеальную кубическую ячейку, содержащую одну формульную единицу /1/. Типичным представителем этого семейства является титанат бария, на примере которого можно проследить общие закономерности, характерные для названного типа веществ. Поэтому рассмотрим основные экспериментальные и теоретические результаты для твердых растворов на основе титаната бария.

При замещении ионов бария в твердых растворах ионами стронция температура сегнетоэлектрического фазового перехода (ТФП) линейно понижается и увеличиваются пиковые значения диэлектрической проницаемости /2/. При замещении большого количества ионов титана ионами циркония, олова или гафния ТФП понижается ниже комнатной температуры. В результате же слабого замещения повышается температура тетрагонально-ромбического ФП и ромбическая фаза становится устойчивой при комнатной температуре. Это ведет к увеличению поляризации при комнатной температуре и снижению диэлектрической проницаемости вещества.

Значительные добавки изовалентных ионов подходящего радиуса постепенно изменяют свойства твердого раствора титаната бария. Однако введение ограниченного количества не-изовалентных ионов подходящих размеров приводит к существенному изменению характера электрических свойств. Так небольшие добавки ионов редкоземельных элементов необычным образом меняют объемное электросопротивление керамики титаната бария. Соответствующие добавки позволяют получить на основе титаната бария интересный полупроводниковый материал.

Таким образом, свойства твердых растворов можно широко варьировать, в результате чего открываются большие возможности для их практического использования.

Из сказанного следует важность теоретического изучения указанного круга вопросов. Поэтому рассмотрим некоторые предварительные результаты и в том числе смещение ТФП в твердых растворах в рамках развиваемой теории.

Пусть замещаются ионы бария некоторыми ионами одного сорта. Обозначим через $n_6 = N_6/N$ концентрацию замещающих ионов. Тогда твердый раствор в ПСП описывается шестью одночастичными функциями распределения F_i ($i = 1, 2, \dots, 6$), являющимися решением системы уравнений: /3/

$$\ln \lambda F_i(\vec{r}) + \frac{1}{\theta v} \int_V \sum_{j=1}^6 n_j \varphi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) F_j(\vec{r}') d^3 r' = 0, \quad (1)$$

$i = 1, 2, \dots, 6.$

Поскольку ионы бария замещаются некоторыми другими, то их концентрации изменяются зависимым образом, и поэтому $n_1 + n_6 = 1/5$. Далее будем использовать обозначение $n_6 = x$, $n_1 = 1/5 - x$. С помощью преобразований

$$F_i(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda} e^{u_i(\vec{r})}, \quad i = 1, 2, \dots, 6 \quad (2)$$

система (1) принимает вид

$$u_i(\vec{r}) + \frac{1}{5\theta v \lambda} \int_V \sum_{j=1}^6 (5n_j) \varphi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u_i(\vec{r}')} d^3 r' = 0. \quad (3)$$

Пусть при температуре θ_0 известна совокупность функций

$$\rho_{01} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{1}{5} - x \right), \quad \rho_{0i} = \frac{1}{v_{0i}} = \frac{1}{5v_0} \quad (i = 2, 3, \dots, 5), \quad \rho_{06} = \frac{1}{v_0} x, \quad (4)$$

являющаяся решением системы (3), т.е.

$$u_{0i}(\vec{r}) + \frac{1}{5\theta_0 v_0 \lambda} \int_V \sum_{j=1}^6 (5n_j) \varphi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u_{0i}(\vec{r}')} d^3 r' = 0. \quad (5)$$

Новые решения системы (3) будем искать в виде

$$u_i(\vec{r}) = u_{0i}(\vec{r}) + v_i(\vec{r}), \quad \mu = \frac{1}{5\theta v} = \mu_0 + \tau, \quad \mu_0 = \frac{1}{5\theta_0 v_0}. \quad (6)$$

Тогда с учетом (5) после соответствующих преобразований/3/ система (3) приобретет вид

$$v(\vec{r}) - \mu_0 \int \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v(\vec{r}') d^3 r' = \tau f(\vec{r}) + \sum_{m \cdot n \geq 2} \frac{\mu_0^{1-n} \tau^n}{m!} \int \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad n = 0, 1, \quad (7)$$

где $v(\vec{r})$ и $f(\vec{r})$ - матрицы-столбцы шестого порядка, причем элементами последней являются

$$f_i(\vec{r}) = -\mu_0 \sum_{j=1}^6 \varphi_0^{ij}, \quad \varphi_k^{ij} = \int \varphi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')} d^3 r', \quad (8)$$

$$k = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 0, 1, 2, \dots,$$

а $\varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ - квадратная матрица шестого порядка с элементами - $5 \eta_j \varphi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ ($i, j = 1, 2, \dots, 6$).

Поскольку ФП связывается с ветвлением уравнения (7) относительно решения (4), то необходимо, чтобы единица была собственным значением оператора Фредгольма в (7). Собственные значения τ такого оператора являются решениями уравнения

$$\det(\mu_0 \varphi_k' - \tau E) = 0, \quad (9)$$

где E - единичная матрица шестого порядка. В развернутом виде (9) для нашего случая записывается следующим образом:

$$\left\{ \left(\varphi_k^{11} + \frac{1}{1-5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(\varphi_k^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(3\varphi_k^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(\varphi_k^{66} + \frac{1}{5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) - \right.$$

$$- 3(\varphi_k^{36})^2 \left(\varphi_k^{11} + \frac{1}{1-5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(\varphi_k^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) - (\varphi_k^{26})^2 \left(\varphi_k^{11} + \frac{1}{1-5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(3\varphi_k^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) -$$

$$- 3(\varphi_k^{23})^2 \left(\varphi_k^{11} + \frac{1}{1-5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(\varphi_k^{66} + \frac{1}{5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) - (\varphi_k^{16})^2 \left(\varphi_k^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(3\varphi_k^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) -$$

$$- 3(\varphi_k^{13})^2 \left(\varphi_k^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(\varphi_k^{66} + \frac{1}{5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) - (\varphi_k^{12})^2 \left(3\varphi_k^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) \left(\varphi_k^{66} + \frac{1}{5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) + (10)$$

$$+ 6\varphi_k^{23} \varphi_k^{26} \varphi_k^{36} \left(\varphi_k^{11} + \frac{1}{1-5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) + 6\varphi_k^{43} \varphi_k^{16} \varphi_k^{36} \left(\varphi_k^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) +$$

$$+ 2\varphi_k^{12} \varphi_k^{16} \varphi_k^{36} \left(3\varphi_k^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau \right) + 6\varphi_k^{12} \varphi_k^{13} \varphi_k^{23} \left(\varphi_k^{66} + \frac{1}{5x} \frac{1}{\mu_0} \tau \right) +$$

$$+ 3 [(\varphi_k^{12})^2 (\varphi_k^{36})^2 + (\varphi_k^{13})^2 (\varphi_k^{26})^2 + (\varphi_k^{16})^2 (\varphi_k^{23})^2 -$$

$$- 2(\varphi_k^{12} \varphi_k^{13} \varphi_k^{26} \varphi_k^{36} + \varphi_k^{12} \varphi_k^{16} \varphi_k^{23} \varphi_k^{36} + \varphi_k^{13} \varphi_k^{16} \varphi_k^{23} \varphi_k^{26})] \left[\frac{1}{\mu_0} \tau \right]^2 = 0.$$

Из уравнения (10) следует, что для каждого k имеется шесть решений $\tau_{k,i}$ ($i = 1, 2, \dots, 6$), причем два из них всегда нулевые ($\tau_{k,5} = \tau_{k,6} = 0$) и тем самым не являются собственными значениями. Температура ветвления (ТФВ) в данном случае находится из условия

$$\tau_{k,i} = 1, \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (II)$$

Считая, как это принято в [4], что $\Phi_K^{I2} \approx 0$, $\Phi_K^{26} \approx 0$, а также предполагая малость слагаемого $(\Phi_K^{I6})^2 (\Phi_K^{23})^2$, приближенно получим:

$$\tau_{k,1} = -M_0(1-5x)\Phi_K^{11}, \quad \tau_{k,2} = -M_0\Phi_K^{22}, \quad \tau_{k,3} = -3M_0\Phi_K^{33}, \quad \tau_{k,4} = -5xM_0\Phi_K^{60}. \quad (I2)$$

Таким образом, если ионы бария замещаются ионами другого сорта, то ТФВ для такого кристалла находится из (II) и (I2), и зависит как от баланса сил взаимодействия, плотности вещества, так и от концентрации замещающих ионов. Это значит, что наличие замещающих ионов должно смещать ТФВ в сторону увеличения или уменьшения. Последнее, как это было отмечено в начале работы для экспериментальных данных, имеет место для твердых растворов. При $x = 0$ из (II) и (I2) получаем условие для ТФВ в титанате бария, а при $x = 1/5$ имеем условие для другого перовскита. В зависимости от величины k будем иметь $4\alpha_k$ -мерное ветвление.

Теперь кратко остановимся на случае замещения ионов титана ионами другого сорта. Пусть $n_2 = y$ - концентрация замещающих ионов. Тогда $n_2 + n_6 = 1/5$ и кристалл описывается системой уравнений (I). В качестве известной совокупности функций, являющейся решением системы (I) при температуре Θ , берем пространственно однородные:

$$\rho_{02} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{1}{5} - y \right), \quad \rho_{0i} = \frac{1}{v_{0i}} \quad (i = 1, 3, \dots, 5), \quad \rho_{06} = \frac{1}{v_0} y \quad (I3)$$

и рассматриваем решение системы (7), отвечающее от (I3). Собственные значения оператора Фредгольма (7) в данном случае являются решениями уравнения (10), в котором скобка $(\Phi_K^{II} + \frac{1}{1-5x} \cdot \frac{1}{M_0} \tau)$ заменяется на $(\Phi_K^{II} + \frac{1}{M_0} \tau)$, $(\Phi_K^{22} + \frac{1}{M_0} \tau)$ - на $(\Phi_K^{22} + \frac{1}{1-5y} \cdot \frac{1}{M_0} \tau)$, скобка

$(\Phi_K^{66} + \frac{1}{5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} r)$ - на $(\Phi_K^{66} + \frac{1}{5y} \cdot \frac{1}{\mu_0} r)$. Тогда в том же приближении, что и (12), собственные значения оператора Фредгольма (7) имеют вид:

$$r_{K,1} = -\mu_0 \Phi_K^{44}, r_{K,2} = -\mu_0 (1-5y) \Phi_K^{22}, r_{K,3} = -3\mu_0 \Phi_K^{33}, r_{K,4} = -5y\mu_0 \Phi_K^{66} \quad (14)$$

Отсюда, при замещении ионов титана ионами другого сорта температура ФП для такого твердого раствора находится из (11) и (14).

Коэффициенты Φ_K^{ij} , входящие в уравнение (10), приведены в вычисленном виде в /3/. Они зависят от значений эффективных зарядов и параметров ξ_{ij} , δ_{ij} потенциалов Леннарда-Джонса взаимодействия структурных элементов кристалла. Поэтому и величина ТФП определяется теми же параметрами. Таким образом, температурная устойчивость различных перовскитов определяется в конечном итоге интенсивностью и характером сил взаимодействия между структурными элементами кристалла.

В заключение отметим, что отвечающие решения для твердых растворов строятся и анализируются таким же образом как и в /3,5/. В дальнейшем предполагается провести соответствующие расчеты, чтобы изучить поведение физических величин в окрестности ТФП для твердых растворов на основе перовскитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Божов В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Цур И.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Д., 1971, с.13-17.
2. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974, с.88-103.
3. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация системы уравнений самосогласованного поля для кристаллов со сложными решетками. - "Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки", т. 206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.197-215.

4. Devonshire A.F. Theory of Barium Titanate. Part I. -
Phyl. Mag., 1949, v. 40, p. 1040-1063.
5. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация системы уравнений
самосогласованного поля для кристаллов со сложными
решетками (II). - См. настоящий сборник, с.188-197.

УДК 530.1

Термодинамический формализм антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода антисегнетофаза-парафаза, Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1975, т.238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.3-17.

В рамках термодинамики рассмотрено поведение параметров упорядочения каждой из подрешеток, температуры фазового перехода, диэлектрической проницаемости, энтропии и др. характеристик антисегнетоэлектрических твердых растворов в зависимости от концентрации примеси в области фазового перехода антисегнетофаза-парафаза.

Библиография - 14 назв.

УДК 530.1

Статистика и кинетика процесса перестройки структуры в области сегнетоэлектрического фазового перехода, Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1975, т.238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с. 18-33.

Статистическими методами исследуются закономерности фазового превращения. Рассчитывается поведение параметров дальнего порядка, диэлектрической проницаемости, теплоемкости, радиуса корреляции и времени релаксации флуктуаций поляризации. Исследуется дисперсия диэлектрической проницаемости.

Иллюстр. - 3, библиогр. - 10 назв.

УДК 530.1

Термодинамический формализм антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода антисегнетофаза-сегнетофаза, Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1975, т. 238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.34-40.

Анализируется влияние концентрации примеси на физические характеристики антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности фазового перехода антисегнетофаза-сегнетофаза. Рассматривается поведение параметров упорядочения подрешеток, диэлектрической проницаемости, энтропии и др. характеристик кристалла.

Библиография - 4 назв.

УДК 530.1

Влияние концентрации примеси на размытие фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах, Ролов Б.Н., Юркевич В.Э., Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки, 1975, т. 238. Размытые фазовые переходы, вып.7. с. 41-59.

Анализируется влияние концентрации примеси на размытие физических характеристик сегнетоактивных твердых растворов в окрестности фазового перехода первого и второго рода. Рассматривается поведение поляризации, диэлектрической проницаемости, нелинейности, энтропии, теплоемкости и других характеристик кристалла. Получен ряд полезных соотношений.

Библиография - 10 назв.

УДК 530.1

Поведение параметра упорядочения в сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворах в области фазового перехода первого рода, Оркевич В.Э., Ролов Б.Н., Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1975, т. 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 60-86.

Даны расчетные таблицы поведения приведенного параметра упорядочения от приведенного постоянного внешнего электрического поля и приведенной температуры. Приводятся аналитические соотношения, позволяющие аппроксимировать поведение поляризации от упомянутых величин.

Таблицы - 21, библиогр. - 3 назв.

УДК 530.1

Влияние внешнего электрического поля на физические свойства сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности точки фазового перехода, Оркевич В.Э., Ролов Б.Н., Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 87-92.

Анализируется роль постоянного внешнего электрического поля в размытии физических характеристик сегнетоактивных твердых растворов в области температуры фазового перехода. Получен ряд полезных аналитических соотношений между отдельными физическими характеристиками кристалла и величиной поля.

Библиогр. - 3 назв.

УДК 530.1

С связи сегнетоэлектрического фазового перехода в титанате бария с бифуркацией системы уравнений самосогласованного поля статистической теории кристалла, Ивин В.А., Ролов Б.Н., Учен.зам. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. 238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с. 93-99.

Рассматривается возможность описания сегнетоэлектрического фазового перехода в титанате бария на основе изучения бифуркации соответствующей нелинейной задачи в статистической теории кристалла.

Библиогр. - 14 назв.

УДК 678.5.06:536.75+539.376

О пределах применимости температурного фактора приведения вязко-упругих полимеров, Андриксон Г.А., Молчанов Ю.М., Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.100-111.

Для полученного методами термодинамики неравновесных процессов выражения температурного фактора приведения произведен анализ возможных случаев сингулярности. Рассмотрено поведение времени релаксации степени завершенности релаксационного процесса вязко-упругих полимеров для случаев фазовых переходов первого и второго рода с учетом возможного размытия перехода. Полученные в ходе анализа случаи сингулярности температурного фактора приведения сопоставлены со случаями рассмотренных фазовых переходов.

Библиогр. - 15 назв.

УДК 530.1

К нарушению "закона двойки" для диэлектрической восприимчивости, Кузовков В.Н., Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 112-118.

Дается объяснение нарушения "закона двойки" для отношения наклонов обратных восприимчивостей. Согласно изложенным представлениям о механизме сегнетоэлектрического фазового перехода эффект может наблюдаться и для изотермической восприимчивости в случае механически свободного кристалла.

Иллюстр. - 3, библиогр. - 5 назв.

УДК 530.1

Размытые переходы в системах со связанными состояниями, Эбелинг В., Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 188-197.

Рассматривается характер фазового перехода в системах со связанными состояниями в газах и, главным образом, в плазме с учетом возможных химических реакций.

Иллюстр. - 4, библиогр. - 10 назв.

УДК 530.1

О скорости процесса поляризации и деполяризации сегнетоэлектрического кристалла, Кузовков В.Н., Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.132-141.

Методами термодинамики необратимых процессов дается оценка скорости распространения фронта поляризации.

Иллюстр. - 3, библиогр. - 6 назв.

УДК 530.1

Влияние концентрации примеси и гидростатического давления на фазовые переходы в сегнетополупроводниковых твердых растворах $Sb_{1-x}Bi_xS_7$,

Герзанич Е.И., Бутурлакин А.П., Чепур Д.В., Оркевич В.Э., Ролов Б.Н., Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 142-167.

Анализируются экспериментальные результаты поведения диэлектрической проницаемости сегнетополупроводникового твердого раствора $Sb_{1-x}Bi_xS_7$ в зависимости от концентрации примеси ($0 < x \leq 0,08$) и гидростатического давления. Приводится сравнение экспериментальных и теоретических результатов.

Иллюстр. - II, табл. - 2, библиогр. - 16 назв.

УДК 530.1

Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками (II), Ивин В.А., Ролов Б.Н., Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 168-187.

Строятся решения равновесного уравнения приближения самосогласованного поля, отвечающие от пространственно однородного в окрестности температуры фазового перехода. Рассматриваются шестимерное и восьмимерное ветвления, отвечающие фазовым переходам в кристаллическом состоянии. На их основе изучается смешанное состояние кристалла в окрестности температуры фазового перехода.

Библиогр. - II назв.

УДК 530.1

Бифуркация системы уравнений самосогласованного поля для кристаллов со сложными решетками (II), Ивин В.А., Рогов Б.Н., Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 188-197.

Строятся решения в первом вырожденном (18-мерное ветвление) случае, отвечающие от пространственно однородного решения. На их основе рассматривается смешанное состояние кристалла в окрестности температуры фазового перехода. Результаты иллюстрируются на примере титаната бария.

Библиогр. - 7 назв.

УДК 530.1

К статистической теории твердых растворов на основе перовскитов, Ивин В.А., Ролов Б.Н., Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1975, том 238. Размытые фазовые переходы, вып. 7, с. 198-203.

В приближении самосогласованного поля статистической теории кристалла рассматриваются твердые растворы на основе перовскитов и изучаются методом бифуркации соответствующей нелинейной системы уравнений. Получается и анализируется условие для температуры фазового перехода. Она зависит от плотности вещества, интегральной характеристики сил взаимодействия структурных элементов кристалла, от концентрации замещающих ионов.

Библиогр. - 5 назв.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. В. Э. Ю р к е в и ч, Б. Н. Р о л о в, Термодинамический формализм антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода антисегнетофаза-парафаза	3
2. В. Н. К у з о в к о в, Б. Н. Р о л о в, Статистика и кинетика процесса перестройки структуры в области сегнетоэлектрического фазового перехода ..	18
3. В. Э. Ю р к е в и ч, Б. Н. Р о л о в, Термодинамический формализм антисегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода антисегнетофаза-сегнетофаза	34
4. Б. Н. Р о л о в, В. Э. Ю р к е в и ч, Влияние концентрации примеси на размытие фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах	41
5. В. Э. Ю р к е в и ч, Б. Н. Р о л о в, Поведение параметра упорядочения в сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворах в области фазового перехода первого рода	60
6. В. Э. Ю р к е в и ч, Б. Н. Р о л о в, Влияние внешнего электрического поля на физические свойства сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности точки фазового перехода	87
7. В. А. И в и н, Б. Н. Р о л о в, О связи сегнетоэлектрического фазового перехода в титанате бария с бифуркацией системы уравнений самосогласованного поля статистической теории кристалла	93

8. Г. А. Андриксон, Ю. М. Молчанов,
О пределах применимости температурного фактора
приведения вязко-упругих полимеров 100
9. В. Н. Кузовков, К нарушению "закона
двойки" для диэлектрической восприимчивости 112
10. В. Эбелинг, Размытые переходы в системах
со связанными состояниями 119
11. В. Н. Кузовков, О скорости процесса го-
ляризации и дегполяризации сегнетоэлектрического
кристалла 132
12. Е. И. Герзанич, А. П. Бутурлакин,
Д. В. Чепур, В. Э. Юркевич,
Б. Н. Ролов, Влияние концентрации примеси и
гидростатического давления на фазовые переходы в
сегнетополупроводниковых твердых растворах 142
13. В. А. Ивин, Б. Н. Ролов, Бифуркация
уравнения самосогласованного поля для кристаллов
с простыми решетками (II) 168
14. В. А. Ивин, Б. Н. Ролов, Бифуркация си-
стемы уравнений самосогласованного поля для кри-
сталлов со сложными решетками (II) 188
15. В. А. Ивин, Б. Н. Ролов, К статистичес-
кой теории твердых растворов на основе перовски-
тов 198

Ученые записки, том 238

РАЗМЫТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск VII

Редактор Т. Черепанова
Технический редактор В. Ивин
Корректор Э. Бормане

Латвийский государственный университет
Рига 1975

Подписано к печати 20.08.75. ЯТ 04194. Зак. № 1075.
5/3 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л. 13,8. Уч.-и.л. 10,3
Тираж 350 экз. Цена I р.3к.

Отпечатано на роталпринте, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки