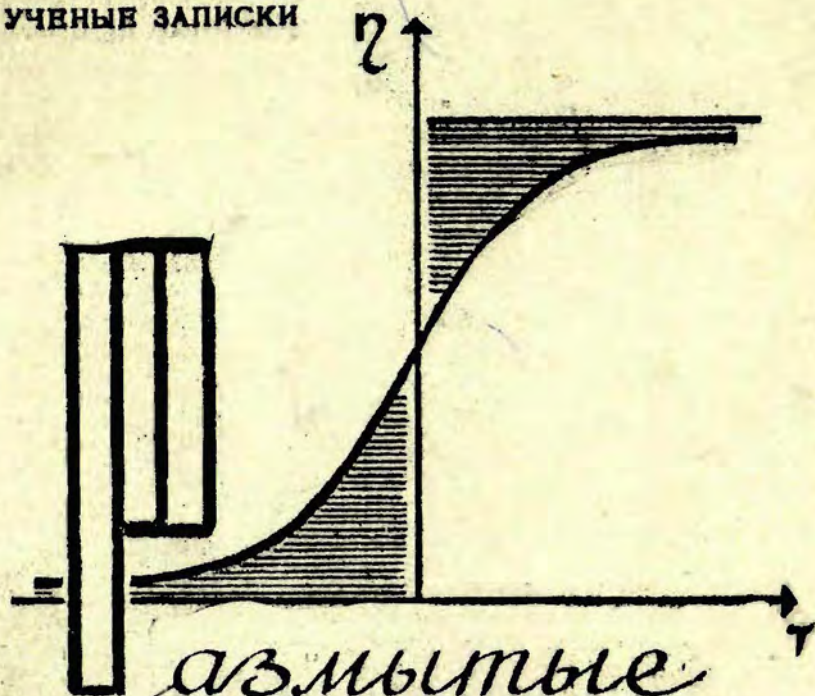


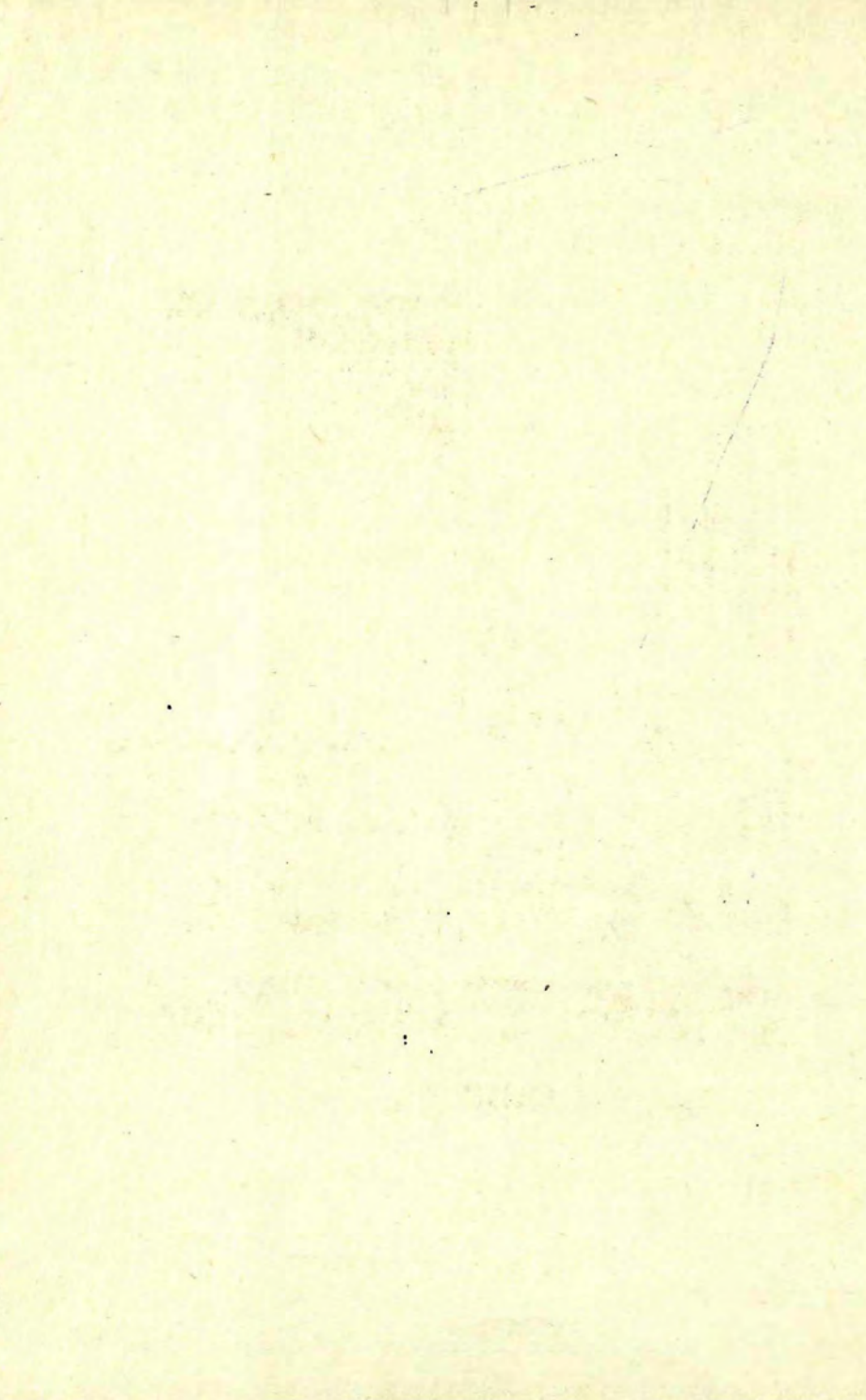
УЧЕБНЫЕ ЗАПИСКИ



азмьтые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК 8

РИГА 1978



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 256

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск VIII

Под общей редакцией Б.Н.Ролова

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1976

Размытые фазовые переходы, вып.8, Учен.зап.
Латв.гос.ун-та, 1976, т.256

В сборник включена часть результатов исследований, выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского государственного университета им.П.Стучки или в сотрудничестве членов кафедры с другими учреждениями в 1975 году, которые непосредственно или косвенно связаны с проблемой размытых фазовых переходов в твердых телах. Работы главным образом посвящены четырем направлениям: 1) теоретической разработке модельных представлений сегнетоэлектрического фазового перехода, основанных на предположении о неупорядоченных решетках; 2) развитию метода бифуркации нелинейных интегральных уравнений самосопряженного поля в теории фазовых переходов в твердом теле; 3) дальнейшему развитию термодинамической теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой; 4) проблеме сосуществования сегнетоэлектричества и сверхпроводимости.

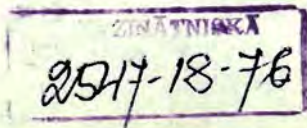
Сборник предназначен для студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области твердого тела, особенно физики сегнетоэлектриков, диэлектриков, магнетиков, полупроводников и сверхпроводников, а также может быть использован научными сотрудниками этих специальностей.

Табл.-I, иллюстр. - I7, библиогр. - 59 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки от 25 июня 1976 года

© Латвийский государственный университет им.П.Стучки, 1976

Р 20402-084y 208-76
М 812(II)-76



ВЗАИМОСВЯЗИ КРИТИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ В СЕГНЕТОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Данная работа посвящена анализу влияния концентрации примеси в сегнетоактивных твердых растворах на поведение критических индексов и их взаимосвязи. Используется теория подобия, сравнительно недавно нашедшая своё применение в решении проблемы фазовых переходов /1/, позволяющая на основе поведения всего двух параметров α_E и α_ε (α_E - параметр подобия, связанный с приведенной температурой $\varepsilon = [T - T_0(x)] / T_0(x)$, где $T_0(x)$ - температура фазового перехода кристалла, T - температура кристалла, x - концентрация примеси, а параметр α_E - с величиной внешнего постоянного электрического поля E) определить практически все критические индексы.

Богатый экспериментальный материал по сегнетоактивным твердым растворам /2/ указывает на тот факт, что под влиянием концентрации примеси поведение физических характеристик кристалла в окрестности точки фазового перехода меняется как в количественном, так и в качественном отношении (фазовый переход из точечного превращается в размытый), что, естественно, должно проявляться также и в поведении критических индексов. Существуют также теоретические исследования подобного плана. Например, в работе /3/ на основе модели Изинга рассчитаны поправки к критическим индексам, обусловленные влиянием концентрации примеси, а сами индексы представлены в виде

$$A(x) = A_0 + A_1 x + O(x^2), \quad (I)$$

где A_0 - соответствующий индекс при $x=0$, а A_1 - коэффициент, характеризующий концентрационную зависимость.

В данной работе этот вопрос рассмотрен с несколько других позиций. Как уже было отмечено ранее, как теоре-

тические /3/, так и экспериментальные исследования /2/ указывают на то, что критические индексы зависят от концентрации примеси. Однако, учитывая, что каждый из них согласно теории подобия может быть выражен через параметр подобия α_E и α_ε , можно утверждать, что сами параметры также зависят от концентрации примеси. Поэтому логично постулировать концентрационную зависимость этих параметров в определенном приближении, а затем проследить на каждом отдельном критическом индексе эту зависимость, найти поправочные концентрационные функции для каждого индекса и определить их взаимосвязи.

Наконец, следует отметить, что определенное основание для проведения такого исследования представляет собой работа /4/ по так называемой "восьмивершинной" модели. На языке двумерной модели Изинга это означает наличие двух подрешеток, причем наряду с обычными парными взаимодействиями внутри каждой подрешетки учитываются также четвертные взаимодействия между подрешетками, т.е. в энергии системы появляются слагаемые типа $\lambda \sum \delta_i \delta_j \delta_k \delta_\ell$, где индексы i, j относятся к одной, а k, ℓ - к другой подрешетке, при этом узлы i, j, k, ℓ являются ближайшими соседями в кристаллической решетке, λ - параметр взаимодействия. Основным результатом этой работы состоит в том, что критические индексы непрерывным образом зависят от параметра взаимодействия λ , т.е. от энергии взаимодействия между частицами, а все соотношения теории подобия выполняются по-прежнему /5/.

При рассмотрении сегнетоактивных твердых растворов, когда непрерывным образом меняется концентрация примеси, естественно предположить, что меняется энергия взаимодействия между частицами, так как меняется сорт взаимодействующих частиц, и, следовательно, критические индексы будут непрерывным образом зависеть от x .

Ограничиваясь линейным приближением по концентрации примеси, параметры подобия имеют вид

$$\alpha_E(x) = \alpha_E^{01} + (\alpha_E^{02} - \alpha_E^{01})x, \quad \alpha_\varepsilon(x) = \alpha_\varepsilon^{01} + (\alpha_\varepsilon^{02} - \alpha_\varepsilon^{01})x, \quad (2)$$

где α_E^{01} и α_E^{01} , α_E^{02} и α_E^{02} параметры подобия для чистой первой и второй компоненты соответственно.

Рассмотрим поведение критического индекса β , определяющего показатель степени ε для параметра упорядочения при $\varepsilon=0$ и $\varepsilon \rightarrow 0$. Согласно /6/, с учётом (2) имеем

$$\beta(x) = \frac{1 - \alpha_E(x)}{\alpha_E(x)} = \beta^{01} \frac{1 + \left[\frac{\beta^{02}}{\beta^{01}} \frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x}{1 + \left[\frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x} = \beta^{01} \frac{1 + [K_\beta K_\varepsilon - 1] x}{1 + [K_\varepsilon - 1] x} = \beta^{01} \beta', \quad (3)$$

где β^{01} - определяет критический индекс β для чистой первой компоненты, а β' - поправочную концентрационную функцию. Как видно из (3), величины β' , K_β и K_ε имеют вид

$$K_\varepsilon = \frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}}, \quad K_\beta = \frac{\beta^{02}}{\beta^{01}}, \quad \beta' = \frac{1 + [K_\beta K_\varepsilon - 1] x}{1 + [K_\varepsilon - 1] x}, \quad (4)$$

где β^{02} - критический индекс $\beta(x)$ для чистой второй компоненты. Из (3) видно также, что при $x=1$, $\beta(x) \rightarrow \beta^{02}$, т.е. выполняется граничное условие.

Аналогичным образом проанализируем поведение критического индекса $1/\delta(x)$ /6/, характеризующего показатель степени ε для параметра упорядочения при условии $\varepsilon = 0$ и $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$\delta(x) = \frac{\alpha_E(x)}{1 - \alpha_E(x)} = \delta^{01} \frac{1 + \left[\frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x}{1 + \left[\frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} \frac{\delta^{01}}{\delta^{02}} - 1 \right] x} = \delta^{01} \frac{1 + [K_\varepsilon - 1] x}{1 + \left[\frac{K_\varepsilon}{K_\delta} - 1 \right] x} = \delta^{01} \delta', \quad (5)$$

где

$$K_\varepsilon = \frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}}, \quad K_\delta = \frac{\delta^{02}}{\delta^{01}}, \quad \delta' = \frac{1 + [K_\varepsilon - 1] x}{1 + \left[\frac{K_\varepsilon}{K_\delta} - 1 \right] x}, \quad (6)$$

а верхние индексы "01" или "02" здесь и в будущем определяют принадлежность соответствующей величины к чистой первой ($x=0$) или второй ($x=1$) компоненте соответственно.

Поведение изотермической восприимчивости при $E=0$ и $\xi \rightarrow 0$ в точке фазового перехода характеризуется критическим индексом γ , который с учетом /6/ и (2) может быть представлен в виде

$$\gamma(x) = \frac{2\alpha_E(x)-1}{\alpha_E(x)} = \gamma^{01} \frac{1 + \left[\frac{\gamma^{02}}{\gamma^{01}} \frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x}{1 + \left[\frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x} = \gamma^{01} \frac{1 + [k_\gamma k_E - 1]x}{1 + [k_E - 1]x} = \gamma^{01} \gamma', \quad (7)$$

где

$$k_\gamma = \frac{\gamma^{02}}{\gamma^{01}}, \quad \gamma' = \frac{1 + [k_\gamma k_E - 1]x}{1 + [k_E - 1]x}. \quad (8)$$

Полученные соотношения позволяют записать равенство Уидома /6/ в общем виде

$$\gamma(x) = \beta(x) [\delta(x) - 1], \quad (9)$$

откуда, учитывая, что оно должно также выполняться и для предельного случая $x=0$, получаем

$$\gamma' = \beta' \frac{\delta' - \kappa^*}{1 - \kappa^*}, \quad (10)$$

где $\kappa^* = 1/\delta^{01}$. С другой стороны, равенство Уидома можно записать для обоих предельных случаев ($x=0$ и $x=1$), откуда имеем

$$\frac{\gamma^{02}}{\gamma^{01}} = \frac{\beta^{02}}{\beta^{01}} \frac{\delta^{02} - 1}{\delta^{01} - 1}. \quad (11)$$

Соотношение (11) позволяет получить коэффициент κ^* в виде

$$\kappa^* = \frac{k_\gamma - k_\delta k_\beta}{k_\gamma - k_\beta}, \quad (12)$$

откуда модифицированное соотношение Уидома (10) для правочных функций преобразуется к виду

$$\gamma' k_\beta [k_\delta - 1] = \beta' \{ \delta' (k_\gamma - k_\beta) - (k_\gamma - k_\delta k_\beta) \}. \quad (13)$$

Необходимо отметить, что равенство (10) должно выполняться для любого значения x , следовательно, коэффициенты при

одинаковых степенях x должны быть тождественно равны /7/. Из этого условия следуют два дополнительных равенства

$$K^* = 1 + \frac{K_E}{K_\delta K_\epsilon} \frac{1 - K_\delta}{K_\gamma - K_\rho}, \quad K_E = K_\delta K_\rho K_\epsilon, \quad (14)$$

откуда, наряду с (13), модифицированное равенство Уидома может быть также представлено в виде

$$\gamma' K_E (K_\delta - 1) = \beta' \{ (\delta' - 1) K_\delta K_\epsilon (K_\gamma - K_\rho) - K_E (1 - K_\delta) \}. \quad (15)$$

Сопоставление первого равенства (14) и (12) не дает новых взаимосвязей между коэффициентами n_i , а повторяет второе тождество (14).

Рассмотрим далее поведение целевого показателя Δ , связанного по определению с поведением производных от потенциала Гиббса по полю /8/. На основе /6/ с учетом (2) получаем

$$\Delta(x) = \frac{\alpha_E(x)}{\alpha_\epsilon(x)} = \Delta^{01} \frac{1 + \left[\frac{\Delta^{02}}{\Delta^{01}} \frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_\epsilon^{01}} - 1 \right] x}{1 + \left[\frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_\epsilon^{01}} - 1 \right] x} = \Delta^{01} \frac{1 + [K_\Delta K_E - 1] x}{1 + [K_E - 1] x} = \Delta^{01} \Delta', \quad (16)$$

где

$$K_\Delta = \frac{\Delta^{02}}{\Delta^{01}}, \quad \Delta' = \frac{1 + [K_\Delta K_E - 1] x}{1 + [K_E - 1] x} \quad (17)$$

Учитывая (3), (5) и (16), получаем

$$\Delta(x) = \beta(x) \delta(x), \quad (18)$$

откуда для концентрационных поправок имеем

$$\Delta' = \beta' \cdot \delta'. \quad (19)$$

Аналогично (14) из уравнения (19) можно получить дополнительные соотношения

$$K_\Delta = K_\delta K_\rho, \quad (20)$$

что с учетом (14) дает

$$K_E = K_\Delta K_\epsilon. \quad (21)$$

Из (10) и (19) получаем

$$\Delta' = \delta' (1 - \kappa^*) + \beta' \kappa^*, \quad (22)$$

где κ^* задано соотношением (12) или (14).

Критический индекс α характеризует поведение теплоемкости в точке фазового перехода и с учетом /6/ и (2) может быть представлен в виде

$$\alpha(x) = \rho - \frac{1}{\alpha_\varepsilon(x)} = \alpha^{01} \frac{1 + \left[\frac{\alpha^{02}}{\alpha^{01}} \frac{\alpha_\varepsilon^{02}}{\alpha_\varepsilon^{01}} - 1 \right] x}{1 + \left[\frac{\alpha_\varepsilon^{02}}{\alpha_\varepsilon^{01}} - 1 \right] x} = \alpha^{01} \frac{1 + [\kappa_\alpha \kappa_\varepsilon - 1] x}{1 + [\kappa_\varepsilon - 1] x} = \alpha^{01} \cdot \alpha', \quad (23)$$

где

$$\kappa_\alpha = \frac{\alpha^{02}}{\alpha^{01}}, \quad \alpha' = \frac{1 + [\kappa_\alpha \kappa_\varepsilon - 1] x}{1 + [\kappa_\varepsilon - 1] x}, \quad (24)$$

откуда, учитывая (3) и (5), получаем неравенство Гриффитса /6/ в виде равенства

$$\alpha(x) + \beta(x) [\delta(x) + 1] = 2. \quad (25)$$

Используя полученное равенство для двух предельных случаев $x=0$ и $x=1$, имеем

$$\kappa_\beta \frac{\kappa_\delta + \kappa^*}{1 + \kappa^*} = \frac{2 - \alpha^{02}}{2 - \alpha^{01}}. \quad (26)$$

С другой стороны, уравнение (25) с учетом лишь одного граничного условия $x=0$ может быть приведено к виду

$$\beta' \frac{\delta' + \kappa^*}{1 + \kappa^*} = \frac{2 - \alpha' \alpha^{01}}{2 - \alpha^{01}}, \quad (27)$$

откуда получаем модифицированное равенство Гриффитса для поправочных функций

$$A \alpha' + B \beta' (\delta' + \kappa^*) = D, \quad (28)$$

где

$$A = \kappa_\beta (\kappa_\delta + \kappa^*) - (1 + \kappa^*), \quad B = 1 - \kappa_\alpha, \quad D = \kappa_\delta \left(\kappa_\beta - \frac{\kappa_\alpha}{\kappa_\delta} \right) + \kappa^* (\kappa_\beta - \kappa_\alpha). \quad (29)$$

Приравняв коэффициенты при одинаковых x в соотношении (28), получаем дополнительные связи между критическими индексами

$$K_{\alpha} = \frac{K_E - K_{\delta}}{K_E - \frac{K_{\delta}}{2}} \quad (30)$$

Соотношение (30) с учетом (14) преобразуется к виду

$$K_{\alpha} = \frac{K_{\beta} K_E - 1}{K_{\beta} K_E - 1/2}, \quad (31)$$

а с учетом (21)

$$K_{\alpha} = \frac{K_{\Delta} K_E - K_{\delta}}{K_{\Delta} K_E - \frac{K_{\delta}}{2}} \quad (32)$$

Однако полученные результаты не позволяют связать между собой коэффициенты K_{γ} , K_E , K_{δ} , K_{β} , K_{ϵ} . Это можно сделать следующим образом. Из определения критического индекса α (23) с учетом граничных условий получаем

$$\alpha_{cr} = \frac{2[K_E - 1]}{K_{\alpha} K_E - 1} \quad (33)$$

На основе (26) и (33) получаем дополнительное соотношение

$$K^* = \frac{1 - K_E}{K_{\beta} K_E - 1}, \quad (34)$$

позволяющее выполнить намеченную задачу. Из (34) и (12) имеем

$$K_{\delta} = \frac{2K_E - K_{\delta} + 1}{K_{\beta} K_E + K_E - 2} K_{\beta}, \quad (35)$$

откуда с помощью (14) или (21) можно перейти также и к другим представлениям

$$K_{\delta} = \frac{2K_{\delta} K_{\beta} K_E - K_{\delta} + 1}{K_{\beta} K_E + K_{\delta} K_{\beta} K_E - 2} K_{\beta} = \frac{2K_{\Delta} K_E - K_{\delta} + 1}{K_{\beta} K_E + K_{\Delta} K_E - 2} K_{\beta} \quad (36)$$

Модифицированное уравнение Гриффитса (28) с учетом (10) преобразуется к виду

$$A\alpha' + B(1 - K^*)\delta' + 2B\beta'K^* - D, \quad (37)$$

представляющего собой частный вариант для поправочных концентрационных функций общего уравнения вида

$$\alpha(x) + 2\beta(x) + \gamma(x) = 2. \quad (38)$$

Кроме того, полученные результаты позволяют получить дополнительные взаимосвязи. Так из (22) и (37) следует

$$\Delta' = \frac{D}{2B} + \delta' \frac{1-\kappa^*}{2} - \frac{A}{2B} \alpha', \quad (39)$$

что является подобно (37) аналогом общего уравнения

$$\Delta(x) = 1 - \frac{1}{2} [\gamma(x) - \alpha(x)]. \quad (40)$$

Аналогично из (10) и (37) получаем

$$\delta' = \frac{2B(1-\kappa^*)\kappa^*\delta'}{D - A\alpha' - B(1-\kappa^*)\delta'} + \kappa^* \quad (41)$$

соотношение между поправочными концентрационными функциями, отвечающее общему уравнению

$$\delta(x) = \frac{2 - \alpha(x) + \gamma(x)}{2 - \alpha(x) - \gamma(x)}. \quad (42)$$

Критический индекс φ характеризует поведение теплоемкости при $T=T_0$ и $E \rightarrow 0$. Учитывая /6/ и (2), имеем

$$\varphi(x) = \frac{2\alpha_E(x)-1}{\alpha_E(x)} = \varphi^{01} \frac{1 + \left[\frac{\varphi^{02}}{\varphi^{01}} \frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x}{1 + \left[\frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x} = \varphi^{01} \frac{1 + [\kappa_\varphi \kappa_E - 1] x}{1 + [\kappa_E - 1] x} = \varphi^{01} \cdot \varphi', \quad (43)$$

где

$$\kappa_\varphi = \frac{\varphi^{02}}{\varphi^{01}}, \quad \varphi' = \frac{1 + [\kappa_\varphi \kappa_E - 1] x}{1 + [\kappa_E - 1] x}. \quad (44)$$

Из (43), (23), (3) и (5) следует взаимосвязь между коэффициентами α , β , δ и φ

$$\varphi(x) \beta(x) \delta(x) = \alpha(x), \quad (45)$$

откуда поправочные функции удовлетворяют соотношению

$$\varphi' \beta' \delta' = \alpha', \quad (46)$$

а коэффициенты отношения критических индексов для первой и второй компоненты подчиняются равенству

$$K_{\varphi} = \frac{1}{K_{\beta}} - \frac{K_E}{K_E} (K_{\beta} - K_{\alpha}) = \frac{K_{\alpha}}{K_{\beta} K_{\beta}} = \frac{K_{\alpha}}{K_{\alpha}} = \frac{K_{\alpha} K_E}{K_E} = \dots \quad (47)$$

На основе полученных выше соотношений можно расширить равенство и получить дополнительные взаимосвязи. Поведение энтропии при этих же условиях характеризуется критическим индексом φ , который с учетом /6/ и (2) можно представить в виде

$$\varphi(x) = \frac{1 - \alpha_E(x)}{\alpha_E(x)} = \varphi^{01} \frac{1 + \left[\frac{\psi^{02}}{\psi^{01}} \frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x}{1 + \left[\frac{\alpha_E^{02}}{\alpha_E^{01}} - 1 \right] x} = \varphi^{01} \frac{1 + [K_{\psi} K_E - 1] x}{1 + [K_E - 1] x} = \varphi^{01} \varphi', \quad (48)$$

где

$$K_{\psi} = \frac{\psi^{02}}{\psi^{01}}, \quad \varphi' = \frac{1 + [K_{\psi} K_E - 1] x}{1 + [K_E - 1] x}, \quad (49)$$

откуда получаем

$$\varphi(x) \beta(x) \delta(x) = 1 - \alpha(x). \quad (50)$$

На основе (50) легко получить соотношение для поправочных функций

$$\varphi' \beta' \delta' = \frac{z - \alpha'}{z - 1}, \quad (51)$$

где величина z также определяется из выражения (50) путем его последовательного применения для первой и второй компоненты

$$z = 1/\alpha^{01} = \frac{K_{\psi} K_{\beta} K_{\delta} - K_{\alpha}}{K_{\psi} K_{\beta} K_{\delta} - 1}, \quad (52)$$

откуда с учетом (26) имеем

$$K_{\psi} = \frac{z + K_{\alpha} - 2z K_{\alpha}}{2 - K_{\alpha} - z}, \quad (53)$$

где

$$\alpha = \kappa_{\beta} \frac{\kappa_{\delta} + \kappa^*}{1 + \kappa^*} \quad (54)$$

Аналитическое выражение (54) позволяет связать коэффициент κ_{ψ} (53) через κ^* со всеми остальными отношениями критических индексов. Кроме того, из (46), (51) и (28) получаем соотношение

$$\psi' + 2\psi' = \frac{1}{\beta' \delta'} \frac{\left[\frac{D}{A} - \frac{B}{A} \beta' (\delta' + \kappa^*) \right] (z-3) + 2z}{z-1}, \quad (55)$$

являющееся модифицированным выражением общего уравнения /6/, которое с учетом (2) имеет вид

$$\varphi(x) + 2\psi(x) = 1 + 1/\delta(x). \quad (56)$$

Таким образом, проведенный анализ позволил в линейном приближении по концентрации примеси параметров подобия рассматривать концентрационную зависимость критических индексов, получить аналитические выражения для поправочных функций и их взаимосвязей, которые приведены в таблице I.

В заключение следует отметить, что, учитывая результаты /3/ для небольших концентраций примеси, можно пытаться связать некоторые введенные параметры с микроскопическими характеристиками кристалла. Так, например, согласно /3/ для двумерной модели Изинга с учетом взаимодействия ближайших соседей критический индекс γ , характеризующий поведение восприимчивости в окрестности точки фазового перехода, может быть представлен в виде

$$\gamma(x) = \gamma_0 \left[1 + \frac{4x}{\pi \left\{ \coth \frac{\lambda}{\kappa T_0(x)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right\}^2} \right], \quad (57)$$

где второй сомножитель определяет поправочный множитель, характеризующий влияние концентрации примеси, а величина λ , как было отмечено выше, является микроскопическим параметром, характеризующим взаимодействие между ближайшими соседями в кристаллической решетке. Аналогичным образом

Таблица I

Критические показатели и соотношения между ними на основе гипотезы подобия	Соотношения между поправочными концентрационными функциями критических показателей	Дополнительные соотношения
1. $\delta(x) = \rho(x) [\delta(x) - 1]$	$\delta' = \rho' \frac{\delta' - \kappa^*}{1 - \kappa^*}$ $\delta' \kappa_\rho [\kappa_\delta - 1] = \rho' \{ \delta' (\kappa_\gamma - \kappa_\rho) - (\kappa_\delta - \kappa_\rho \kappa_\rho) \}$ $\delta' \kappa_\epsilon (\kappa_\delta - 1) = \rho' \{ (\delta' - 1) \kappa_\delta \kappa_\epsilon (\kappa_\gamma - \kappa_\rho) - \kappa_\epsilon (1 - \kappa_\epsilon) \}$	$\kappa^* = \frac{1}{\delta'} = \frac{\kappa_\gamma - \kappa_\delta \kappa_\rho}{\kappa_\gamma - \kappa_\rho} = 1 + \frac{\kappa_\epsilon}{\kappa_\delta \kappa_\epsilon} \frac{1 - \kappa_\delta}{\kappa_\gamma - \kappa_\rho}$
2. $\Delta(x) = \rho(x) \delta(x)$	$\Delta' = \rho' \delta'$	$\kappa_\epsilon = \kappa_\delta \kappa_\rho \kappa_\epsilon$
3. $\Delta(x) = \rho(x) + \delta(x)$	$\Delta' = \rho' \kappa^* + \delta' (1 - \kappa^*)$	$\kappa_\Delta = \kappa_\delta \kappa_\rho \quad \kappa_\epsilon = \kappa_\Delta \kappa_\epsilon$
4. $\alpha(x) + \rho(x) [\delta(x) + 1] = 2$	$A \alpha' + B \rho' (\delta' + \kappa^*) = D$ $A = \kappa_\rho (\kappa_\delta + \kappa^*) - (1 + \kappa^*) \quad B = 1 - \kappa_\alpha$ $D = \kappa_\delta (\kappa_\rho - \frac{\kappa_\alpha}{\kappa_\delta}) + \kappa^* (\kappa_\rho - \kappa_\alpha)$	$\kappa_\alpha = \frac{\kappa_\epsilon - \kappa_\delta}{\kappa_\epsilon - \frac{\kappa_\delta}{2}} = \frac{\kappa_\rho \kappa_\epsilon - 1}{\kappa_\rho \kappa_\epsilon - \frac{1}{2}} = \frac{\kappa_\Delta \kappa_\epsilon - \kappa_\delta}{\kappa_\Delta \kappa_\epsilon - \frac{\kappa_\delta}{2}}$
5. $\alpha(x) + 2\rho(x) + \delta(x) = 2$	$A \alpha' + 2B \kappa^* \rho' + B(1 - \kappa^*) \delta' = D$	$\kappa_\delta = \frac{2\kappa_\epsilon - \kappa_\delta + 1}{\kappa_\rho \kappa_\epsilon + \kappa_\epsilon - 2} \quad \kappa_\rho = \frac{2\kappa_\delta \kappa_\rho \kappa_\epsilon - 2\kappa_\delta + 1}{\kappa_\rho \kappa_\epsilon + \kappa_\rho \kappa_\epsilon \kappa_\delta - 2} = \frac{1}{\omega}$
6. $\Delta(x) = 1 + \frac{1}{2} [\delta(x) - \alpha(x)]$	$\Delta' = \frac{D}{2B} + \delta' \frac{1 - \kappa^*}{2} - \frac{A}{2B} \alpha'$	$= \frac{2\kappa_\Delta \kappa_\epsilon - \kappa_\delta + 1}{\kappa_\rho \kappa_\epsilon + \kappa_\Delta \kappa_\epsilon - 2} \kappa_\rho$
7. $\delta(x) = \frac{2 - \alpha(x) + \rho(x)}{2 - \alpha(x) - \rho(x)}$	$\delta' = \frac{2B(1 - \kappa^*) \kappa^* \delta' + \kappa^*}{D - A\alpha' - B(1 - \kappa^*) \delta'}$	$\kappa_\varphi = \frac{1}{\kappa_\delta} - \frac{\kappa_\epsilon}{\kappa_\epsilon} (\kappa_\rho - \kappa_\alpha)$
8. $\rho(x) [\delta(x) + 1] = [2 - \alpha(x)] [\delta(x) - 1]$	$\delta' [1 - \frac{\delta' \kappa^*}{2\kappa^*}] = \frac{D - A\alpha'}{2B\kappa^*} \frac{\delta' - \kappa^*}{1 - \kappa^*}$	$\kappa_\psi = \frac{2 + \kappa_\alpha - 2\delta \kappa_\alpha}{2 - \kappa_\alpha - \delta} \quad \delta = \kappa_\rho \frac{\kappa_\delta + \kappa^*}{1 + \kappa^*}$
9. $\varphi(x) \rho(x) \delta(x) = \alpha(x)$	$\varphi' \rho' \delta' = \alpha'$	
10. $\varphi(x) \rho(x) \delta(x) = 1 - \alpha(x)$	$\varphi' \rho' \delta' \frac{2 - \alpha'}{2 - 1} = \frac{1}{2 - 1} = \frac{\kappa_\psi \kappa_\rho \kappa_\delta - \kappa_\alpha}{\kappa_\psi \kappa_\rho \kappa_\delta - 1}$	
11. $\varphi(x) + 2\rho(x) = 1 + \frac{1}{2} \delta(x)$	$\varphi' + 2\rho' = \frac{1}{\delta' \rho'} \left[\frac{D}{A} - \frac{B}{A} \rho' (\delta' + \kappa^*) \right] (\delta' - 1) + 2\delta'$	

для небольших концентраций можно представить соотношение (8), путем разложения в ряд по x в окрестности точки $x=0$. Ограничиваясь линейным приближением, получаем

$$\gamma^1 = 1 + \kappa_{\epsilon} (\kappa_{\gamma}^{-1}) x. \quad (58)$$

Следовательно, параметры подобия через предельные отношения для первой и второй компоненты могут быть связаны с микроскопическим параметром λ . Учитывая (57) и (58), имеем

$$\kappa_{\epsilon} (\kappa_{\gamma}^{-1}) = \frac{4}{\pi \left[\coth \frac{\lambda}{\kappa T_0(x)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right]^2}, \quad (59)$$

откуда через полученные выше соотношения (см. табл. I) аналогичным образом можно связать также и другие коэффициенты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паташинский А.З. Теория фазовых переходов второго рода, основанная на гипотезе подобия. - В кн.: Работы по физике твердого тела. Новосибирск, 1968, вып. 3, с. 7-97.
2. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Отв. ред. Смоленский Г.А. Л., "Наука", 1971. 476 с.
3. Suzuki M. On the critical behaviour of the Ising model with impurities existence of anomalous logarithmic terms. - "J. Phys. C: Solid State Phys.", 1974, v. 7, p. 255-260.
4. Baxter R.J. Eight-Vertex Model in Lattice Statistics. - "Phys. Rev. Let.", 1971, v. 26, p. 832-833.
5. Дайсон Ф., Монрол Э., Кац М. Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973, с. 7-16.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973, с. 78-282.
7. Хемминг Р.В. Численные методы. М., 1972, с. 14-398.

8. Essam J.W., Fisher M.E. Pade approximant studies of the lattice gas and Ising ferromagnet below the critical point. - "J.Chem.Phys.", 1963, v.38, N 4, p. 802-812.

2014-18-76

В.Н.Кузовков, В.Э.Юревич

ДВИЖЕНИЕ ДОМЕННЫХ СТенок В КРИСТАЛЛАХ ТИПА BaTiO_3

Как известно [1], переполяризация сегнетоэлектрического кристалла под воздействием электрического поля не является однородной, а осуществляется путем зарождения доменов и их разрастания посредством движения доменных стенок. Модельные теории этого явления базируются на ряде произвольных допущений о зависимости роста от времени и поля, о "механических" свойствах стенок и т.д. В настоящей работе излагается подход к проблеме, основанный на применении методов нелинейной термодинамики необратимых процессов.

Термодинамический потенциал единицы объема берем в форме разложения Гинзбурга-Девоншира:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_0) P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{2} \epsilon (\nabla P)^2 - EP, \quad (1)$$

где P - поляризация, E - внешнее электрическое поле, T_0 - температура Кюри-Вейсса. Зависимостью коэффициентов α , β , γ и ϵ от температуры пренебрегаем. Термодинамический потенциал системы Ψ представляет собой функционал распределения поляризации по кристаллу

$$\Psi = \int \varphi dV. \quad (2)$$

Скорость приближения параметра упорядочения P к его равновесному значению определяется кинетическим уравнением

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -L \frac{\delta \Psi}{\delta P} = -L \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} - \nabla \frac{\partial}{\partial (\nabla P)} \varphi \right), \quad (3)$$

где предполагается, что кинетический коэффициент L не имеет особенностей вблизи точки перехода. В (3) использовано определение функциональной производной $\frac{\delta \varphi}{\delta P}$.

Уравнение (3) может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S = \Delta_{\vec{\eta}} S - \frac{\partial}{\partial S} \varphi(S) \quad (4)$$

через приведенные величины. Для этого в случае фазового перехода первого рода ($\beta < 0$) делаем подстановки

$$\vec{\eta} = \left(\frac{\beta^2}{\gamma \varepsilon} \right)^{1/2} \vec{\tau}, \quad \tau = L \frac{\beta^2}{\gamma} t, \quad (5)$$

$$P^2 = - \frac{\beta}{\gamma} S^2, \quad E = \left(- \frac{\beta}{\gamma} \right)^{1/2} e, \quad \Theta = \frac{\alpha (T - T_0)}{\beta^2} \gamma, \quad (6)$$

$$\varphi(S) = \frac{1}{2} \Theta S^2 - \frac{1}{2} S^4 + \frac{1}{6} S^6 - e S, \quad (7)$$

где $\vec{\eta}$, τ , S , e и Θ - приведенные радиус-вектор, время, параметр упорядочения, электрическое поле и температура соответственно. Точке фазового перехода T_c отвечает значение $\Theta = 0,75$ (использована взаимосвязь между коэффициентами в точке фазового перехода $3\beta^2 = 4\alpha(T_c - T_0)\gamma$), так что

$$\Theta = \frac{3}{4} \left(\frac{T - T_0}{T_c - T_0} \right).$$

В случае же фазового перехода второго рода $\beta > 0$, пренебрегая в (1) членом с P^6 , получаем (4), делая подстановки

$$\vec{\eta} = \varepsilon^{-1/2} \vec{\tau}, \quad \tau = Lt, \quad (8)$$

$$P^2 = \frac{S^2}{2\beta}, \quad E = (2\beta)^{-1/2} e, \quad \Theta = \alpha(T - T_0), \quad (9)$$

$$\varphi(S) = \frac{1}{2} \Theta S^2 + \frac{1}{4} S^4 - e S. \quad (10)$$

Уравнение (4) представляет собой нелинейное уравнение диффузии, на основе которого можно исследовать закономерности движения доменных стенок.

ИЗДА
2547-18-76

Исследуя однородные ($\Delta \eta \Theta = 0$) стационарные ($\frac{\partial}{\partial \tau} \Theta = 0$) состояния кристалла с помощью (4), можно найти для каждого значения Θ такое значение $\epsilon = \epsilon_m$, что при $\epsilon > \epsilon_m$ уравнение (4) будет иметь единственное решение, отвечающее однородной поляризации кристалла как целого. Для значений $\epsilon < \epsilon_m$ уравнение (4) имеет два решения S_1 и S_2 . В этой области значений ϵ решение уравнения (4), описывающее движение 180°-ой доменной стенки, представляет собой функцию $S(\tau, \eta_1)$ (η_1 - проекция $\vec{\eta}$ на ось, перпендикулярную фронту стенки) с асимптотикой на бесконечности

$$S_1(\tau, -\infty) = S_1, \quad S_2(\tau, +\infty) = S_2, \quad \frac{\partial}{\partial \eta_1} S(\tau, \eta_1) \Big|_{\eta_1 = \pm \infty} = 0. \quad (II)$$

Распределение $\Theta(\tau, \eta_1)$ схематически представлено на рис. I.

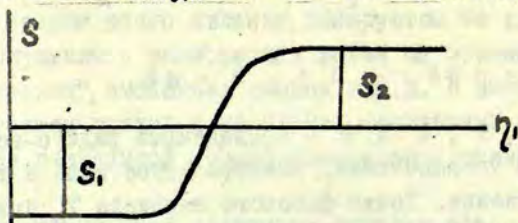


Рис. I. Распределение поляризации в доменной стенке.

Известно /2/, что решением нелинейного уравнения типа (4) с граничными условиями (II) является фронт, стационарный в движущейся системе координат

$$\eta^* = \eta_1 + u\tau, \quad (I2)$$

где u - приведенная скорость фронта, являющаяся для рассматриваемой задачи функцией Θ и ϵ . Для конкретности считаем $u \geq 0$, $S_2 \geq -S_1$.

В системе координат (I2) уравнение (4) переходит в

$$\frac{d^2 S}{d\eta^{*2}} = u \frac{dS}{dS} \varphi(S). \quad (I3)$$

о граничных условиях

$$\vartheta(-\infty) = \vartheta_1, \quad \vartheta(+\infty) = \vartheta_2, \quad \left. \frac{d\vartheta}{d\eta^*} \right|_{\eta^* \rightarrow \pm\infty} = 0. \quad (14)$$

Зная решения $\vartheta(\eta^*)$, можно из уравнения (13) найти скорость u . Для этого умножим (13) на $\frac{d\vartheta}{d\eta^*}$ и проинтегрируем в области $\eta^* \in (-\infty, \infty)$ с учетом (14):

$$u \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\vartheta}{d\eta^*} \right)^2 d\eta^* = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \varphi(\vartheta)}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial \eta^*} d\eta^* = \varphi(\vartheta_1) - \varphi(\vartheta_2). \quad (15)$$

С другой стороны, зависимость $\vartheta(\eta^*)$ в (13) определяется величиной u . Это обстоятельство можно использовать для приближенного нахождения величины u вариационным методом. В методе локального потенциала (подробное изложение метода дано в /3/) уравнение (13) получается из условия стационарности интеграла

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{L} d\eta^*, \quad (16)$$

где

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 + uS \frac{d\vartheta}{d\eta^*}, \quad \mathcal{L}_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{d\vartheta}{d\eta^*} \right)^2 + \varphi(\vartheta). \quad (17)$$

Индексом нуль в (17) обозначена функция, которая не варьируется. После варьирования ϑ^0 подчиняется дополнительному условию $\vartheta^0 = \vartheta$.

В качестве пробной функции выбираем

$$\vartheta(\eta^*) = \begin{cases} \vartheta_1, & \eta^* \leq \eta' \\ \eta^*/z, & \eta^* \in (\eta', \eta'') \\ \vartheta_2, & \eta^* \geq \eta'' \end{cases} \quad (18)$$

где $\eta' = z\vartheta_1$, $\eta'' = z\vartheta_2$, а z - параметр варьирования, который находится из условия

$$\frac{\partial I}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{L}_1 d\eta^* + \int_{-\infty}^{\infty} u \frac{\partial s}{\partial z} \frac{ds}{d\eta^*} d\eta^* = 0. \quad (19)$$

Подставляя (18) в (15) и (19), получаем систему нелинейных уравнений для нахождения скорости фронта

$$u \frac{s_2 - s_1}{z} = \varphi(s_1) - \varphi(s_2), \quad (20)$$

$$\frac{1}{z^2} (s_2 - s_1) + \frac{u}{z} (s_2^2 - s_1^2) - 2 \left[\int_{s_1}^{s_2} \varphi(s) ds - \varphi(s_2) s_2 + \varphi(s_1) s_1 \right] = 0, \quad (21)$$

откуда находим

$$u = \frac{\varphi(s_1) - \varphi(s_2)}{(s_2 - s_1)^{1/2} \left[(s_1 + s_2) [\varphi(s_2) - \varphi(s_1)] + 2 \left[\int_{s_1}^{s_2} \varphi(s) ds - \varphi(s_2) s_2 + \varphi(s_1) s_1 \right] \right]^{1/2}} \quad (22)$$

Для $\epsilon > 0$ величина $u > 0$, что отвечает распространению в кристалле доменов с поляризацией s_2 . Результаты расчета u по формуле (22) представлены на рис. 2, 3.

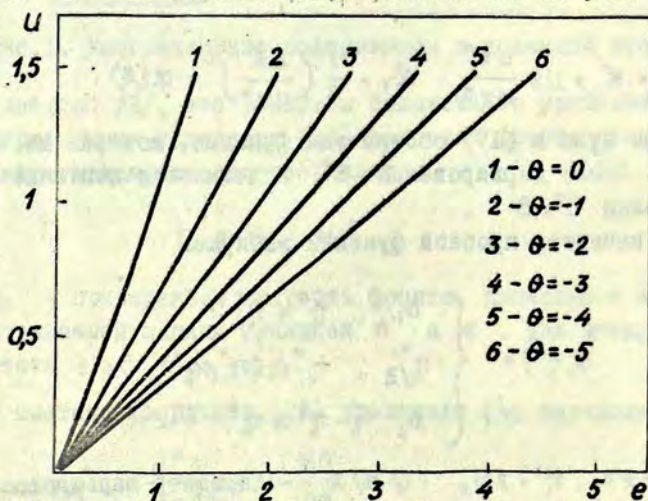


Рис.2. Зависимость скорости движения доменной стенки от величины внешнего электрического поля при разных температурах в случае ОПП.

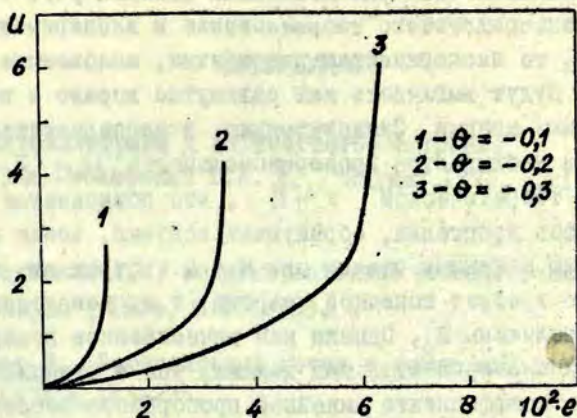


Рис.3. Зависимость скорости движения доменной стенки от величины внешнего электрического поля при разных температурах в случае ФПІІ.

Результаты расчета зависимости скорости движения доменной стенки u как функции приложенного внешнего электрического поля e , согласно формуле (22), представлены на рис. 2 и 3 для случая фазового перехода первого и второго рода соответственно, причем расчеты проведены для различных значений температуры кристалла. Как видно из приведенных на рис. 2 и 3 графических иллюстраций эта зависимость качественно различна для случая фазового перехода первого и второго рода и может служить дополнительным критерием при распознавании характера фазового перехода и его принадлежности к фазовому переходу первого или второго рода. В случае фазового перехода первого рода имеет место линейная зависимость скорости движения доменной ИВ⁰ стенки от внешнего электрического поля, а температура, при которой анализируется кристалл, лишь изменяет коэффициент линейной пропорциональности, не изменяя характер функциональной взаимосвязи. Важно отметить, что полученные расчетные результаты, представленные на рис.2, полностью коррели-

ругут с имеющимися экспериментальными данными /4/. Если сравнить непосредственно теоретические и экспериментальные кривые, то экспериментальные кривые, наложенные на расчетные, будут выглядеть как сдвинутые вправо и вниз теоретические кривые. Следовательно, в экспериментальной зависимости наблюдается пропорциональность $\nu \sim (E - E_0)$ в отличие от теоретической $\nu \sim E$, что объясняется наличием дефектов кристалла, образующих ловушки, возле которых локализованы доменные стенки при $E = 0$ и отрыв от которых естественно требует конечной энергии, т.е. наложения поля некоторой величины E_0 . Однако как качественное поведение расчетных и экспериментальных данных, так и функциональная зависимость коэффициента линейной пропорциональности теоретических и экспериментальных кривых в случае фазового перехода первого рода полностью совпадают /4/. Сравнение полученных расчетных кривых для случая фазового перехода второго рода рис.3 с экспериментальными данными /5/ также дало качественное совпадение. Следует отметить, что в согласии с экспериментальными данными подвижность доменных стенок как при фазовом переходе первого рода, так и при фазовом переходе второго рода значительно возрастает при приближении к температуре фазового перехода и является нелинейной функцией температуры. Таким образом, полученные авторами результаты опровергают высказанное в литературе (см./1/) мнение о том, что перемещение 180° доменной стенки параллельно самой себе является маловероятным событием и достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными /4,5/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.
Отв.ред.Смоленский Г.А. Л., "Наука",1971, с.215-228.
2. Хаботинский А.М. Концентрационные автоколебания.
М., "Наука", 1974, с.156-158.
3. Шехтер Р. Вариационный метод в инженерных расчетах.
М.,1971,с.143-235.
4. Merz W.J. Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals. -
"Phys.Rev.", 1954, v.95, p.690-698.
5. Binggeli B., Fatuzzo E. Supersonic Domain Wall Motion in Triglycine Sulfate. -"J.Appl.Phys.", 1965, v.36, p. 1431-1435.

В.Э.Юркевич, М.Марван ^{ж)}

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ В ОБЛАСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Введение

Согласно экспериментальным данным / 1 /, оптические свойства кристаллов существенным образом зависят от различных внешних полей: электрических, механических и т.д. В случае сегнетоэлектрических кристаллов даже при отсутствии внешнего электрического поля всегда существуют электрические поля, связанные с наличием спонтанной поляризации, а сами оптические характеристики, таким образом, имеют функциональную связь со спонтанной поляризацией системы /2/. Следовательно, в области температуры фазового перехода (ФП) оптические свойства кристалла, также как и сегнетоэлектрические, имеют особенности.

Разработанная термодинамическая теория оптических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов /3/ позволяет получить связь между оптическими свойствами кристалла и спонтанной поляризацией, что дает в свою очередь температурную зависимость оптических свойств сегнетоактивных кристаллов.

Различные осцилляторные модели /1,3,5/ как правило основываются на описании колебания одного электрона в переменном высокочастотном электрическом поле и позволяют получить частотную зависимость основных оптических характеристик кристалла. Важно отметить, что при таком рассмотрении в аналитических результатах представлен целый ряд микроскопических параметров, не зависящих от температуры.

^{ж)} Кафедра теоретической физики Карлова университета (Прага, ЧССР).

Предлагаемая работа позволяет с единой термодинамической точки зрения получить основные аналитические соотношения, позволяющие описать температурную и частотную зависимости оптических характеристик кристалла, причем полученные результаты могут быть обобщены также для случая сегнетоактивных твердых растворов /6/, изучения влияния внешних электрических полей /7/, а также для больших амплитуд /8/.

Рассмотрение проведено в предположении, что в кристалле существуют две связанные подсистемы: ионная и электронная. Важно подчеркнуть, что реакция каждой из подсистем на воздействие переменного внешнего электрического поля различна в зависимости от величины частоты данного поля. В квазистатическом случае на поведение диэлектрических характеристик кристалла равноправным образом оказывают влияние как электронная, так и ионная подсистема, что сказывается через поведение полной (ионная плюс электронная) поляризации кристалла. В случае оптических частот проявляется в основном электронная подсистема.

Анализ термодинамического потенциала

Учет электронной подсистемы в ионных кристаллах можно провести подобно сегнетоферромагнетикам /9/, рассматривая в качестве параметра упорядочения электронной подсистемы электронную поляризацию P_e . Такая модель соответствует реальной ситуации в кристалле, так как легковесная и подвижная электронная подсистема естественно обладает меньшей инертностью по сравнению с ионной подсистемой, а её состояние существенным образом зависит от внешних и внутренних полей. Следует подчеркнуть, что при термодинамическом рассмотрении такой физической модели на основе разложения Ландау /10/, коэффициенты разложения термодинамического потенциала должны удовлетворять ряду требований, получение которых и будет посвящено дальнейшее изложение.

Термодинамический потенциал сегнетоэлектрического кристалла с учетом электронной подсистемы на основе /9-11/

можно представить в виде (аналогичный потенциал был рассмотрен в /9/ для анализа сегнетоферромагнитных кристаллов без учета анизотропии):

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha P_i^2 + \frac{\beta}{2} P_i^4 + \beta_1 [P_{xi}^2 P_{yi}^2 + P_{yi}^2 P_{zi}^2 + P_{zi}^2 P_{xi}^2] + A P_e^2 + \frac{B}{2} P_e^4 + B_1 [P_{xe}^2 P_{ye}^2 + P_{ye}^2 P_{ze}^2 + P_{ze}^2 P_{xe}^2] + D P_i^2 P_e^2 \quad (1)$$

откуда, учитывая условия термодинамического равновесия,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P_{ki}} = a \quad \text{и} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial P_{ke}} = 0, \quad (2)$$

где $k = x, y, z$, получаем две взаимосвязанные системы уравнений для определения ионной и электронной поляризации

$$\begin{cases} 2 P_{xi} [\alpha + \beta P_i^2 + \beta_1 (P_{yi}^2 + P_{zi}^2) + D P_e^2] = 0 \\ 2 P_{yi} [\alpha + \beta P_i^2 + \beta_1 (P_{zi}^2 + P_{xi}^2) + D P_e^2] = 0 \\ 2 P_{zi} [\alpha + \beta P_i^2 + \beta_1 (P_{xi}^2 + P_{yi}^2) + D P_e^2] = 0 \end{cases} \begin{cases} 2 P_{xe} [A + B P_e^2 + B_1 (P_{ye}^2 + P_{ze}^2) + D P_i^2] = 0 \\ 2 P_{ye} [A + B P_e^2 + B_1 (P_{ze}^2 + P_{xe}^2) + D P_i^2] = 0 \\ 2 P_{ze} [A + B P_e^2 + B_1 (P_{xe}^2 + P_{ye}^2) + D P_i^2] = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Рассмотрим возможные решения системы уравнений (3). Как вытекает из первой системы уравнений (3), возможны следующие значения ионной поляризации: ионная парафаза ($P_{xi} = P_{yi} = P_{zi} = 0$), ионная тетрагональная фаза ($P_{xi} \neq 0, P_{yi} = P_{zi} = 0$), ионная ромбическая фаза ($P_{xi} \neq 0, P_{yi} \neq 0, P_{zi} = 0$) и ионная ромбоэдрическая фаза ($P_{xi} \neq 0, P_{yi} \neq 0, P_{zi} \neq 0$). Рассмотрим поведение электронной подсистемы в каждом из этих случаев. Для конкретности более подробно проанализируем случай первых двух фаз.

1) Ионная парафаза ($P_{xi} = P_{yi} = P_{zi} = 0$). Как видно из уравнений (3), в этом случае возможны четыре набора решений для электронной подсистемы:

1. $P_{xe} = P_{ye} = P_{ze} = 0, P_e = 0;$

2. $P_{xe} \neq 0, P_{ye} \neq 0, P_{ze} \neq 0;$

а) $B_1 = 0, P_e^2 = -\frac{A}{B};$ б) $P_{xe}^2 = P_{ye}^2 = P_{ze}^2 = \frac{P_e^2}{3}, P_e^2 = -\frac{A}{B + 2/3 B_1};$

$$3. P_{xe} \neq 0, P_{ye} = P_{ze} = 0; P_e^2 = -\frac{A}{B}; \quad (4)$$

$$4. P_{xe} \neq 0, P_{ye} \neq 0, P_{ze} = 0:$$

$$\alpha) B_1 = 0, P_e^2 = -\frac{A}{B}; \quad \delta) P_{xe}^2 = P_{ye}^2 = \frac{P_e^2}{2}, P_e^2 = -\frac{A}{B + \frac{1}{2}B_1},$$

которым соответствуют следующие значения термодинамического потенциала (I):

$$\begin{aligned} 1. \varphi_1 = \varphi_0; & \quad 3. \varphi_3 = \varphi_0 - \frac{1}{2} \frac{A}{B}, \quad 4. \delta. \varphi_4 = \varphi_0 - \frac{A}{2[B + \frac{1}{2}B_1]} \\ 2a. \varphi_2 = \varphi_0 - \frac{1}{2} \frac{A^2}{B}, & \quad 4a. \varphi_4 = \varphi_0 - \frac{1}{2} \frac{A}{B}, \quad (5) \\ 2б. \varphi_2 = \varphi_0 - \frac{1}{2} \frac{A}{B + \frac{2}{3}B_1}; & \end{aligned}$$

Согласно (I), термодинамический потенциал сегнетоактивной системы является функцией шести переменных, а следовательно, условия минимума / 2 /, если выполняются требования (2), могут быть представлены в виде (6), где определитель фактически включает еще пять условий на вторые производные, определяемые из определителей меньшего порядка, отмеченных в (6) штриховыми линиями.

По определению парафазы ясно, что если кристалл находится в парафазе, то должны отсутствовать как ионная, так и электронная поляризация, а следовательно, из набора возможных решений для параметра упорядоченности электронной подсистемы (4) этому случаю соответствует решение — один. Кроме того, система должна находиться в состоянии термодинамической устойчивости, т.е. удовлетворять усло-

$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xi} \partial P_{xi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{yi} \partial P_{xi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{zi} \partial P_{xi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xe} \partial P_{xi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ye} \partial P_{xi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ze} \partial P_{xi}}$
$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xi} \partial P_{yi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{yi} \partial P_{yi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{zi} \partial P_{yi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xe} \partial P_{yi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ye} \partial P_{yi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ze} \partial P_{yi}}$
$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xi} \partial P_{zi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{yi} \partial P_{zi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{zi} \partial P_{zi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xe} \partial P_{zi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ye} \partial P_{zi}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ze} \partial P_{zi}}$
$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xi} \partial P_{xe}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{yi} \partial P_{xe}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{zi} \partial P_{xe}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xe} \partial P_{xe}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ye} \partial P_{xe}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ze} \partial P_{xe}}$
$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xi} \partial P_{ye}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{yi} \partial P_{ye}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{zi} \partial P_{ye}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xe} \partial P_{ye}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ye} \partial P_{ye}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ze} \partial P_{ye}}$
$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xi} \partial P_{ze}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{yi} \partial P_{ze}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{zi} \partial P_{ze}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{xe} \partial P_{ze}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ye} \partial P_{ze}}$	$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_{ze} \partial P_{ze}}$

(6)

> 0,

виду (6), откуда следует

$$\alpha > 0, \quad A > 0, \quad (7)$$

так как в этом случае во всех определителях (6) не равны нулю только диагональные члены, тождественно равные либо A , либо α . С другой стороны, на коэффициенты термодинамического разложения должны быть наложены дополнительные условия, благодаря которым из набора решений (4) должно осуществляться именно первое решение и не имели места остальные решения. Это может быть достигнуто требованием мнимости решений для электронной поляризации по всем остальным каналам, что приводит согласно (4) к следующим результатам

$$\beta > 0, \quad B + \frac{1}{2} B_1 > 0, \quad B + \frac{2}{3} B_1 > 0. \quad (8)$$

Следует отметить, что здесь возможны два варианта: $B_1 > 0$ или $B_1 < 0$. В первом случае неравенства (8) могут быть записаны в виде

$$B > 0, \quad B_1 > 0, \quad (9)$$

а во втором случае в виде

$$B > 0, \quad B + \frac{2}{3} B_1 > 0. \quad (10)$$

Следовательно, в парафазе коэффициенты разложения термодинамического потенциала (I) удовлетворяют следующим неравенствам

$$\alpha > 0, \quad A > 0, \quad B > 0, \quad B_1 > 0; \quad (11)$$

либо

$$\alpha > 0, \quad A > 0, \quad B > 0, \quad B + \frac{2}{3} B_1 > 0. \quad (12)$$

II) Ионная тетрагональная фаза ($P_{xi} \neq 0, P_{yi} = 0, P_{zi} = 0$). В этом случае из системы уравнений (3) аналогично парафазе также возможны четыре набора решений для электронной подсистемы:

$$1. P_{xe} = P_{ye} = P_{ze} = 0, \quad P_e = 0;$$

$$2. P_{xe} \neq 0, \quad P_{ye} \neq 0, \quad P_{ze} \neq 0:$$

$$a) B_1 = 0, \quad P_e^2 = \frac{\beta A - \alpha D}{D^2 - \beta B}, \quad P_i^2 = \frac{B \alpha - \alpha D}{D^2 - \beta B};$$

$$б) P_{xe}^2 = P_{ye}^2 = P_{ze}^2 = \frac{P_e^2}{3}, \quad P_e^2 = \frac{\beta A - \alpha D}{D^2 - \beta [B + \frac{2}{3} B_1]} \quad (13)$$

$$P_i^2 = \frac{[B + \frac{2}{3} B_1] \alpha - \alpha D}{D^2 - \beta [B + \frac{2}{3} B_1]};$$

$$3. P_{xe} \neq 0, \quad P_{ye} = P_{ze} = 0: \quad P_e^2 = \frac{\beta A - \alpha D}{D^2 - \beta B}; \quad P_i^2 = \frac{B \alpha - \alpha D}{D^2 - \beta B};$$

4. $P_{xe} \neq 0, P_{ye} \neq 0, P_{ze} = 0$:

а) $B_1 = 0, P_e^2 = \frac{\beta A - \alpha D}{D^2 - \beta B}, P_i^2 = \frac{B\alpha - AD}{D^2 - \beta B}$,

б) $P_{xe}^2 = P_{ye}^2 = \frac{P_e^2}{2}, P_e^2 = \frac{\beta A - \alpha D}{D^2 - \beta[B + \frac{1}{2}B_1]}, P_i^2 = \frac{[B + \frac{1}{2}B_1]\alpha - AD}{D^2 - \beta[B + \frac{1}{2}B_1]}$,

которые соответствуют следующие значения термодинамического потенциала (I):

1. $\varphi_1 = \varphi_0 - \frac{\alpha^2}{2\beta}$;

2а. $\varphi_2 = \varphi_0 + \frac{\alpha^2 B - 2A\alpha D + A^2\beta}{2[D^2 - \beta B]}$, 2б. $\varphi_2 = \varphi_0 + \frac{\alpha^2[B + \frac{2}{3}B_1] - 2A\alpha D + A^2\beta}{2[D^2 - \beta(B + \frac{2}{3}B_1)]}$;

3. $\varphi_3 = \varphi_0 + \frac{\alpha^2 B - 2A\alpha D + A^2\beta}{2[D^2 - \beta B]}$;

4а. $\varphi_4 = \varphi_0 + \frac{\alpha^2 B - 2A\alpha D + A^2\beta}{2[D^2 - \beta B]}$, 4б. $\varphi_4 = \varphi_0 + \frac{\alpha^2[B + \frac{1}{2}B_1] - 2A\alpha D + A^2\beta}{2[D^2 - \beta(B + \frac{1}{2}B_1)]}$.

(I4)

Учитывая, что электронная подсистема более подвижна, а, следовательно, следует за ионной, для тетрагональной фазы из всех возможных решений (I3) физически обоснованным решением является третье. Причем, естественно, что в этом случае также необходимо выполнение условия (6), которое преобразуется к виду

$4\beta P_L^2$	0	0	$4DP_{xi}P_{xe}$	0	0
0	$2\beta, P_L^2$	0	0	0	0
0	0	$2\beta, P_L^2$	0	0	0
$4DP_{xi}P_{xe}$	0	0	$4B P_e^2$	0	0
0	0	0	0	$2B, P_e^2$	0
0	0	0	0	0	$2B, P_e^2$

$> 0, \quad (I5)$

откуда получаем следующие условия на коэффициенты термодинамического разложения в тетрагональной фазе, предполагая, что P_L^2 и P_e^2 - положительны,

$$\beta > 0, \quad \beta_1 > 0, \quad B_1 > 0, \quad \beta B - D^2 > 0. \quad (I6)$$

Таким образом, соотношения (I6) были получены из требования наличия точки минимума термодинамического потенциала при $P_{xi} \neq 0, P_{yi} = P_{zi} = 0$ и $P_{xe} \neq 0, P_{ye} = P_{ze} = 0$. Параллельно с этим необходимо, чтобы решение три (I3) было наиболее энергетически выгодным по сравнению со всеми остальными возможностями (I3) и система находилась именно в этом состоянии. Последнее требование с учетом (I4) сводится к следующим условиям

$$\Phi_3 < \Phi_1, \quad \Phi_3 < \Phi_2, \quad \Phi_3 < \Phi_4. \quad (I7)$$

и полностью реализуется при выполнении неравенств (I6), если предположить, что коэффициент B_1 при переходе из парафазы в тетрагональную фазу не изменяется и по-прежнему больше нуля.

Наконец, следует отметить, что при получении условий (I6) из общего определителя (I5) использовалось условие $P_L^2 > 0$ и $P_e^2 > 0$, что вполне физически оправдано и сводится к следующим неравенствам

$$\alpha D - \beta A > 0, \quad AD - B\alpha > 0. \quad (I8)$$

Следовательно, в тетрагональной фазе коэффициенты разложения термодинамического потенциала удовлетворяют следующим условиям

$$\beta > 0, \beta_1 > 0, B_1 > 0, \beta B - D^2 > 0, \alpha D - \beta A > 0, AD - B\alpha > 0. \quad (19)$$

Как видно из (I), всего имеется семь коэффициентов: $\alpha, A, \beta, \beta_1, B, B_1$ и D , причем на основе (II), (I2) и (I9) можно предположить, что коэффициенты: β, β_1, B и B_1 являются постоянными величинами, не зависящими от температуры и положительными, так как в точке ФП эти коэффициенты своего знака не меняют. Следовательно, остается проанализировать поведение ещё трех коэффициентов: α, A и D . Поведение этих коэффициентов можно проанализировать на основе системы неравенств (I9). Для этой цели возьмем последние два неравенства (I9)

$$\alpha D - \beta A > 0 \quad AD - B\alpha > 0, \quad (20)$$

затем умножим первое из них на положительное число B и воспользуемся четвертым неравенством системы (I9). Получаем

$$B(\alpha D - \beta A) > 0 \rightarrow \alpha BD > \beta B \rightarrow \alpha BD > AD^2 \rightarrow -D(AD - B\alpha) > 0, \quad (21)$$

откуда видно, что из требования одновременного выполнения системы неравенств (20) вытекает условие отрицательности коэффициента D в сегнетофазе, т.е. $D < 0$. Важно подчеркнуть, что это условие может быть распространено и на парафазу, так как в этом случае нет специальных ограничений на данный коэффициент.

Кроме того, из неравенств (I9) можно сделать выводы о поведении коэффициентов A и α . При ФП последние два неравенства системы (I9) должны одновременно обращаться в нуль, так как обе подсистемы (ионная и электронная) жестко связаны и переходят в парафазу одновременно. Следовательно, в точке ФП должна выполняться следующая система уравнений

$$\alpha D - \beta A = 0 \quad AD - B\alpha = 0, \quad (22)$$

откуда следует, что коэффициенты A и α пропорциональны и с учетом (II), (I2) могут быть представлены в виде

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_0), \quad A = A_0 (T - T_0).$$

Основные соотношения

Учитывая результаты /I2/, поведение ионной и электронной поляризации под влиянием внешнего переменного электрического поля можно представить взаимосвязанными системами уравнений следующего типа

$$\left\{ \begin{array}{l} \ddot{P}_{ix} + K_x^i P_{ix} = -\lambda_{xx}^i \left[\frac{\partial \varphi}{\partial P_{ix}} - E_x e^{i\omega t} \right] \\ \ddot{P}_{iy} + K_y^i P_{iy} = -\lambda_{yy}^i \left[\frac{\partial \varphi}{\partial P_{iy}} - E_y e^{i\omega t} \right] \\ \ddot{P}_{iz} + K_z^i P_{iz} = -\lambda_{zz}^i \left[\frac{\partial \varphi}{\partial P_{iz}} - E_z e^{i\omega t} \right] \end{array} \right. , \quad \left\{ \begin{array}{l} \ddot{P}_{ex} + K_x^e P_{ex} = -\lambda_{xx}^e \left[\frac{\partial \varphi}{\partial P_{ex}} - E_x e^{i\omega t} \right] \\ \ddot{P}_{ey} + K_y^e P_{ey} = -\lambda_{yy}^e \left[\frac{\partial \varphi}{\partial P_{ey}} - E_y e^{i\omega t} \right] \\ \ddot{P}_{ez} + K_z^e P_{ez} = -\lambda_{zz}^e \left[\frac{\partial \varphi}{\partial P_{ez}} - E_z e^{i\omega t} \right] \end{array} \right. \quad (23)$$

которые применимы как для случая сегнетофазы, так и для парафазы. Для простоты ограничимся случаем небольших амплитуд электрических полей, когда индуцированную поляризацию ионной и электронной подсистем можно считать пропорциональной полю. Рассмотрим более подробно сегнетофазу. Учитывая лишь первую степень индуцированной поляризации в ионной и электронной подсистемах, а также системы уравнений (3), получаем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P_{ix}} = 4^s P_{ix} [\beta^s P_{ix}^i P_{ix} + D^s P_{ex}^i P_{ex}], \quad \frac{\partial \varphi}{\partial P_{ex}} = 4^s P_{ex} [B^s P_{ex}^e P_{ex} + D^s P_{ix}^i P_{ix}],$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P_{iy}} = 2\beta^s P_{ix}^2 P_{iy}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial P_{iz}} = 2\beta^s P_{ix}^2 P_{iz}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial P_{ey}} = 2B^s P_{ex}^2 P_{ey}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial P_{ez}} = 2B^s P_{ex}^2 P_{ez}, \quad (24)$$

где верхний индекс "s" и "i" обозначает соответственно спонтанную и индуцированную поляризацию каждой из подсистем. Используя полученные результаты, система уравнений

(23) может быть преобразована к виду

$$\left\{ \begin{array}{l} [-\omega^2 + i\omega\kappa_x^i] P_{ix}^o = -\lambda_{xx}^i [4\beta_{ix}^s P_{ix} P_{ix}^o + D_{ex}^o P_{ex} P_{ex}^o] - E_x \\ [-\omega^2 + i\omega\kappa_y^i] P_{iy}^o = -\lambda_{yy}^i [2\beta_{ix}^s P_{ix}^2 P_{iy}^o - E_y] \\ [-\omega^2 + i\omega\kappa_z^i] P_{iz}^o = -\lambda_{zz}^i [2\beta_{ix}^s P_{ix}^2 P_{iz}^o - E_z] \end{array} \right. , \quad \left\{ \begin{array}{l} [-\omega^2 + i\omega\kappa_x^e] P_{ex}^o = -\lambda_{xx}^e [4\beta_{ex}^s (B_{ex}^s P_{ex} P_{ex}^o + D_{ex}^o P_{ix} P_{ix}^o) - E_x] \\ [-\omega^2 + i\omega\kappa_y^e] P_{ey}^o = -\lambda_{yy}^e [2\beta_{ix}^s P_{ix}^2 P_{ey}^o - E_y] \\ [-\omega^2 + i\omega\kappa_z^e] P_{ez}^o = -\lambda_{zz}^e [2\beta_{ix}^s P_{ix}^2 P_{ez}^o - E_z] \end{array} \right. \quad (25)$$

где, как уже было сказано выше, предполагается линейная связь между индуцированной поляризацией и внешним электрическим полем, т.е. $P_{kj} = p_{kj}^o e^{i\omega t}$. В общем случае амплитуда индуцированной внешним электрическим полем поляризации P_{kj}^o будет комплексной величиной, где мнимая часть характеризует отставание по фазе от внешнего поля индуцированной поляризации и связана с коэффициентом поглощения. Из (25) очевидно, что кинетические коэффициенты для каждой из подсистем равны между собой, если предположить, что они независимы от температуры, что позволяет ввести более общие обозначения

$$\lambda_{xx}^i = \lambda_{yy}^i = \lambda_{zz}^i = \lambda_i^i, \quad \lambda_{xx}^e = \lambda_{yy}^e = \lambda_{zz}^e = \lambda_e^e, \quad \kappa_x^i = \kappa_y^i = \kappa_z^i = \kappa_i^i, \quad \kappa_x^e = \kappa_y^e = \kappa_z^e = \kappa_e^e \quad (26)$$

На основе (25) получаем следующие результаты для P_{kj}^o :

$$\begin{aligned} P_{iy}^{RE} &= \frac{-\lambda_i [-2\lambda_i \beta_{ix}^s P_{ix}^2 + \omega^2]}{[-2\lambda_i \beta_{ix}^s P_{ix}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_i^2} E_y, & P_{iz}^{RE} &= \frac{-\lambda_i [-2\lambda_i \beta_{ix}^s P_{ix}^2 + \omega^2]}{[-2\lambda_i \beta_{ix}^s P_{ix}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_i^2} E_z, \\ P_{iy}^{im} &= \frac{-\lambda_i \omega \kappa_i E_y}{[-2\lambda_i \beta_{ix}^s P_{ix}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_i^2}, & P_{iz}^{im} &= \frac{-\lambda_i \omega \kappa_i E_z}{[-2\lambda_i \beta_{ix}^s P_{ix}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_i^2}, \\ P_{ey}^{RE} &= \frac{-\lambda_e [2\lambda_e \beta_{ix}^s P_{ex}^2 + \omega^2]}{[-2\lambda_e \beta_{ix}^s P_{ex}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_e^2} E_y, & P_{ez}^{RE} &= \frac{-\lambda_e [-2\lambda_e \beta_{ix}^s P_{ex}^2 + \omega^2]}{[-2\lambda_e \beta_{ix}^s P_{ex}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_e^2} E_z, \quad (27) \\ P_{ey}^{im} &= \frac{-\lambda_e \omega \kappa_e E_y}{[-2\lambda_e \beta_{ix}^s P_{ex}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_e^2}, & P_{ez}^{im} &= \frac{-\lambda_e \omega \kappa_e E_z}{[-2\lambda_e \beta_{ix}^s P_{ex}^2 + \omega^2]^2 + \omega^2 \kappa_e^2}, \\ P_{ix}^{RE} &= \frac{\mathcal{L} + N_i}{H} E_x, & P_{ex}^{RE} &= \frac{\mathcal{L} + N_e}{H} E_x, & P_{ix}^{im} &= \frac{M + R_i}{H} E_x, & P_{ex}^{im} &= \frac{M + R_e}{H} E_x, \end{aligned}$$

где

$$\omega^2 = 64 \lambda_e^2 \lambda_i^2 P_{ex}^2 P_{ix}^2 (D^2 - \beta B) + 4 \omega^2 \lambda_e \lambda_i D^2 P_{ex} P_{ix} [4(\lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \lambda_e B^2 P_{ex}^2) + \kappa_e \kappa_i - \omega^2],$$

$$M = +4 \lambda_i \lambda_e D^2 P_{ix}^2 P_{ex} \omega [4(\kappa_e \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \kappa_i \lambda_e B^2 P_{ex}^2) - \omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)],$$

$$N_i = +\lambda_i [-4 \lambda_e B^2 P_{ex}^2 + \omega^2] [16 \lambda_e \lambda_i^2 P_{ex}^2 P_{ix}^2 (D^2 - \beta B) + 4 \omega^2 (\lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \lambda_e B^2 P_{ex}^2) + \omega^2 \kappa_i \kappa_e - \omega^4] + \lambda_i \omega^2 \kappa_e [4(\kappa_e \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \kappa_i \lambda_e B^2 P_{ex}^2) - \omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)],$$

$$N_e = +\lambda_e [-4 \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \omega^2] [16 \lambda_e \lambda_i^2 P_{ex}^2 P_{ix}^2 (D^2 - \beta B) + 4 \omega^2 (\lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \lambda_e B^2 P_{ex}^2) + \omega^2 \kappa_i \kappa_e - \omega^4] + \lambda_e \omega^2 \kappa_i [4(\kappa_e \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \kappa_i \lambda_e B^2 P_{ex}^2) - \omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)], \quad (28)$$

$$R_i = -\omega \lambda_i \kappa_e [16 \lambda_e \lambda_i^2 P_{ex}^2 P_{ix}^2 (D^2 - \beta B) + 4 \omega^2 (\lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \lambda_e B^2 P_{ex}^2) + \omega^2 \kappa_i \kappa_e - \omega^4] + \lambda_i [-4 \lambda_e B^2 P_{ex}^2 + \omega^2] [4 \omega (\kappa_e \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \kappa_i \lambda_e B^2 P_{ex}^2) - \omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)],$$

$$R_e = -\omega \lambda_e \kappa_i [16 \lambda_e \lambda_i^2 P_{ex}^2 P_{ix}^2 (D^2 - \beta B) + 4 \omega^2 (\lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \lambda_e B^2 P_{ex}^2) + \omega^2 \kappa_i \kappa_e - \omega^4] + \lambda_e [-4 \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \omega^2] [4 \omega (\kappa_e \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \kappa_i \lambda_e B^2 P_{ex}^2) - \omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)],$$

$$H = [16 \lambda_e \lambda_i \beta^2 P_{ex}^2 P_{ix}^2]^2 - 2 \cdot 16 \lambda_e \lambda_i D^2 P_{ex}^2 P_{ix}^2 [(-4 \lambda_e B^2 P_{ex}^2 - \omega^2 \kappa_i \kappa_e - \omega^4) \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \omega^2 \kappa_i \kappa_e] + [(-4 \lambda_i \beta^2 P_{ix}^2 + \omega^2) \lambda_e B^2 P_{ex}^2 + \omega^2 \kappa_i \kappa_e].$$

Однако полученные аналитические результаты громоздки и трудно обозримы. По этой причине разложим амплитуды индуцированной поляризации по соответствующим параметрам упорядочения в окрестности точки фазового перехода (27). Учитывая результаты /II/, легко перейти к тензору диэлектрической проницаемости, который подобно поляризации также будет комплексной величиной. Получаем

$$\begin{cases} \epsilon_{iy}^{RE} = \epsilon_{iz}^{RE} = 1 - \frac{4\pi\lambda_i}{\omega^2 + \kappa_i^2} + 8\pi\lambda_i^2 \beta_i \frac{\kappa_i^2 - \omega^2}{\omega^2(\kappa_i^2 + \omega^2)^2} P_{ix}^2 + 32\pi\lambda_i^3 \beta_i \frac{3\kappa_i^2 - \omega^2}{\omega^3(\kappa_i^2 + \omega^2)^3} P_{ix}^4, \\ \epsilon_{iy}^{IM} = \epsilon_{iz}^{IM} = 1 - \frac{4\pi\lambda_i \kappa_i}{\omega(\omega^2 + \kappa_i^2)} - \frac{16\pi\lambda_i^2 \beta_i \kappa_i}{\omega(\omega^2 + \kappa_i^2)^2} P_{ix}^2 + \frac{32\pi\lambda_i^3 \beta_i \kappa_i (\kappa_i^2 - 3\omega^2)}{\omega^3(\omega^2 + \kappa_i^2)^3} P_{ix}^4, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \epsilon_{ey}^{RE} = \epsilon_{ez}^{RE} = 1 - \frac{4\pi\lambda_e}{\omega^2 + \kappa_e^2} + 8\pi\lambda_e^2 \beta_e \frac{\kappa_e^2 - \omega^2}{\omega^2(\kappa_e^2 + \omega^2)^2} P_{ex}^2 + 32\pi\lambda_e^3 \beta_e \frac{3\kappa_e^2 - \omega^2}{\omega^3(\kappa_e^2 + \omega^2)^3} P_{ex}^4, \\ \epsilon_{ey}^{IM} = \epsilon_{ez}^{IM} = 1 - \frac{4\pi\lambda_e \kappa_e}{\omega(\omega^2 + \kappa_e^2)} - \frac{16\pi\lambda_e^2 \beta_e \kappa_e}{\omega(\omega^2 + \kappa_e^2)^2} P_{ex}^2 + \frac{32\pi\lambda_e^3 \beta_e \kappa_e (\kappa_e^2 - 3\omega^2)}{\omega^3(\omega^2 + \kappa_e^2)^3} P_{ex}^4, \end{cases} \quad (29)$$

$$\begin{cases} \epsilon_{ix}^{RE} = 1 - \frac{4\pi\lambda_i}{\omega^2 + \kappa_i^2} + 4\pi 4\lambda_i (\lambda_e D S_e + \lambda_i \beta) \frac{(\kappa_i \kappa_e - \omega^2) [(\omega^2 - \kappa_i \kappa_e)^2 + 2\omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)^2]}{\omega^2 (\omega^2 + \kappa_i^2)^2 (\omega^2 + \kappa_e^2)^2} P_{ix}^2, \\ \epsilon_{ix}^{IM} = 1 - \frac{4\pi\lambda_i \kappa_i}{\omega(\omega^2 + \kappa_i^2)} - 4\pi 4\lambda_i (\lambda_e D S_e + \lambda_i \beta) \frac{\omega(\kappa_e + \kappa_i) [\omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)^2 + (\omega^2 - \kappa_e \kappa_i)^2]}{\omega^2 (\omega^2 + \kappa_i^2)^2 (\omega^2 + \kappa_e^2)^2} P_{ix}^2, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \epsilon_{ex}^{RE} = 1 - \frac{4\pi\lambda_e}{\omega^2 + \kappa_e^2} + 4\pi 4\lambda_e (\lambda_i D S_i + \lambda_e \beta) \frac{(\kappa_i \kappa_e - \omega^2) [(\omega^2 - \kappa_e \kappa_i)^2 + 2\omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)^2]}{\omega^2 (\omega^2 + \kappa_e^2)^2 (\omega^2 + \kappa_i^2)^2} P_{ex}^2, \\ \epsilon_{ex}^{IM} = 1 - \frac{4\pi\lambda_e \kappa_e}{\omega(\omega^2 + \kappa_e^2)} - 4\pi 4\lambda_e (\lambda_i D S_i + \lambda_e \beta) \frac{\omega(\kappa_e + \kappa_i) [\omega^2 (\kappa_e + \kappa_i)^2 + (\omega^2 - \kappa_i \kappa_e)^2]}{\omega^2 (\omega^2 + \kappa_e^2)^2 (\omega^2 + \kappa_i^2)^2} P_{ex}^2, \end{cases}$$

где из-за громоздкости полученных соотношений для x -ой компоненты приведены лишь члены с точностью до квадрата параметра упорядочения, а величины S_i и S_e имеют следующий вид

$$S_i = \sqrt{\frac{B\alpha_0 - A_0 D}{\beta A_0 - \alpha_0 D}}, \quad S_e = 1/S_i. \quad (30)$$

Необходимо отметить, что в полученных выше аналитических соотношениях представляется полезным переход от спонтанной ионной и электронной поляризации к общей поляризации ($P_s = {}^s P_i + {}^s P_e$)

$${}^s P_{ix} = \left(\frac{1}{1+S_e}\right) P_s, \quad {}^s P_{ex} = \left(\frac{1}{1+S_i}\right) P_s.$$

Важно подчеркнуть, что подобное рассмотрение позволяет оценить частоту внешнего электрического поля, при которой практически выключается тяжелая ионная подсистема и основную роль начинает играть электронная подсистема, т.е. можно определить частоту, при которой вклад ионной и электронной подсистем одинаков

$$\omega_*^2 \approx \frac{\lambda_i \kappa_e^2 - \lambda_e \kappa_i^2}{\lambda_e - \lambda_i}. \quad (31)$$

Рассмотрим случай частот ω , близких к ω_* . Это позволяет провести дальнейшее упрощение результатов (29). Получаем

$$\begin{cases} \varepsilon_{iy}^{RE} = \varepsilon_{iz}^{RE} = 1 - 4\pi\lambda_i \frac{1}{\omega^2} - 8\pi\lambda_i^2 \beta_1 \frac{1}{\omega^4} P_{ix}^2 - 32\pi\lambda_i^3 \beta_1^2 \frac{1}{\omega^6} {}^s P_{ix}^4, \\ \varepsilon_{iy}^{iM} = \varepsilon_{iz}^{iM} = 1 - 4\pi\lambda_i \kappa_i \frac{1}{\omega^3} - 16\pi\lambda_i^2 \beta_1 \kappa_i \frac{1}{\omega^5} {}^s P_{ix}^2 - 96\pi\lambda_i^3 \beta_1^2 \kappa_i \frac{1}{\omega^7} {}^s P_{ix}^4, \\ \varepsilon_{ey}^{RE} = \varepsilon_{ez}^{RE} = 1 - 4\pi\lambda_e \frac{1}{\omega^2} - 8\pi\lambda_e^2 \beta_1 \frac{1}{\omega^4} {}^s P_{ex}^2 - 32\pi\lambda_e^3 \beta_1^2 \frac{1}{\omega^6} {}^s P_{ex}^4, \\ \varepsilon_{ey}^{iM} = \varepsilon_{ez}^{iM} = 1 - 4\pi\lambda_e \kappa_e \frac{1}{\omega^3} - 16\pi\lambda_e^2 \beta_1 \kappa_e \frac{1}{\omega^5} {}^s P_{ex}^2 - 96\pi\lambda_e^3 \beta_1^2 \kappa_e \frac{1}{\omega^7} {}^s P_{ex}^4, \\ \varepsilon_{ix}^{RE} = 1 - 4\pi\lambda_i \frac{1}{\omega^2} - 16\pi\lambda_i (\lambda_e D S_e + \lambda_i \beta) \frac{1}{\omega^4} {}^s P_{ix}^2, \\ \varepsilon_{ix}^{iM} = 1 - 4\pi\lambda_i \kappa_i \frac{1}{\omega^3} - 16\pi\lambda_i (\lambda_e D S_e + \lambda_i \beta) (\kappa_i + \kappa_e) \frac{1}{\omega^5} {}^s P_{ix}^2, \end{cases} \quad (32)$$

$$\begin{cases} \epsilon_{ex}^{RE} = 1 - 4\pi\lambda_e \frac{1}{\omega^2} - 16\pi\lambda_e(\lambda_i DS_i + \lambda_e B) \frac{1}{\omega^4} s_{ex}^2, \\ \epsilon_{ex}^{iM} = 1 - 4\pi\lambda_e \kappa_e \frac{1}{\omega^3} - 16\pi\lambda_e(\lambda_i DS_i + \lambda_e B)(\kappa_e + \kappa_i) \frac{1}{\omega^5} s_{ex}^2. \end{cases}$$

С физической точки зрения можно предположить, что характерные частоты ионной и электронной подсистем расположены достаточно далеко друг от друга. В этом случае при больших оптических частотах, когда частота намного больше ионной характерной частоты, можно предположить, что индуцированная поляризация ионной подсистемы практически равна нулю. Тогда из (25) легко получить простые аналитические соотношения, характеризующие электронную подсистему

$$\epsilon_{ex}^{RE} = 1 + \frac{4\pi\lambda_e(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\kappa_2^2}, \quad \epsilon_{ex}^{iM} = 1 - \frac{4\pi\lambda_e \kappa_e \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\kappa_2^2}, \quad (33)$$

где ω_0 определяет характерную частоту электронной подсистемы

$$\omega_0^2 = 4\lambda_e s_{ex}^2. \quad (34)$$

Аналогичные соотношения можно получить также в парафазе, но с другой частотой ω_0 :

$$\omega_0^2 = 2\lambda_e A. \quad (35)$$

Как видно из полученных соотношений, вся температурная зависимость сосредоточена в параметре ω_0 , откуда видно, что коэффициент преломления n_x будет изменяться в точке ФП непрерывным образом, хотя температурная производная имеет скачок.

Интересно подчеркнуть, что соотношения (33) сходны с результатами /5/ при условии $\kappa_e = 0$, однако в работе /5/ параметр ω_0 получен из микроскопических представлений и не зависит от температуры в парафазе.

Важно отметить, что при любой частоте можно найти некоторую область температур вблизи T_0 , при которой $\omega \gg \omega_0$.

что позволяет несколько упростить соотношения (33). Получаем

$$\epsilon_{ex}^{RE} = 1 - \frac{4\pi\lambda_e}{\omega^2} \left[1 + \frac{1}{\omega^2} (\omega_0^2 - \kappa_e^2) + \dots \right], \quad \epsilon_{ex}^{IM} = 1 - \frac{4\pi\lambda_e \kappa_e}{\omega^3} \left[1 + \frac{2\omega_0 - \kappa_e^2}{\omega^2} + \dots \right], \quad (36)$$

что (при использовании (34)) совпадает с (32), если $\kappa_i = \lambda_i = 0$, т.е. $\omega_0^2 \gg \lambda_i^2$ и $\omega_0^2 \gg \kappa_i^2$.

Следовательно, при оптических частотах ионная подсистема практически заморожена и в процессе не участвует, поэтому для расчета коэффициента преломления используются лишь результаты (32) для электронной подсистемы. Из системы (32) получаем в области прозрачного кристалла:

$$\begin{cases} n_{yy}^2 = n_{zz}^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\epsilon_{ey}^{RE})^2 + (\epsilon_{ey}^{IM})^2} + \epsilon_{ey}^{RE} \right] = \epsilon_{yy}^{RE}, \\ n_{xx}^2 \approx \epsilon_{xx}^{RE}, \end{cases} \quad (39)$$

откуда

$$\Delta n = \frac{4\pi\lambda_e [\lambda_e B_i - 2(\lambda_i D S_i + \lambda_e B)]}{n_{yy} \cdot \omega^4} \quad s_{p_{ex}}^2 = \frac{4\pi\lambda_e S_e^2 [\lambda_e B_i - 2(\lambda_i D S_i + \lambda_e B)]}{n_{yy} \cdot \omega^4} \quad p_{ix}^2 \quad (38)$$

Таким образом, в данной работе предложен метод термодинамического анализа оптических характеристик сегнетоактивных кристаллов в окрестности точки ФП. Предлагаемая работа может быть легко обобщена для анализа электрооптических явлений и явлений в твердых растворах. Авторами был выбран в качестве примера наиболее простой вид термодинамического потенциала. В общем случае проблема построения термодинамического потенциала требует более тщательного анализа на конкретном кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.-Л., Гостехиздат, 1951. 744 с.
2. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Отв. ред. Смоленский Г.А. Л., "Наука", 1971. 476 с.
3. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М., Атомиздат, 1971, 328 с.
4. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М., "Наука", 1970. 855 с.
5. Di Domenico M., Wemple S.H. Oxygen-Octahedra Ferroelectrics I. Theory of Electro-optical and Nonlinear optical Effects. - "J. Appl. Phys.", 1969, v.40, p.720.
6. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1974. 185 с.
7. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние электрического поля на физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности точки фазового перехода второго рода. - "Учен. зап. Латв. гос. ун-та", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.95-114.
8. Marvan M. The Phenomenological Theory of the Amplitude and Frequency Dependence of Effective Susceptibility of a Ferroelectric in the Paraelectric Phase (0). - "Czech. J. Phys.", 1967, v. 17, p.9.
9. Смоленский Г.А. Термодинамическая теория кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. - ФТТ, 1962, т.4, с.1095-1103.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., "Наука", 1964, с.3 -143.
11. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971, с.12 -69.
12. Mürer H.E., Petersson J. Thermodynamic Theory of Relaxation Phenomena. - "Fortschritte der Physik", 1971, v.19, p.559-612.

В.Н.Кузовков, Б.Н.Ролов

РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ ОБЛАСТЕЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ГРУППЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

В актуальной задаче выяснения природы аномальных сегнетоэлектрических свойств определяющую роль должен играть анализ результатов исследования динамики критического явления, в частности, дифференциального сечения рассеяния нейтронов и частотной дисперсии диэлектрической проницаемости в области низких частот.

Это обусловлено тем, что статические явления — поведение спонтанной поляризации, теплоемкости, диэлектрической проницаемости — практически не чувствительны к конкретному механизму сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП). Так, аномалии сечения рассеяния по углам и диэлектрической проницаемости связаны с ростом флуктуаций поляризации при приближении к точке ФП и не зависят от конкретного механизма развития флуктуаций. Об этом свидетельствует и схожесть предсказаний часто в корне различных теорий, связывающих критическую динамику кристалла либо с упорядочением определенных дипольных групп, либо с существованием критических колебаний. Даже хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых поляризации, теплоемкости и проницаемости не может гарантировать правильного понимания процессов, происходящих в сегнетоэлектрике при ФП, и отдать предпочтение той или иной теоретической модели. Между тем дисперсионные характеристики различных механизмов ФП в корне различны и этому обстоятельству следует уделять наибольшее внимание при критическом анализе модели.

В настоящей работе исследуется механизм диэлектрической дисперсии, обусловленный релаксацией полярных областей при перестройке структуры кристалла. В работах /1,2,3/ было показано, что существующие экспериментальные данные и общие теоретические соображения позволяют рассматривать сегнетоэлектрический ФП как обычное полиморфное превращение, в процессе которого одна регулярная кристаллическая решетка (неполярная) сменяется другой (полярной), а перестройка структуры кристалла сопровождается образованием промежуточных (гибридных) конфигураций, наглядно представимых в виде полярных областей, размещенных в неполярной матрице. Температура ФП практически совпадает с температурой, при которой сравниваются свободные энергии полярной и неполярной регулярных решеток.

В данной трактовке механизма ФП сегнетоактивные колебания отсутствуют. Колебательные (некритические) степени свободы рассматриваются как своеобразный термостат, способствующий развитию и упорядочению полярных образований. Изменение расположения узлов решетки при образовании гибридных конфигураций носит стохастический характер и связано с процессами структурной диффузии.

Для теоретического описания явления используем метод, изложенный в /2,3/. Сущность метода заключается в разбиении объема кристалла на модельные ячейки. Задание возможных гибридных конфигураций достигается введением локальных параметров упорядочения - ячеечных переменных σ_i , набором значений которых ставятся в соответствие свободные энергии гибридных конфигураций. Дискретное описание состояний представляет собой математический прием, позволяющий исследовать проблему с помощью кластерных методов, область применимости которых ограничена решеточными моделями.

Поскольку теоретические результаты ниже будут сопоставлены с сегнетоэлектриками группы триглицинсульфата, ограничимся рассмотрением одноосного сегнетоэлектрика с центрально симметричной парафазой. Пусть $f_0(T)$ и $f_p(T)$ есть свободные энергии единицы объема неполярной и полярной

регулярных решеток ($\Delta f = f_p(\tau) - f_o(\tau)$), d_o - дипольный момент единицы объема полярной решетки. Разбивая систему на модельные ячейки объема $V = l_o^3$ (физический смысл характерной длины l_o изложен в /2,3/), запишем свободную энергию гибридной конфигурации как функцию ячейчных переменных δ_i в виде

$$H_o = H(\delta_1, \dots, \delta_N) = V \sum_{i=1}^N (f_o(\tau) + \Delta f \delta_i^2 - d_o E \delta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \omega(\delta_i, \delta_j). \quad (1)$$

В (1) E есть напряженность электрического поля вдоль полярной оси. Ячейчные переменные δ_i принимают значения $\delta_i = 0, \pm 1$ ($\delta_i = 0$ соответствует неполярному состоянию, $\delta_i = \pm 1$ - двум возможным ориентациям дипольного момента в полярном состоянии). В энергии взаимодействия двух соседних ячеек

$$\omega(\delta_i, \delta_j) = \begin{cases} 0, & \delta_i = \delta_j, \\ \Omega l_o^2, & \delta_i^2 + \delta_j^2 = 1, \\ \infty, & \delta_i \delta_j = -1 \end{cases} \quad (2)$$

гибридным конфигурациям приписывается поверхностная энергия образования полярной области в неполярной матрице, Ω - плотность поверхностной энергии. Последнее условие в (2) исключает избыточные конфигурации. Рассматриваемые гибридные конфигурации, как нетрудно убедиться, состоят из спонтанно поляризованных областей в неполярном окружении; их свободные энергии даются суммой свободных энергий областей и поверхностной энергии. При этом l_o характеризует минимальные размеры полярной области. Любое структурное изменение в кристалле в процессе развития во времени гибридных конфигураций математически отображается как последовательность элементарных актов упорядочения - изменений ячейчных переменных δ_i .

Ячейчные переменные δ_i характеризуют структуру произвольной гибридной конфигурации и не являются динамическими переменными. Для каждой такой конфигурации динамика атомов в кристалле является некритической - колебания возле узлов гибридной решетки. Термодинамическое движение

атомов, однако, может привести к случайному изменению конфигурации узлов, когда достаточно большие комплексы атомов переходят в новые положения равновесия. Этот диффузный процесс относится уже к критической динамике. В записи свободной энергии в форме (I) пренебрегается влиянием электрического поля на некритическую динамику. При исследовании статистики явления величины N_0 играют роль энергетических уровней в пространстве ячеечных переменных. Это соответствие сохраняется и в переменном электрическом поле для частот, меньших, чем частоты оптических колебаний решетки.

Для описания релаксации полярных областей исходим из основного кинетического уравнения. Пусть $\rho^{(N)}(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ есть N -частичная функция распределения, определяющая вероятность нахождения в момент времени t N модельных ячеек в произвольном состоянии $(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$. Введем величины $\alpha_i(\sigma_i)$, представляющие собой вероятность перехода в единицу времени из гибридной конфигурации $(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N)$ в конфигурацию $(\sigma_1, \dots, \sigma_i', \dots, \sigma_N)$, т.е. вероятность совершения элементарного акта упорядочения - поляризации или деполяризации небольших объемов кристалл. Основное кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{d}{dt} \rho^{(N)}(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_i'} [\alpha_i(\sigma_i) \rho^{(N)}(\sigma_1, \dots, \sigma_i', \dots, \sigma_N) - \alpha_i(\sigma_i') \rho^{(N)}(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N)] \quad (3)$$

Элементарный акт упорядочения представляет собой процесс установления локального термодинамического равновесия. Мы полагаем, что

$$\alpha_i(\sigma_i) = \frac{1}{\tau_0} f_i(\sigma_i), \quad (4)$$

где $f_i(\sigma_i)$ есть вероятность нахождения ячейки i в состоянии σ_i при фиксированной конфигурации ее окружения. Величина τ_0 , имеющая размерность времени, характеризует влияние термостата на критическую динамику и должна находиться из эксперимента. Эта величина порядка времени релаксации полярного образования с линейным размером l_0 и,

как относящаяся к коротковолновым флуктуациям поляризации, не испытывает температурных аномалий. Нормированная на единицу вероятность $f_i(\delta_i)$ может быть найдена из общих соображений

$$f_i(\delta_i) = \exp\left(-\frac{H(\delta_1, \dots, \delta_i, \dots, \delta_N)}{kT}\right) \left[\sum_{\delta_i} \exp\left(-\frac{H\delta_i}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Отметим, что при записи $\alpha_i(\delta_i)$ в форме (4) равновесное состояние реализуется, как это можно найти из условия детального баланса для уравнения (3), при $\rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_N) \sim \exp\left(-\frac{H\delta_i}{kT}\right)$.

С помощью функции $\rho^{(N)}(\delta_1, \dots, \delta_N)$ можно вычислить математическое ожидание некоторых величин, в частности параметров дальнего порядка

$$S_i = \langle \delta_i \rangle, \quad L_i = \langle \delta_i^2 \rangle. \quad (6)$$

Параметр S_i описывает распределение в кристалле поляризации $P_i = d_0 S_i$. Физический смысл параметра L_i изложен в /2,3/. Из (3) можно найти, что S_i и L_i могут быть найдены из дифференциальных уравнений

$$\tau_0 \frac{d}{dt} S_i = \langle \sum_{\delta_i} f_i(\delta_i) \delta_i \rangle - S_i, \quad (7)$$

$$\tau_0 \frac{d}{dt} L_i = \langle \sum_{\delta_i} f_i(\delta_i) \delta_i^2 \rangle - L_i. \quad (8)$$

В равновесии уравнения (7) и (8) совпадают с точными уравнениями статической задачи. Учитывая, что суммы $\sum_{\delta_i} f_i(\delta_i) \delta_i$ и $\sum_{\delta_i} f_i(\delta_i) \delta_i^2$ являются функциями ячеечных переменных лишь шести ближайших соседей ячейки i , запишем

$$\langle \sum_{\delta_i} f_i(\delta_i) \delta_i \rangle = \sum_{\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_6} f_i(\delta_i) \delta_i \rho^{(6)}(\delta_1, \dots, \delta_6), \quad (9)$$

$$\langle \sum_{\delta_i} f_i(\delta_i) \delta_i^2 \rangle = \sum_{\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_6} f_i(\delta_i) \delta_i^2 \rho^{(6)}(\delta_1, \dots, \delta_6). \quad (10)$$

Здесь $\rho^{(6)}(\delta_1, \dots, \delta_6)$ есть шестичастичная функция распределения, индексы 1, 2, ..., 6 нумеруют ближайших соседей ячейки i . Кластерное приближение получается при мультипликативной аппроксимации

$$\rho^{(6)}(\epsilon_1, \dots, \epsilon_6) = \prod_{j=1}^6 \rho_j^{(1)}(\epsilon_j). \quad (II)$$

Одночастичные функции распределения $\rho_j^{(1)}(\epsilon_j)$ связаны с параметрами дальнего порядка δ_j и L_j . Таким образом, в кластерном приближении система (7) и (8) превращается в систему нелинейных дифференциальных уравнений для параметров δ_j и L_j , на основе которой, полагая $E \sim e^{i\omega t}$, можно исследовать дисперсию диэлектрической проницаемости.

Не приводя громоздких формул, полученных при линейризации уравнений (см. /2/), проанализируем поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$. При численном решении системы нелинейных уравнений на ЭВМ рассчитывалась функция $X(z)$, связанная с $\epsilon(\omega)$ соотношением

$$\epsilon(\omega) = \frac{d_0^2 v}{kT} X(z). \quad (12)$$

Функция $X(z) = X_1(z) - iX_2(z)$, где $z = \omega\tau_0$, помимо явно выписанной зависимости от "частоты" z существенно зависит от температуры посредством зависимости вероятностей (5) от фактора $\theta = \frac{v\Delta t}{kT}$, чья связь с температурой практически линейна

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{Q_0 v}{kT^2}. \quad (13)$$

В (13) Q_0 есть теплота переполяризации на единицу объема. В окрестности точки ФП температурной зависимостью величин $\frac{d_0^2 v}{kT}$ в (12) и $\frac{d\theta}{dT}$ в (13) можно пренебречь, заменяя T на T_c . Кривые строятся для фиксированных значений фактора

$$\xi = \exp\left(-\frac{\Omega l_0^2}{kT}\right) \approx \exp\left(-\frac{\Omega l_0^2}{kT_c}\right), \quad (14)$$

характеризующего удельный вес вероятностей энергии. Величина ξ влияет на род ФП и близость ФП к критической точке /2/. Характер частотной дисперсии, однако, при изменении ξ не меняется. Более того, в достаточно широкой области значений $I > \xi > 0,7I$, где ФП является переходом

второго рода, невелики и количественные отличия в поведении функции $\chi(z)$. Это обстоятельство можно использовать для сравнительно простого анализа теоретических и экспериментальных зависимостей.

Явный вид функции $\chi(z)$ есть

$$\chi(z) = \frac{\psi(1+iz-B) + \Delta\psi\Delta B}{(1+iz-A)(1+iz-B) - \Delta A\Delta B} \quad (15)$$

Формулы для коэффициентов, входящих в (15), приведены в / 2 /.

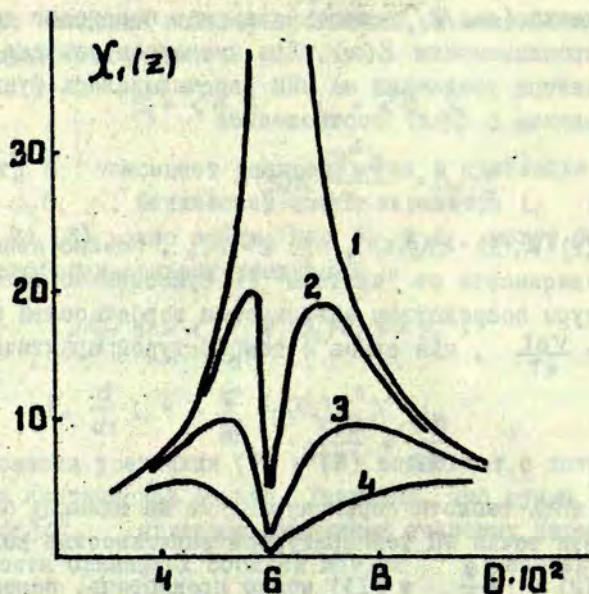


Рис. I. Зависимость $\chi_1(z)$. Значения z : 1 - $z = 0$; 2 - $z = 4 \cdot 10^{-3}$; 3 - $z = 8 \cdot 10^{-3}$; 4 - $z = 16 \cdot 10^{-3}$.

На рис. I представлено поведение $\chi_1(z)$. Точке ФП T_0 отвечает значение $\theta_0 = 0,06$. Как выше, так и ниже точки ФП зависимость $\chi_1(\theta)$ от θ является линейной. Используя соотношения (12) и (13), получим

$$\varepsilon(\omega) = 4\pi \frac{d_p^2 T}{Q_0} \frac{\beta}{T - T_c}, \quad \beta^{-1} = \frac{\partial \chi^{-1}(\omega)}{\partial \theta}, \quad (16)$$

т.е. диэлектрическая восприимчивость удовлетворяет закону Кюри-Вейсса. Отметим, что в (16) не входит величина ν , характеризующая предельные коротковолновые флуктуации поляризации, поскольку $\varepsilon(\omega)$ полностью определяется длинноволновыми флуктуациями. С помощью (16) можно оценить постоянные Кюри-Вейсса в парафазе C_p и сегнетофазе C_f . Согласно [2,3], для сегнетоэлектрика триглицинсульфат $C_p = 2900 \div 3350^\circ\text{K}$. Эта теоретическая оценка согласуется с экспериментальными данными $C_p = 3300^\circ\text{K} \pm 5\%$ [4], $C_p = 3190^\circ\text{K}$ [5]. Столь же хорошего совпадения можно достичь и для других сегнетоэлектриков группы триглицинсульфата. Согласно рис.2, отношение C_p/C_f близко к двум. Как было показано в [6], теоретические кривые, представленные на рис.1,2,

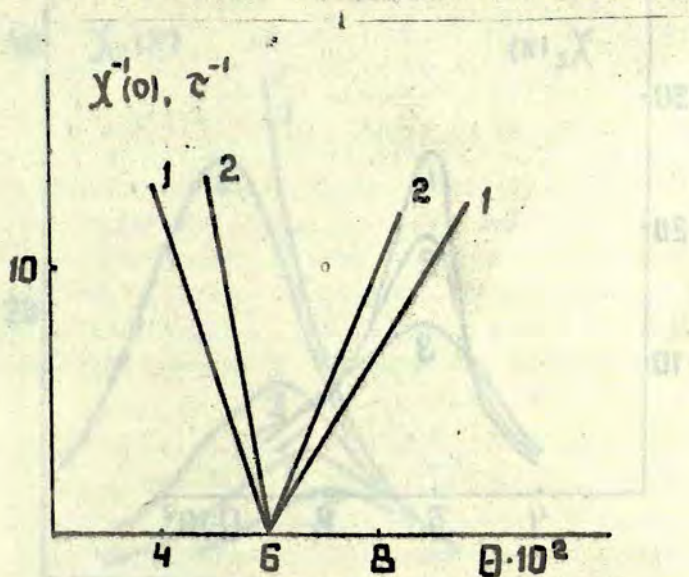


Рис.2. Температурная зависимость "проницаемости" $\chi(\omega)$ и времени релаксации τ : 1 - $\chi^{-1}(\omega) \cdot 10^2$; 2 - $\frac{\tau_0}{\tau} \cdot 10^3$.

соответствуют случаю механически зажатого кристалла (постоянство деформации). Для механически свободного кристалла (постоянство напряжений) происходит деформация кривых в сегнетоэлектрической области, причем отношение C_p/C_f достигает значения

$$C_p/C_f = 2(1 + (S_{ik}^0)^{-1} \Delta S_{ik}), \quad (17)$$

где S_{ik}^0 - тензор модулей упругости в параэлектрической фазе, а ΔS_{ik} - скачок модулей в точке ФП. Оценки, приведенные в /6/, показывают, что в случае механически свободного кристалла (17) может достигать больших значений. Для триглицинсульфата $C_p/C_f = 4,75 \pm 2\%$ /5/, а для триглицинселената $C_p/C_f = 11,5 \pm 1,5$ /7/.

Тип дисперсии $\chi_2(z)$ также отвечает наблюдаемой в эксперименте. В парафазе $\Delta\psi = \Delta A = \Delta B = 0$ и из (15) можно найти, что дисперсия является дебаевской с одним временем

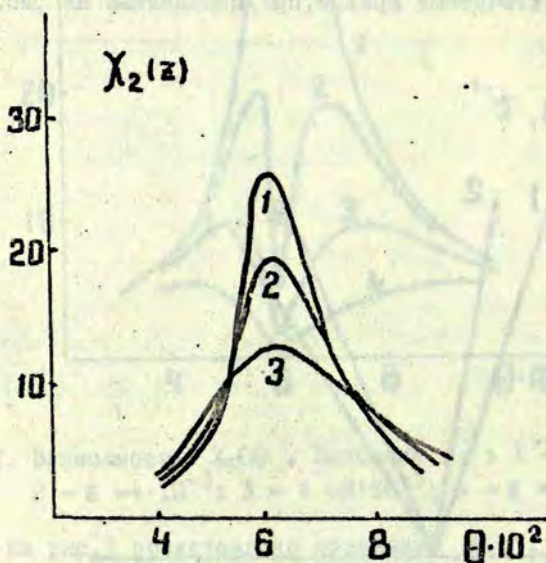


Рис. 3. Зависимость $\chi_2(z)$. Значения z : 1 - $z = 6 \cdot 10^{-3}$; 2 - $z = 8 \cdot 10^{-3}$; 3 - $z = 12 \cdot 10^{-3}$.

релаксации, аномально зависящим от температуры. В сегнетофазе выражение (15) можно разложить на две составляющие с пренебрежимо малым вкладом одной из них, так что и здесь дисперсия является дебаевской одновременной. Величина τ - время релаксации флуктуаций поляризации - определялась по формуле

$$\tau = \frac{\tau_0}{\varepsilon} \frac{\chi_2(z)}{\chi_1(z)} \quad (18)$$

График τ представлен на рис. 2, откуда следует, что $\tau = \gamma (T - T_0)^{-1} \sim \varepsilon(\omega)$. Построение $\chi(z)$ на комплексной плоскости (диаграммы Кола-Кола) дает дуги эллипса. Постоянные γ и β в сегнетофазе зависят от условий измерения. С учетом вышесказанного

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)}{1 + i\omega\tau} \quad (19)$$

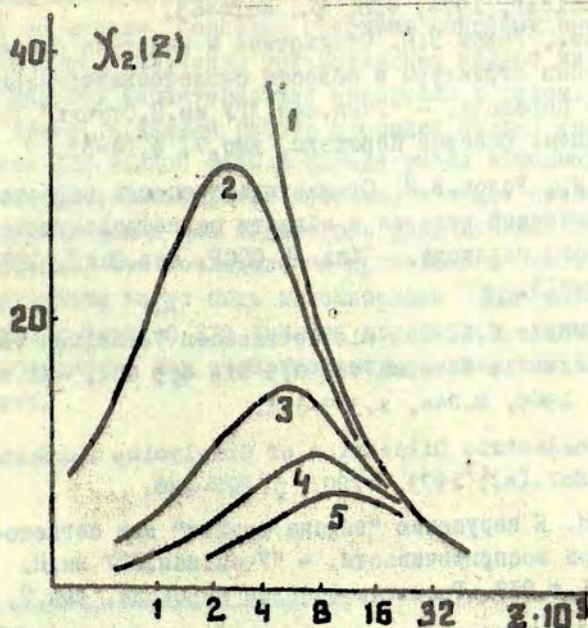


Рис. 4. Частотная дисперсия $\chi_2(z)$. Значения θ :
 1 - $\theta = \theta_c = 0,060$; 2 - $\theta = 0,065$; 3 - $\theta = 0,070$;
 4 - $\theta = 0,075$; 5 - $\theta = 0,080$.

Согласно экспериментальным данным /4,5,7/, дисперсия в сегнетоэлектриках группы триглицинсульфата является дебаевской одновременной.

Рис.3 подтверждает общеизвестный факт возрастания диэлектрических потерь при приближении к точке ФП. Частотная дисперсия $\chi_2(z)$ для различных значений $\Theta > \Theta_c$ представлена на рис.4.

Полученные результаты позволяют трактовать диэлектрическую дисперсию в сегнетоэлектриках группы триглицинсульфата как релаксацию полярных областей в процессе перестройки структуры кристалла при ФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rolov B.N. and Kuzovkov V.N. Statistical model of correlated displacements in the theory of ferroelectricity. - "Ferroelectrics", 1974, v.8, p. 461-463.
2. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Статистика и кинетика процесса перестройки структуры в области сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1975, т.238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.18-33.
3. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Статистика процесса перестройки кристаллической решетки в области сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Изв.АН СССР, сер.физ.", 1975, т.39, с.910-913.
4. Luther G., Muser H.E. Zum dielectricischen Verhalten von Triglyzinsulfat im Bereich von 0,5 bis 4,5 GHz. - "Z.Naturforsch.", 1969, B.24a, s.389-392.
5. Luther G. Dielectric Dispersion of Triglycine Sulphate. "Phys.Stat.Sol.(a)", 1973, v.20, p.227-236.
6. Кузовков В.Н. К нарушению "закона двойки" для сегнетоэлектрической восприимчивости. - "Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1975, т.238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.112-118.
7. Luther G. Dielectric Dispersion of Ferroelectric Triglycine Selenate in the Microwave Region. - "Phys.Stat.Sol.(a)", 1973, v.20, p. K25-27.

В.Э.Юревич, Б.Н.Ролов, Г.Стеяли^{ж)}

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Введение

За последние годы внимание ученых все больше привлекают различные материалы, имеющие несколько подсистем, чувствительных к фазовым переходам. Примером таких систем могут служить сегнетоэлектрические-ферромагнитные, сегнетоэлектрические-полупроводниковые, антисегнетоэлектрические и другие материалы. Основная проблема подобных исследований заключается в изучении взаимовлияния каждой из подсистем на физические характеристики кристалла в целом, а также друг на друга. В данной работе проведен анализ условий устойчивости для каждой фазы в случае учета в термодинамическом потенциале анизотропии системы, а также приведены приближенные решения для параметров упорядочения в каждой фазе. Учитывая, что исследование проведено в самом общем виде, результаты могут быть использованы для различных систем и в том числе и для анализа кристаллов, где сосуществуют одновременно как сегнетоэлектричество, так и сверхпроводимость.

^{ж)} Кафедра физики Массачусетского технологического института (Кембридж, Массачусетс, США).

Термодинамический потенциал

Построение термодинамического потенциала для систем с двумя параметрами упорядочения можно осуществлять по аналогии с сегнетоферромагнитными кристаллами /1/, но с учетом анизотропии. Учитывая разложение с учетом анизотропии для кристаллов с одним параметром упорядочения /2/, для случая двух параметров упорядочения имеем

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \beta_1 (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{\delta}{3} P^6 + \gamma_1 [P_x^2 P_y^2 (P_x^2 + P_y^2) + \\ & + P_y^2 P_z^2 (P_y^2 + P_z^2) + P_z^2 P_x^2 (P_z^2 + P_x^2)] + \gamma_2 P_x^2 P_y^2 P_z^2 + A Z^2 + \frac{B}{2} Z^4 + B_1 (Z_x^2 Z_y^2 + Z_y^2 Z_z^2 + Z_z^2 Z_x^2) + \\ & + \frac{C}{3} Z^6 + C_1 [Z_x^2 Z_y^2 (Z_x^2 + Z_y^2) + Z_y^2 Z_z^2 (Z_y^2 + Z_z^2) + Z_z^2 Z_x^2 (Z_z^2 + Z_x^2)] + C_2 Z_x^2 Z_y^2 Z_z^2 + \\ & + D_1 [P_x^2 (Z_y^2 + Z_z^2) + P_y^2 (Z_x^2 + Z_z^2) + P_z^2 (Z_x^2 + Z_y^2)], \end{aligned} \quad (I)$$

где $\alpha, \beta, \beta_1, \gamma, \gamma_1, \gamma_2$ и A, B, B_1, C, C_1, C_2 коэффициенты термодинамического разложения для подсистем с параметрами упорядочения P и Z соответственно, а D и D_1 коэффициенты, характеризующие взаимодействие этих подсистем. Индексы x, y и z определяют проекции параметров упорядочения. Принимая во внимание, что в состоянии термодинамического равновесия параметры упорядочения принимают экстремальное значение, получаем систему уравнений для их нахождения

$$\begin{cases} P_x \{ \alpha + D Z^2 + D_1 (Z_y^2 + Z_z^2) + \beta P^2 + \beta_1 (P_y^2 + P_z^2) + \gamma P^4 + \gamma_1 [P_y^2 (2P_x^2 + P_y^2) + P_z^2 (2P_x^2 + P_z^2)] + \gamma_2 P_y^2 P_z^2 \} = 0 \\ P_y \{ \alpha + D Z^2 + D_1 (Z_x^2 + Z_z^2) + \beta P^2 + \beta_1 (P_x^2 + P_z^2) + \gamma P^4 + \gamma_1 [P_x^2 (2P_y^2 + P_z^2) + P_z^2 (2P_y^2 + P_x^2)] + \gamma_2 P_x^2 P_z^2 \} = 0 \\ P_z \{ \alpha + D Z^2 + D_1 (Z_x^2 + Z_y^2) + \beta P^2 + \beta_1 (P_x^2 + P_y^2) + \gamma P^4 + \gamma_1 [P_x^2 (2P_z^2 + P_x^2) + P_y^2 (2P_z^2 + P_y^2)] + \gamma_2 P_x^2 P_y^2 \} = 0, \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_x \{ A + DP^2 + D_1(P_y^2 + P_z^2) + B\mathfrak{E}^2 + B_1(\mathfrak{E}_y^2 + \mathfrak{E}_z^2) + C\mathfrak{E}^4 + C_1[\mathfrak{E}_y^2(2\mathfrak{E}_x^2 + \mathfrak{E}_y^2) + \mathfrak{E}_z^2(2\mathfrak{E}_x^2 + \mathfrak{E}_z^2)] + C_2\mathfrak{E}_y^2\mathfrak{E}_z^2 \} = 0 \\ \mathfrak{E}_y \{ A + DP^2 + D_1(P_x^2 + P_z^2) + B\mathfrak{E}^2 + B_1(\mathfrak{E}_x^2 + \mathfrak{E}_z^2) + C\mathfrak{E}^4 + C_1[\mathfrak{E}_x^2(2\mathfrak{E}_y^2 + \mathfrak{E}_z^2) + \mathfrak{E}_z^2(2\mathfrak{E}_y^2 + \mathfrak{E}_z^2)] + C_2\mathfrak{E}_x^2\mathfrak{E}_z^2 \} = 0 \\ \mathfrak{E}_z \{ A + DP^2 + D_1(P_x^2 + P_y^2) + B\mathfrak{E}^2 + B_1(\mathfrak{E}_x^2 + \mathfrak{E}_y^2) + C\mathfrak{E}^4 + C_1[\mathfrak{E}_x^2(2\mathfrak{E}_z^2 + \mathfrak{E}_y^2) + \mathfrak{E}_y^2(2\mathfrak{E}_z^2 + \mathfrak{E}_y^2)] + C_2\mathfrak{E}_x^2\mathfrak{E}_y^2 \} = 0, \end{aligned} \right.$$

откуда очевидны следующие наборы решений

$$1. P_x = 0 \quad P_y = 0 \quad P_z = 0 \quad 2. P_x \neq 0 \quad P_y = 0 \quad P_z = 0$$

$$a) \mathfrak{E}_x = 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0 \quad a) \mathfrak{E}_x = 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0$$

$$b) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0 \quad b) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0$$

$$c) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0 \quad c) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0$$

$$d) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z \neq 0, \quad d) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z \neq 0,$$

$$3. P_x \neq 0 \quad P_y \neq 0 \quad P_z = 0 \quad 4. P_x \neq 0 \quad P_y \neq 0 \quad P_z \neq 0$$

$$a) \mathfrak{E}_x = 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0 \quad a) \mathfrak{E}_x = 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0$$

$$b) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0 \quad b) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y = 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0, \quad (3)$$

$$c) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0 \quad c) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z = 0$$

$$d) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z \neq 0 \quad d) \mathfrak{E}_x \neq 0 \quad \mathfrak{E}_y \neq 0 \quad \mathfrak{E}_z \neq 0$$

имеющие свои уравнения для определения параметров упорядочения и являющиеся частным случаем общей системы уравнений (2). Кроме того, система должна находиться в состоянии устойчивого равновесия по всем переменным, т.е. необходимо требование минимума термодинамического потенциала по всем проекциям параметров упорядочения

$$D = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial P_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial P_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z \partial P_x} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial P_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial P_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z \partial P_y} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z \partial P_z} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial \Xi_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial \Xi_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial \Xi_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial \Xi_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z \partial \Xi_x} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial \Xi_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial \Xi_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial \Xi_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial \Xi_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z \partial \Xi_y} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial \Xi_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial \Xi_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial \Xi_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial \Xi_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial \Xi_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z^2} \\ \hline \end{array} > 0. \quad (4)$$

Требование (4) является символической записью условия минимизации потенциала и включает в себя II условий или неравенств, отмеченных в (4) сплошными и штриховыми линиями. Для удобства дальнейшего изложения целесообразно ввести специальные обозначения детерминантов D в условии (4) путем простой индексации. Например,

$$D_3^{\uparrow} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_x} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_y} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2} \\ \hline \end{array}, \quad D_3^{\downarrow} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial \Xi_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z \partial \Xi_x} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial \Xi_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z \partial \Xi_y} \\ \hline \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial \Xi_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial \Xi_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_z^2} \\ \hline \end{array}$$

$$D_1^{\uparrow} = \left| \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2} \right|, \quad D_1^{\downarrow} = \left| \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x^2} \right|. \quad (5)$$

Нижний индекс определяет порядок определителя, а верхний - его расположение в общей схеме (4). Рассмотрим далее составляющие определителя (4). В общем случае диагональные элементы (4) достаточно громоздки, поэтому представляется удобным разделить случаи нулевого и ненулевого решения системы (2):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2}\right)_{P_x \neq 0} &= 4 P_x^2 [\beta + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_y^2 + P_z^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2}\right)_{P_y \neq 0} &= 4 P_y^2 [\beta + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_x^2 + P_z^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2}\right)_{P_z \neq 0} &= 4 P_z^2 [\beta + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_x^2 + P_y^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mathfrak{J}_x^2}\right)_{\mathfrak{J}_x \neq 0} &= 4 \mathfrak{J}_x^2 [B + 2 C \mathfrak{J}^2 + 2 C_1 (\mathfrak{J}_y^2 + \mathfrak{J}_z^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mathfrak{J}_y^2}\right)_{\mathfrak{J}_y \neq 0} &= 4 \mathfrak{J}_y^2 [B + 2 C \mathfrak{J}^2 + 2 C_1 (\mathfrak{J}_x^2 + \mathfrak{J}_z^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mathfrak{J}_z^2}\right)_{\mathfrak{J}_z \neq 0} &= 4 \mathfrak{J}_z^2 [B + 2 C \mathfrak{J}^2 + 2 C_1 (\mathfrak{J}_x^2 + \mathfrak{J}_y^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2}\right)_{P_x = 0} &= 2 [\alpha + D \mathfrak{J}^2 + D_1 (\mathfrak{J}_y^2 + \mathfrak{J}_z^2) + (\beta + \beta_1) P^2 + \gamma P^4 + \gamma_1 (P_y^4 + P_z^4) + \gamma_2 P_y^2 P_z^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2}\right)_{P_y = 0} &= 2 [\alpha + D \mathfrak{J}^2 + D_1 (\mathfrak{J}_x^2 + \mathfrak{J}_z^2) + (\beta + \beta_1) P^2 + \gamma P^4 + \gamma_1 (P_x^4 + P_z^4) + \gamma_2 P_x^2 P_z^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2}\right)_{P_z = 0} &= 2 [\alpha + D \mathfrak{J}^2 + D_1 (\mathfrak{J}_x^2 + \mathfrak{J}_y^2) + (\beta + \beta_1) P^2 + \gamma P^4 + \gamma_1 (P_x^4 + P_y^4) + \gamma_2 P_x^2 P_y^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mathfrak{J}_x^2}\right)_{\mathfrak{J}_x = 0} &= 2 [A + D P^2 + D_1 (P_y^2 + P_z^2) + (B + B_1) \mathfrak{J}^2 + C \mathfrak{J}^4 + C_1 (\mathfrak{J}_y^4 + \mathfrak{J}_z^4) + C_2 \mathfrak{J}_y^2 \mathfrak{J}_z^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mathfrak{J}_y^2}\right)_{\mathfrak{J}_y = 0} &= 2 [A + D P^2 + D_1 (P_x^2 + P_z^2) + (B + B_1) \mathfrak{J}^2 + C \mathfrak{J}^4 + C_1 (\mathfrak{J}_x^4 + \mathfrak{J}_z^4) + C_2 \mathfrak{J}_x^2 \mathfrak{J}_z^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mathfrak{J}_z^2}\right)_{\mathfrak{J}_z = 0} &= 2 [A + D P^2 + D_1 (P_x^2 + P_y^2) + (B + B_1) \mathfrak{J}^2 + C \mathfrak{J}^4 + C_1 (\mathfrak{J}_x^4 + \mathfrak{J}_y^4) + C_2 \mathfrak{J}_x^2 \mathfrak{J}_y^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mathfrak{J}_x^2}\right)_{\mathfrak{J}_x = 0} &= 2 [A + D P^2 + D_1 (P_x^2 + P_y^2) + (B + B_1) \mathfrak{J}^2 + C \mathfrak{J}^4 + C_1 (\mathfrak{J}_x^4 + \mathfrak{J}_y^4) + C_2 \mathfrak{J}_x^2 \mathfrak{J}_y^2] \end{aligned} \quad (6)$$

Подобным же образом можно представить и перекрестные члены соотношения (4)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_x} = 4 P_x P_y [(\beta + \beta_1) + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_x^2 + P_y^2) + \gamma_2 P_z^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_y} = 4 P_y P_x [(\beta + \beta_1) + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_y^2 + P_x^2) + \gamma_2 P_z^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_z} = 4 P_x P_z [(\beta + \beta_1) + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_x^2 + P_z^2) + \gamma_2 P_y^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial \Xi_x} = 4 D P_x \Xi_x, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial \Xi_x} = 4(D + D_1) P_y \Xi_x, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial \Xi_x} = 4(D + D_1) P_z \Xi_x,$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial \Xi_y} = 4(D + D_1) P_x \Xi_y, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial \Xi_y} = 4 D P_y \Xi_y, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial \Xi_y} = 4(D + D_1) P_z \Xi_y,$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial \Xi_z} = 4(D + D_1) P_x \Xi_z, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial \Xi_z} = 4(D + D_1) P_y \Xi_z, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial \Xi_z} = 4 D P_z \Xi_z,$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_x} = 4 P_x P_z [(\beta + \beta_1) + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_x^2 + P_z^2) + \gamma_2 P_y^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_y} = 4 P_y P_z [(\beta + \beta_1) + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_y^2 + P_z^2) + \gamma_2 P_x^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_z} = 4 P_z P_y [(\beta + \beta_1) + 2 \gamma P^2 + 2 \gamma_1 (P_y^2 + P_z^2) + \gamma_2 P_x^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_y \partial \Xi_x} = 4 \Xi_x \Xi_y [(\beta + \beta_1) + 2 c \Xi^2 + 2 c_1 (\Xi_x^2 + \Xi_y^2) + c_2 \Xi_z^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial \Xi_y} = 4 \Xi_y \Xi_x [(\beta + \beta_1) + 2 c \Xi^2 + 2 c_1 (\Xi_x^2 + \Xi_y^2) + c_2 \Xi_z^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Xi_x \partial \Xi_z} = 4 \Xi_z \Xi_x [(\beta + \beta_1) + 2 c \Xi^2 + 2 c_1 (\Xi_x^2 + \Xi_z^2) + c_2 \Xi_y^2],$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_x \partial P_x} &= 4 D_x \bar{z}_x, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_y \partial P_x} = 4(D+D_1) P_x \bar{z}_y, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_z \partial P_x} = 4(D+D_1) P_x \bar{z}_z, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_x \partial P_y} &= 4(D+D_1) P_y \bar{z}_x, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_y \partial P_y} = 4 D P_y \bar{z}_y, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_z \partial P_y} = 4(D+D_1) P_y \bar{z}_z, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_x \partial P_z} &= 4(D+D_1) P_z \bar{z}_x, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_y \partial P_z} = 4(D+D_1) P_z \bar{z}_y, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_z \partial P_z} = 4 D P_z \bar{z}_z, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_z \partial \bar{z}_x} = 4 \bar{z}_x \bar{z}_z [(B+B_1) + 2c\bar{z}^2 + 2c_1(\bar{z}_x^2 + \bar{z}_z^2) + c_2 \bar{z}_y^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_z \partial \bar{z}_y} = 4 \bar{z}_y \bar{z}_z [(B+B_1) + 2c\bar{z}^2 + 2c_1(\bar{z}_y^2 + \bar{z}_z^2) + c_2 \bar{z}_x^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{z}_y \partial \bar{z}_z} = 4 \bar{z}_z \bar{z}_y [(B+B_1) + 2c\bar{z}^2 + 2c_1(\bar{z}_y^2 + \bar{z}_z^2) + c_2 \bar{z}_x^2].$$

Полученные соотношения позволяют провести детальный анализ частных решений системы уравнений (2). В простейшем случае решения 1а из набора решений (3) получаем с учетом (4), (6) и (7) простые условия устойчивости анализируемой системы

$$\alpha > 0 \quad A > 0. \quad (8)$$

В случае решения 2а уравнение, определяющее поведение параметра упорядочения имеет вид

$$\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0, \quad (9)$$

откуда

$$P^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma}, \quad (10)$$

а термодинамический потенциал для устойчивого равновесия равен

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{3} P^6 = \varphi_0 + \frac{P^2}{2} (\alpha - \frac{1}{3} \gamma P^4) = \\ &= \varphi_0 - P^4 \left(\frac{\beta}{2} + \frac{2}{3} \gamma P^2 \right) = \varphi_0 + \frac{P^2}{3} \left(2\alpha + \frac{\beta}{2} P^2 \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Условия термодинамической устойчивости системы в этом случае достаточно просты, так как в системе (4) неравными нулю являются лишь диагональные элементы

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2} = 4P^2(\beta + 2\gamma P^2) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2} = 2[\beta_1 + \gamma_1 P^2]P^2,$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_y^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_z^2} = 2[A + DP^2], \quad (I2)$$

откуда вытекают следующие неравенства

$$\beta + 2\gamma P^2 > 0 \quad \beta_1 + \gamma_1 P^2 > 0 \quad A + DP^2 > 0, \quad (I3)$$

которые с учетом (9) и (10) дают

$$\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma} > 0 \quad 2\gamma P^4 > \alpha \quad 2\alpha + \beta P^2 < 0,$$

$$2\beta_1\gamma - \beta\gamma_1 + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma} > 0 \quad A + \frac{D}{2\gamma} [-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}] > 0. \quad (I4)$$

Из первого неравенства системы (I4) следует, что в решении (10) необходимо учитывать лишь один корень (со знаком плюс). Подобным же образом рассмотрим решение 3а. В этом случае уравнение для определения параметра упорядочения может быть представлено в виде

$$\alpha + (\beta + 1/2\beta_1)P^2 + (\gamma + 3/4\gamma_1)P^4 = 0, \quad (I5)$$

откуда

$$P^2 = \frac{-(\beta + 1/2\beta_1) \pm \sqrt{(\beta + 1/2\beta_1)^2 - 4\alpha(\gamma + 3/4\gamma_1)}}{2(\gamma + 3/4\gamma_1)}, \quad (I6)$$

а термодинамический потенциал можно представить с учетом (I5) одним из следующих выражений

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha P^2 + 1/2(\beta + 1/2\beta_1)P^4 + 1/3(\gamma + 3/4\gamma_1)P^6 = \varphi_0 + \frac{P^2}{2} [\alpha - 1/3(\gamma + 3/4\gamma_1)P^4] =$$

$$= \varphi_0 - P^4 \left[\frac{\beta + 1/2\beta_1}{2} + \frac{2}{3}(\gamma + 3/4\gamma_1)P^2 \right] = \varphi_0 + \frac{P^2}{3} \left[2\alpha + \frac{\beta + 1/2\beta_1}{2} P^2 \right]. \quad (I7)$$

Условия термодинамической устойчивости системы в этом случае будут определяться величиной

$$D_2^{\uparrow} = \begin{vmatrix} \beta + (2\gamma + \gamma_1)P^2 & (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \gamma_1)P^2 \\ (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \gamma_1)P^2 & \beta + (2\gamma + \gamma_1)P^2 \end{vmatrix}, \quad (18)$$

а также остальными числами общего определителя (4)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} = \frac{P^2}{2} [\beta_1 - \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)P^2], \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta_1^2} = 2[A + (D + \frac{1}{2}D_1)P^2],$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta_2^2} = 2[A + (D + D_1)P^2], \quad (19)$$

откуда получаем неравенства

$$\beta + (2\gamma + \gamma_1)P^2 > 0 \quad \beta_1 + \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)P^2 > 0 \quad A + (D + \frac{1}{2}D_1)P^2 > 0$$

$$A + (D + D_1)P^2 > 0 \quad -[(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1)P^2][\beta + \gamma_1 P^2] > 0, \quad (20)$$

которые аналогично (14) с учетом (15) и (16) могут быть легко преобразованы к более удобным в отдельных случаях выражениям. Не останавливаясь подробно на всех неравенствах (20), по мнению авторов заслуживает несколько большего внимания последнее неравенство, которое может быть приведено к виду

$$[\gamma_1 P^2 - \beta_1] \sqrt{(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 - 4\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)} > 0 \quad (21)$$

и дает определенную информацию относительно знака в соотношении (16), если сделать некоторые предположения о соотношении между коэффициентами γ_1 и β_1 .

Анализ системы уравнений (2) при решении 4а позволяет получить следующее уравнение для определения параметра

упорядочения

$$\alpha + \left[\beta + \frac{2}{3} \beta_1 \right] p^2 + \left[\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2 \right] p^4 = 0, \quad (22)$$

откуда

$$p^2 = \frac{-\left[\beta + \frac{2}{3} \beta_1 \right] \pm \sqrt{\left(\beta + \frac{2}{3} \beta_1 \right)^2 - 4\alpha \left(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2 \right)}}{2 \left(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2 \right)} \quad (23)$$

Следовательно, термодинамический потенциал в состоянии устойчивого равновесия может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0 + \alpha p^2 + \left(\beta + \frac{2}{3} \beta_1 \right) \frac{p^4}{2} + \frac{1}{2} \left(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2 \right) p^6 = \\ &= \varphi_0 + \frac{p^2}{2} \left[\alpha - \frac{1}{2} \left(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2 \right) p^4 \right] = \\ &= \varphi_0 - p^4 \left[\frac{\beta + \frac{2}{3} \beta_1}{2} + \frac{2}{9} \left(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2 \right) p^2 \right] - \varphi_0 + \frac{p^2}{3} \left[2\alpha + \frac{\beta + \frac{2}{3} \beta_1}{2} p^2 \right], \end{aligned} \quad (24)$$

а условия термодинамического равновесия системы в этом случае могут быть записаны через определитель

$$D_3^{\uparrow} = \begin{vmatrix} \beta + 2\left(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1\right)p^2 & (\beta + \beta_1) + \left(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2\right)p^2 & (\beta + \beta_1) + \left(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2\right)p^2 \\ (\beta + \beta_1) + \left(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2\right)p^2 & \beta + 2\left(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1\right)p^2 & (\beta + \beta_1) + \left(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2\right)p^2 \\ (\beta + \beta_1) + \left(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2\right)p^2 & (\beta + \beta_1) + \left(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2\right)p^2 & \beta + 2\left(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1\right)p^2 \end{vmatrix} \quad (25)$$

и оставшиеся диагональные элементы общего определителя (4)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_y^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_z^2} = 2 \left[A + \left(D + \frac{2}{3} D_1 \right) p^2 \right], \quad (26)$$

откуда получаем

$$\begin{aligned} \beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 > 0, \quad \Lambda + (D + \frac{2}{3}D_1)P^2 > 0, \\ (\beta_4 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2) \{ (\beta + \frac{1}{2}\beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{12}\gamma_2)P^2 \} < 0, \\ (3\beta + 2\beta_1) + 6(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^2 > 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Последнее неравенство системы (27) позволяет установить знак в соотношении (23), характеризующем поведение параметра упорядочения, так как с учетом (23) оно преобразуется к виду

$$\sqrt{(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 - 4\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)} > 0. \quad (28)$$

Нет необходимости проводить детальный анализ решений Iв, Ic и Id, так как они симметричны, как это видно из системы уравнений (2), соответственно решениям 2а, 3а и 4а. Поэтому можно сразу выписать уравнения, характеризующие поведение параметра упорядочения для этих трех случаев

$$\begin{aligned} \Lambda + BZ^2 + CZ^4 = 0, \quad \Lambda + (B + \frac{1}{2}B_1)Z^2 + (C + \frac{3}{4}C_1)Z^4 = 0, \\ \Lambda + (B + \frac{2}{3}B_1)Z^2 + (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)Z^4 = 0, \end{aligned} \quad (29)$$

а также поведение самих параметров упорядочения

$$\begin{aligned} Z^2 = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4\Lambda C}}{2C}, \quad Z^2 = \frac{-(B + \frac{1}{2}B_1) \pm \sqrt{(B + \frac{1}{2}B_1)^2 - 4\Lambda(C + \frac{3}{4}C_1)}}{2(C + \frac{3}{4}C_1)}, \\ Z^2 = \frac{-(B + \frac{2}{3}B_1) + \sqrt{(B + \frac{2}{3}B_1)^2 - 4\Lambda(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)}}{2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)}. \end{aligned} \quad (30)$$

Термодинамический потенциал в состоянии устойчивого равновесия соответственно может быть представлен следующим образом

$$\Phi = \Phi_0 + A\varepsilon^2 + \frac{B}{2}\varepsilon^4 + \frac{C}{3}\varepsilon^6 = \Phi_0 + \frac{\varepsilon^2}{2}(A - \frac{C}{3}\varepsilon^4) = \Phi_0 - \varepsilon^4(\frac{B}{2} + \frac{2}{3}C\varepsilon^2) = \Phi_0 + \frac{\varepsilon^2}{3}(2A + \frac{B}{2}\varepsilon^2) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + A\varepsilon^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{1}{2}B_1)\varepsilon^4 + \frac{1}{3}(C + \frac{1}{4}C_1)\varepsilon^6 = \Phi_0 + \frac{\varepsilon^2}{2}[A - \frac{1}{2}(C + \frac{1}{4}C_1)\varepsilon^4] = \\ = \Phi_0 - \varepsilon^4[\frac{B + \frac{1}{2}B_1}{2} + \frac{2}{3}(C + \frac{1}{4}C_1)\varepsilon^2] = \Phi_0 + \frac{\varepsilon^2}{3}[2A + \frac{B + \frac{1}{2}B_1}{2}\varepsilon^2] \quad (32) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + A\varepsilon^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{2}{3}B_1)\varepsilon^4 + \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\varepsilon^6 = \Phi_0 + \frac{\varepsilon^2}{2}[A - \frac{1}{2}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\varepsilon^4] = \\ = \Phi_0 - \varepsilon^4[\frac{B + \frac{2}{3}B_1}{2} + \frac{2}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\varepsilon^2] = \Phi_0 + \frac{\varepsilon^2}{3}[2A + \frac{B + \frac{2}{3}B_1}{2}\varepsilon^2] \quad (33) \end{aligned}$$

а условия термодинамического равновесия в виде

$$B + 2C\varepsilon^2 > 0, \quad B_1 + C_1\varepsilon^2 > 0, \quad \alpha + D\varepsilon^2 > 0, \quad (34)$$

$$\begin{aligned} B + (2C + C_1)\varepsilon^2 > 0, \quad B_1 + \frac{1}{2}(C_1 - C_2)\varepsilon^2 > 0, \quad \alpha + (D + \frac{1}{2}D_1)\varepsilon^2 > 0, \\ A + (D + D_1)\varepsilon^2 > 0, \quad -[(2B + B_1) + (4C + 3C_1)\varepsilon^2][C_1\varepsilon^2 + B_1] > 0, \quad (35) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B + 2(C + \frac{2}{3}C_1)\varepsilon^2 > 0, \quad \alpha + (D + \frac{2}{3}D_1)\varepsilon^2 > 0, \\ (B_1 + \frac{1}{3}C_2\varepsilon^2)\{(B + \frac{1}{2}B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{12}C_2)\varepsilon^2\} < 0, \\ (3B + 2B_1) + 6(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\varepsilon^2 > 0 \quad (36) \end{aligned}$$

для фазы Iб, Ic и Id соответственно.

Однако более интересным и в то же время более сложным для анализа случаев является одновременное сосуществование упорядоченных подсистем с ненулевыми значениями параметров упорядочения. Начнем рассмотрение с более простого вариан-

та 26, когда каждая из упорядоченных подсистем имеет лишь одну ненулевую проекцию параметра упорядочения. Получаем следующую систему уравнений для определения параметров упорядочения

$$\begin{cases} \alpha + D\Xi^2 + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0, \\ A + DP^2 + B\Xi^2 + C\Xi^4 = 0. \end{cases} \quad (37)$$

Из системы уравнений (37) видно, что решение в общем случае для параметров упорядочения обеих подсистем достаточно громоздко, поэтому в данном случае для простоты ограничимся анализом более частного случая, когда параметр упорядочения сравнительно мал и ряд по степеням P^2 или Ξ^2 является быстро сходящимся рядом. Это позволяет пренебречь более высокими степенями по P и Ξ , а уравнение по определению параметров упорядочения обеих подсистем представить в виде

$$\begin{cases} [AD^2 - \alpha(BD - \alpha C)] + [D^3 - \beta(3D - 2\alpha C)]P^2 + [C(2\alpha\gamma + \beta^2) - B\gamma D]P^4 = 0 \\ [\alpha D^2 - A(\beta D - A\gamma)] + [D^3 - B(\beta D - 2A\gamma)]\Xi^2 + [\gamma(2Ac + B^2) - \beta c D]\Xi^4 = 0 \end{cases} \quad (38)$$

откуда получаем

$$P^2 = \frac{[\beta(BD - 2\alpha C) - D^3] \pm \sqrt{[D^3 - \beta(BD - 2\alpha C)]^2 - 4[AD^2 - \alpha(BD - \alpha C)][C(2\alpha\gamma + \beta^2) - B\gamma D]}}{2[\alpha(2\alpha\gamma + \beta^2) - B\gamma D]}$$

$$\Xi^2 = \frac{[A(\beta D - 2A\gamma) - D^3] \pm \sqrt{[D^3 - B(\beta D - 2A\gamma)]^2 - 4[\alpha D^2 - A(\beta D - A\gamma)][\gamma(2Ac + B^2) - \beta c D]}}{2[\gamma(2Ac + B^2) - \beta c D]} \quad (39)$$

На основе полученных аналитических соотношений термодинамический потенциал в состоянии устойчивого равновесия равен

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{3} P^6 + A\Xi^2 + \frac{B}{2} \Xi^4 + \frac{C}{3} \Xi^6 + DP^2\Xi^2 - \varphi_0 - \frac{1}{2}\beta P^4 - \frac{2}{3}\gamma P^6 + A\Xi^2 + \\ + \frac{B}{2}\Xi^4 + \frac{C}{3}\Xi^6 = \varphi_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{2}DP^2\Xi^2 - \frac{1}{6}\gamma P^6 + A\Xi^2 + \frac{B}{2}\Xi^4 + \frac{C}{3}\Xi^6 = \varphi_0 + \frac{2}{3}\alpha P^2 + \frac{1}{6}\beta P^4 + \\ + \frac{2}{3}DP^2\Xi^2 + A\Xi^2 + \frac{B}{2}\Xi^4 + \frac{C}{3}\Xi^6 = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{3} P^6 - \frac{1}{2}B\Xi^4 - \frac{2}{3}C\Xi^6 = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3} \gamma P^6 + \frac{1}{2} A \beta^2 + \frac{1}{2} D P^2 \beta^2 - \frac{1}{6} C \beta^6 = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{3} P^6 + \frac{2}{3} A \beta^2 + \frac{1}{6} B \beta^4 + \frac{2}{3} D P^2 \beta^2 = \\
& = \varphi_0 - \frac{1}{2} \beta P^4 - \frac{2}{3} \gamma P^6 - \frac{1}{2} B \beta^4 - \frac{2}{3} C \beta^6 - D P^2 \beta^2 = \varphi_0 - \frac{1}{2} \beta P^4 - \frac{2}{3} \gamma P^6 + \frac{1}{2} A \beta^2 - \frac{1}{6} C \beta^6 - \frac{1}{2} D P^2 \beta^2 = \\
& = \varphi_0 - \frac{1}{2} \beta P^4 - \frac{2}{3} \gamma P^6 + \frac{2}{3} A \beta^2 + \frac{1}{6} B \beta^4 - \frac{1}{3} D P^2 \beta^2 = \varphi_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 - \frac{1}{6} \gamma P^6 - \frac{1}{2} B \beta^4 - \frac{2}{3} C \beta^6 - \\
& - \frac{1}{2} D P^2 \beta^2 = \varphi_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 - \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{2} A \beta^2 - \frac{1}{6} C \beta^6 = \varphi_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 - \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{2}{3} A \beta^2 + \frac{1}{6} B \beta^4 + \frac{1}{6} D P^2 \beta^2 = \\
& = \varphi_0 + \frac{2}{3} \alpha P^2 + \frac{1}{6} \beta P^4 - \frac{1}{2} \beta^4 - \frac{2}{3} C \beta^6 - \frac{2}{3} D P^2 \beta^2 = \varphi_0 + \frac{2}{3} \alpha P^2 + \frac{1}{6} \beta P^4 + \frac{1}{2} A \beta^2 - \frac{2}{3} C \beta^6 + \frac{1}{6} D P^2 \beta^2 = \\
& = \varphi_0 + \frac{2}{3} \alpha P^2 + \frac{1}{6} \beta P^4 + \frac{2}{3} A \beta^2 + \frac{1}{6} B \beta^4 + \frac{1}{3} D P^2 \beta^2 = \varphi_0 + \frac{\alpha}{D} \left[\frac{B \alpha}{2 D} - \frac{\alpha^2 C}{3 D^2} - A \right] + \frac{\beta}{D} \left[\frac{\alpha B}{D} - \frac{\alpha^2 C}{D^2} - \right. \\
& \left. - A \right] P^2 - \left[\frac{\beta}{2} + \frac{A \gamma}{D} - \frac{B \beta^2}{2 D^2} - \frac{\alpha B \gamma}{D^2} + C \frac{\alpha \beta^2 + \alpha^2 \gamma}{D^3} \right] P^4 + \left[\frac{\beta}{D^2} (B \gamma - \frac{B^2 + 6 \alpha \gamma}{3 D} C) - \frac{2}{3} \gamma \right] P^6 = \\
& \approx \varphi_0 + \frac{A}{D} \left(\frac{\beta A}{2 D} - \frac{A^2 \gamma}{3 D^2} - \alpha \right) + \frac{B}{D} \left[\frac{A \beta}{D} - \frac{A^2 \gamma}{D^2} - \alpha \right] \beta^2 - \left[\frac{B}{2} + \frac{\alpha C}{D} - \frac{\beta B^2}{2 D^2} - \frac{A \beta C}{D^2} + \right. \\
& \left. + \gamma \frac{A B^2 + A^2 C}{D^3} \right] \beta^4 + \left[\frac{B}{D^2} (B C - \frac{B^2 + 6 A C}{3 D} \gamma) - \frac{2}{3} C \right] \beta^6. \tag{40}
\end{aligned}$$

Условие термодинамического равновесия в этом случае могут быть получены из детерминанта

$$D_4^{\uparrow} = \begin{vmatrix} P(\beta + 2\gamma P^2) & 0 & 0 & D\beta \\ 0 & 2(D\beta^2 + \beta P^2 + \gamma P^4) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2(D\beta^2 + \beta P^2 + \gamma P^4) & 0 \\ DP & 0 & 0 & 3(B + 2C\beta^2) \end{vmatrix} \tag{41}$$

и оставшихся ненулевых элементов общего определителя устойчивости (4). Имеем

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_1^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_2^2} = 2 [D_1 P^2 + B_1 z^2 + C_1 z^4] \quad (42)$$

На основе (41) и (42) условие устойчивости анализируемой системы даст

$$\begin{aligned} \beta + 2\gamma P^2 > 0, \quad B + 20z^2 > 0, \quad D_1 z^2 + \beta_1 P^2 + \gamma_1 P^4 > 0, \\ D_1 P^2 + B_1 z^2 + C_1 z^4 > 0, \quad (\beta + 2\gamma P^2)(B + 20z^2) - D^2 > 0. \end{aligned} \quad (43)$$

Неравенства (43) представляют собой условия устойчивости данной системы в общем виде, однако в отдельных случаях представляется удобным и полезным преобразование данного вида неравенств с учетом (37) к более конкретной подсистеме, например, для параметра упорядочения P получаем

$$\begin{aligned} \beta + 2\gamma P^2 > 0, \quad \frac{1}{D} [(BD - 2\alpha C) - 2\beta C P^2] > 0, \quad \frac{1}{D} [-D_1 \alpha + (\beta_1 D - D_1 \beta) P^2] > 0, \\ \alpha(\alpha C_1 - B_1 D) + (D_1 D^2 - \beta B_1 D + 2\alpha \beta C_1) P^2 > 0, \\ \frac{1}{D} [-D^2 \beta (BD - 2\alpha C) + \{B_1 \gamma D - C(2\alpha \gamma + \beta^2)\} P^2] > 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Аналогичные неравенства можно записать также для параметра упорядочения z . Последнее неравенство (44) позволяет сделать определенные выводы о знаке в соотношениях (39). Учитывая аналитические выражения для P^2 и z^2 , получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \left[\sqrt{[D^3 - \beta(BD - 2\alpha C)]^2 - 4[AD^2 - \alpha(BD - \alpha C)][C(2\alpha \gamma + \beta^2) B_1 D]} \right] > 0 \\ \frac{1}{D} \sqrt{[D^3 - B(\beta D - 2A\gamma)]^2 - 4[\alpha D^2 - A(\beta D - A\gamma)][\gamma(2\alpha C + B^2) - \beta C^2]} > 0, \end{aligned} \quad (45)$$

откуда видно, что в соотношениях (39) знак совпадает со знаком коэффициента D .

Рассмотрим далее случай 3d, когда две компоненты каждого из параметров упорядочения не равны нулю. В этом случае получаем систему

$$\begin{cases} \alpha + (D + \frac{1}{2} D_1) \Xi^2 + (\rho + \frac{1}{2} \rho_1) P^2 + (\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) P^4 = 0 \\ A + (D + \frac{1}{2} D_1) P^2 + (B + \frac{1}{2} B_1) \Xi^2 + (C + \frac{3}{4} C_1) \Xi^4 = 0 \end{cases} \quad (46)$$

откуда подобно (37) уравнения по определению каждого из параметров упорядочения можно представить в виде

$$\begin{aligned} & \left\{ A(D + \frac{1}{2} D_1)^2 - \alpha \left[(B + \frac{1}{2} B_1)(D + \frac{1}{2} D_1) - \alpha(C + \frac{3}{4} C_1) \right] \right\} + \\ & + \left\{ (D + \frac{1}{2} D_1)^3 - (\rho + \frac{1}{2} \rho_1) \left[(B + \frac{1}{2} B_1)(D + \frac{1}{2} D_1) - 2\alpha(C + \frac{3}{4} C_1) \right] \right\} P^2 + \\ & + \left\{ (C + \frac{3}{4} C_1) \left[2\alpha(\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) + (\rho + \frac{1}{2} \rho_1)^2 \right] - (B + \frac{1}{2} B_1)(\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1)(D + \frac{1}{2} D_1) \right\} P^4 = 0, \\ & \left\{ \alpha(D + \frac{1}{2} D_1)^2 - A \left[(\rho + \frac{1}{2} \rho_1)(D + \frac{1}{2} D_1) - A(\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) \right] \right\} + \\ & + \left\{ (D + \frac{1}{2} D_1)^3 - (B + \frac{1}{2} B_1)(D + \frac{1}{2} D_1) - 2A(\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) \right\} \Xi^2 + \\ & + \left\{ (\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) \left[2A(C + \frac{3}{4} C_1) + (B + \frac{1}{2} B_1)^2 \right] - (\rho + \frac{1}{2} \rho_1)(C + \frac{3}{4} C_1)(D + \frac{1}{2} D_1) \right\} \Xi^4 = 0, \quad (47) \end{aligned}$$

а сами параметры упорядочения представить аналогично (39) в виде решения обычного квадратного уравнения. Для простоты введем переобозначения коэффициентов, стоящих при нулевой, второй и четвертой степенях параметров упорядочения через P_0 , P_2 и P_4 для одного из параметров и Ξ_0 , Ξ_2 и Ξ_4 соответственно для другого. Получаем

$$P^2 = \frac{-P_2 \pm \sqrt{P_2^2 - 4P_0P_4}}{2P_0}, \quad \Xi^2 = \frac{-\Xi_2 \pm \sqrt{\Xi_2^2 - 4\Xi_0\Xi_4}}{2\Xi_0} \quad (48)$$

Термодинамический потенциал при этом можно представить в виде

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^6 + A\mathfrak{Z}^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{1}{2}B_1)\mathfrak{Z}^4 + \\ + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)\mathfrak{Z}^6 + (D + \frac{1}{2}D_1)P^2\mathfrak{Z}^2 \approx \varphi_0 + \frac{1}{(D + \frac{1}{2}D_1)^3} \left\{ \alpha [(B + \frac{1}{2}B_1)(D + \frac{1}{2}D_1)]^{\frac{1}{2}} - \right. \\ - A(D + \frac{1}{2}D_1)^2 - \alpha^2 (c + \frac{3}{4}c_1)^{\frac{1}{3}} - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1) [A(D + \frac{1}{2}D_1)^2 - \alpha(B + \frac{1}{2}B_1)(D + \frac{1}{2}D_1) + \\ + \alpha^2 (c + \frac{3}{4}c_1)] P^2 - [\frac{1}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)(D + \frac{1}{2}D_1)^3 + A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(D + \frac{1}{2}D_1)^2 - \\ - \frac{1}{2}(B + \frac{1}{2}B_1)(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 (D + \frac{1}{2}D_1) - (B + \frac{1}{2}B_1)\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(D + \frac{1}{2}D_1) + \\ + (c + \frac{3}{4}c_1) [\alpha(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)] \} P^4 - [(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) \{ (B + \frac{1}{2}B_1)(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(D + \frac{1}{2}D_1) - \\ - \frac{1}{3}(c + \frac{3}{4}c_1) [\alpha(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + 6\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)] \} - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)(D + \frac{1}{2}D_1)^2] P^6, \quad (49) \end{aligned}$$

если ограничиться шестой степенью разложения по параметру упорядочения P . Аналогичным образом термодинамический потенциал можно представить в виде ряда по параметру упорядочения \mathfrak{Z} . Из-за громоздкости выражения указанное представление не приводится, но оно может быть легко получено из (49) путем очевидной замены: $P \rightarrow \mathfrak{Z}$, $A \rightarrow \alpha$, $\alpha \rightarrow A$, $B \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow B$, $B_1 \rightarrow \beta_1$, $B_1 \rightarrow \beta_1$, $c \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow c$, $\gamma_1 \rightarrow c_1$, $c_1 \rightarrow \gamma_1$.

Рассмотрим далее более подробно условия термодинамического равновесия системы в этом случае. Для этой цели необходимо представить общее выражение для детерминанта устойчивости и провести его анализ. Получаем

D =

$$\begin{vmatrix}
 2P^2[\beta + (2\gamma + \gamma_1)P^2] & 2P^2[(\beta + \beta_1) + (\gamma + \gamma_1)2P^2] & 0 & 2DP\beta & 2(D + D_1)P\beta & 0 \\
 2P^2[(\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \gamma_1)P^2] & 2P^2(\beta + [2\gamma + \gamma_1]P^2) & 0 & 2(D + D_1)P\beta & 2DP\beta & 0 \\
 0 & 0 & D_1\beta^2 + \beta_1 P^2 + \frac{1}{2}(\gamma_2 - \gamma_1)P^4 & 0 & 0 & 0 \\
 2DP\beta & 2[D + D_1]P\beta & 0 & 2\beta^2[B + (2C + C_1)\beta^2] & 2\beta^2[(B + B_1) + (C + C_1)]\beta^2 & 0 \\
 2(D + D_1)P\beta & 2DP\beta & 0 & 2\beta^2[(B + B_1) + 2(C + C_1)]\beta^2 & 2\beta^2[B + (2C + C_1)]\beta^2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_1 P^2 + B_1 \beta^2 + \frac{1}{2}(C_2 - C_1)\beta^4
 \end{vmatrix}
 \quad (50)$$

1
8
1

откуда получаем следующие неравенства

$$\begin{aligned}
 & \beta + (2\gamma + \gamma_1) P^2 > 0, \quad B + (2c + c_1) \mathcal{E}^2 > 0, \quad D_1 \mathcal{E}^2 + \beta_1 P^2 + \frac{1}{2} (\gamma_2 - \gamma_1) P^4 > 0, \\
 & D_1 P^2 + B_1 \mathcal{E}^2 + \frac{1}{2} (c_2 - c_1) \mathcal{E}^4 > 0, \quad (\beta_1 + \gamma_1 P^2) [(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1) P^2] < 0, \\
 & (B_1 + c_1 \mathcal{E}^2) [(2B + B_1) + (4c + 3c_1) \mathcal{E}^2] < 0, \\
 & (\beta_1 + \gamma_1 P^2) \{ [(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1) P^2] [B + (2c + c_1) \mathcal{E}^2] - (2D + D_1) D \} + \\
 & + D_1 \{ [(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1) P^2] (D + D_1) - [(\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \gamma_1) P^2] (2D + D_1) \} > 0, \\
 & (B_1 + c_1 \mathcal{E}^2) \{ [(2B + B_1) + (4c + 3c_1) \mathcal{E}^2] [\beta + (2\gamma + \gamma_1) P^2] - (2D + D_1) D \} + \\
 & + D_1 \{ [(2B + B_1) + (4c + 3c_1) \mathcal{E}^2] (D + D_1) - [(B + B_1) + 2(c + c_1) \mathcal{E}^2] (2D + D_1) \} > 0, \\
 & [(\beta_1 + \gamma_1 P^2) (B_1 + c_1 \mathcal{E}^2) - D_1^2] \{ [(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1) P^2] [(2B + B_1) + (4c + 3c_1) \mathcal{E}^2] - (2D + D_1)^2 \} > 0. \quad (51)
 \end{aligned}$$

Полученные выше условия термодинамического равновесия можно представить в зависимости от одного лишь параметра упорядочения, например, P или \mathcal{E} , учитывая уравнения (46). Общий вид таких неравенств достаточно сложен, однако последнее из неравенств (51) дает возможность оценить знак в соотношении (48)

$$\sqrt{P_2^2 - 4P_0 P_4} [(\beta_1 + \gamma_1 P^2) (B_1 + c_1 \mathcal{E}^2) - D_1^2] / [D + \frac{1}{2} D_1] > 0. \quad (52)$$

Однако наиболее сложным и громоздким для анализа случаев является 4d, когда все компоненты параметров упорядочения являются ненулевыми. В этом случае система уравнений по определению поведения параметров упорядочения может быть представлена в виде

$$\begin{cases}
 \alpha + [D + \frac{2}{3} D_1] \mathcal{E}^2 + [\beta + \frac{2}{3} \beta_1] P^2 + [\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2] P^4 = 0, \\
 A + [D + \frac{2}{3} D_1] P^2 + [B + \frac{2}{3} B_1] \mathcal{E}^2 + [c + \frac{2}{3} c_1 + \frac{1}{9} c_2] \mathcal{E}^4 = 0,
 \end{cases} \quad (53)$$

откуда, ограничиваясь первыми степенями по параметру упорядочения, получаем решение в виде (48), где

$$P_0 = A(D + \frac{2}{3} D_1)^2 - \alpha [(B + \frac{2}{3} B_1)(D + \frac{2}{3} D_1) - \alpha(C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2)],$$

$$P_2 = (D + \frac{2}{3} D_1)^3 - (\beta + \frac{2}{3} \beta_1) [(B + \frac{2}{3} B_1)(D + \frac{2}{3} D_1) - 2\alpha(C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2)],$$

$$Z_0 = \alpha(D + \frac{2}{3} D_1)^2 - A[(\beta + \frac{2}{3} \beta_1)(D + \frac{2}{3} D_1) - A(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)],$$

$$Z_2 = (D + \frac{2}{3} D_1)^3 - (B + \frac{2}{3} B_1) [(\beta + \frac{2}{3} \beta_1)(D + \frac{2}{3} D_1) - 2A(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)], \quad (54)$$

$$P_4 = (C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2) [2\alpha(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2) + (\beta + \frac{2}{3} \beta_1)^2] - (B + \frac{2}{3} B_1)(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)(D + \frac{2}{3} D_1),$$

$$Z_4 = (\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2) [2A(C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2) + (B + \frac{2}{3} B_1)^2] - (\beta + \frac{2}{3} \beta_1)(C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2)(D + \frac{2}{3} D_1),$$

а термодинамический потенциал равен

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} [\beta + \frac{2}{3} \beta_1] P^4 + \frac{1}{2} [\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2] P^6 + A Z^2 + \frac{1}{2} [B + \frac{2}{3} B_1] Z^4 + \\ + \frac{1}{3} [C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2] Z^6 + [D + \frac{2}{3} D_1] P^2 Z^2 \approx \varphi_0 + \frac{1}{[D + \frac{2}{3} D_1]^3} \{ \alpha [(B + \frac{2}{3} B_1)(D + \frac{2}{3} D_1) - \\ - A(D + \frac{2}{3} D_1)^2 - \alpha^2(C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2)] - (\beta + \frac{2}{3} \beta_1) [A(D + \frac{2}{3} D_1)^2 - \\ - \alpha(B + \frac{2}{3} B_1)(D + \frac{2}{3} D_1) + \alpha^2(C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2)] P^2 - [\frac{1}{2}(\beta + \frac{2}{3} \beta_1)(D + \frac{2}{3} D_1)^2 + \\ + A(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)(D + \frac{2}{3} D_1)^2 - \frac{1}{2}(B + \frac{2}{3} B_1)(\beta + \frac{2}{3} \beta_1)^2(D + \frac{2}{3} D_1) - \\ - \alpha(B + \frac{2}{3} B_1)(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)(D + \frac{2}{3} D_1) + (C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2) [\alpha(\beta + \frac{2}{3} \beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \\ + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)] \} P^4 + [(\beta + \frac{2}{3} \beta_1) \{ (B + \frac{2}{3} B_1)(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)(D + \frac{2}{3} D_1) - \\ - \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2) [(\beta + \frac{2}{3} \beta_1)^2 + 6\alpha(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)] \} - \\ - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{2}{3} \gamma_1 + \frac{1}{9} \gamma_2)(D + \frac{2}{3} D_1)^3 \} P^6 \}. \quad (55) \end{aligned}$$

Общий определитель (4) термодинамической устойчивости системы в данном случае можно представить в виде

$$\beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2 \quad (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 \quad (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 \quad D \quad D + D_1 \quad D + D_1$$

$$(\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 \quad \beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2 \quad (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 \quad D + D_1 \quad D \quad D + D_1$$

$$(\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 \quad (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 \quad \beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2 \quad D + D_1 \quad D + D_1 \quad D$$

(56) 71

$$D \quad D + D_1 \quad D + D_1 \quad B + 2(C + \frac{2}{3}C_1)E^2 \quad (B + B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)E^2 \quad (B + B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)E^2$$

$$D + D_1 \quad D \quad D + D_1 \quad (B + B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)E^2 \quad B + 2(C + \frac{2}{3}C_1)E^2 \quad (B + B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)E^2$$

$$D + D_1 \quad D + D_1 \quad D \quad (B + B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)E^2 \quad (B + B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)E^2 \quad B + 2(C + \frac{2}{3}C_1)E^2$$

откуда следуют нижеприведенные неравенства

$$\begin{aligned}
 & \rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 > 0, \quad \nu + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\varepsilon^2 > 0, \quad (\rho_1 + \frac{2}{6}\gamma_2 P^2) [(2\rho + \rho_1) + 2(2\gamma + \frac{1}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] < 0, \\
 & (\nu_1 + \frac{2}{6}c_2\varepsilon^2) [(2\nu + \nu_1) + 2(2c + \frac{1}{3}c_1 + \frac{1}{6}c_2)\varepsilon^2] < 0, \\
 & (3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{2}{6}\gamma_2)P^2 > 0, \quad (3\nu + 2\nu_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{2}{6}c_2)\varepsilon^2 > 0, \\
 & [(3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{2}{6}\gamma_2)P^2] [(3\nu + 2\nu_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{2}{6}c_2)\varepsilon^2] - (3D + 2D_1)^2 > 0, \\
 & (\rho + \frac{2}{6}\gamma_2 P^2) \{ (\rho_1 + \frac{2}{6}\gamma_2 P^2) [(3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{2}{6}\gamma_2)P^2] \{ \nu + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\varepsilon^2 \} - \\
 & - (3D + 2D_1)D \} + D_1 [\{ \rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 \} (3D + 2D_1) - \{ (3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \\
 & + \frac{2}{6}\gamma_2)P^2 \} D] > 0, \tag{57} \\
 & (\nu_1 + \frac{2}{6}c_2\varepsilon^2) \{ (\nu_1 + \frac{2}{6}c_2\varepsilon^2) [(3\nu + 2\nu_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{2}{6}c_2)\varepsilon^2] \{ \rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 \} - (3D + 2D_1)D \} + \\
 & + D_1 [\{ \nu + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\varepsilon^2 \} (3D + 2D_1) - \{ (3\nu + 2\nu_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{2}{6}c_2)\varepsilon^2 \} D] > 0, \\
 & (\rho_1 + \frac{2}{6}\gamma_2 P^2) [(\rho_1 + \frac{2}{6}\gamma_2 P^2)(\nu_1 + \frac{2}{6}c_2\varepsilon^2) - DD_1] [\{ (3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{2}{6}\gamma_2)P^2 \} \{ (2\nu + \nu_1) + \\
 & + 2(2c + \frac{1}{3}c_1 + \frac{1}{6}c_2)\varepsilon^2 \} - (2D + D_1)(3D + 2D_1)] < 0, \\
 & (\nu_1 + \frac{2}{6}c_2\varepsilon^2) [(\nu_1 + \frac{2}{6}c_2\varepsilon^2)(\rho_1 + \frac{2}{6}\gamma_2 P^2) - DD_1] [\{ (3\nu + 2\nu_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{2}{6}c_2)\varepsilon^2 \} \{ (2\rho + \rho_1) + \\
 & + 2(2\gamma + \frac{1}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 \} - (2D + D_1)(3D + 2D_1)] < 0.
 \end{aligned}$$

Как видно из полученных соотношений, в этом случае имеется наибольшее число ограничений на коэффициенты термодинамического разложения.

Рассмотрим далее пример несимметричного случая сосуществования упорядоченных подсистем, например, проанализируем решение 3б. Следует отметить, что в этом случае согласно первым двум уравнениям системы уравнений (2) коэффициент термодинамического разложения $D_1 = 0$, что позволяет получить следующую систему уравнений по определению параметров упорядочения

$$\begin{cases} \alpha + D\Xi^2 + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^4 = 0, \\ A + DP^2 + B\Xi^2 + C\Xi^4 = 0. \end{cases} \quad (58)$$

Пренебрегая более высокими степенями по параметрам упорядочения, данные уравнения можно представить в виде

$$\begin{cases} [AD^2 - \alpha(BD - \alpha C)] + [D^3 - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)(BD - 2\alpha C)]P^2 + \\ + [C(2\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2) - BD(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]P^4 = 0 \\ [\alpha D^2 - A(D(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) - A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1))] + [D^3 - B(D(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) - 2A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1))]\Xi^2 + \\ + [(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(2AC + B^2) - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)DC]\Xi^4 = 0. \end{cases} \quad (59)$$

Поведение параметров упорядочения при таком приближении естественно представимо в виде (48), где P_0, P_2, P_4 и Ξ_0, Ξ_2, Ξ_4 являются коэффициентами в уравнениях (59) при соответствующих степенях P и Ξ . Термодинамический потенциал для такой системы в состоянии устойчивого равновесия можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^6 + A\Xi^2 + \frac{B}{2}\Xi^4 + \frac{C}{3}\Xi^6 + DP^2\Xi^2 \approx \\ &\approx \Phi_0 + \frac{1}{D^2} \left\{ \alpha [\frac{1}{2}\alpha BD - AD^2 - \frac{1}{3}\alpha^2 C] + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)(\alpha BD - AD^2 - \alpha^2 C)P^2 + [(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \right. \\ &+ 2\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)] \frac{BD}{2} - C[\alpha(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) - AD^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) - \frac{D^3}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)] P^4 + \\ &+ [(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) \{ B(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)D - \frac{C}{3} [(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + 6\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)] \} - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)D^3] P^6 \} \approx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \varphi_0 + \frac{1}{D^3} \left\{ A \left[\frac{A}{2} (\beta + \frac{1}{2} \beta_1) D - \frac{1}{3} A^2 (\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) - \alpha D^2 \right] + B \left[A (\beta + \frac{1}{2} \beta_1) D - \alpha D^2 \lambda^2 (\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) \right] \varepsilon^2 + \right. \\ &+ \left[\frac{(\beta + \frac{1}{2} \beta_1)}{2} D \{ B^2 + 2AC \} - (\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) (AB^2 + A^2 C) - \alpha D^2 C - \frac{D^3}{3} B \right] \varepsilon^4 + \\ &+ \left. \left[B \{ (B + \frac{1}{2} B_1) CD - \frac{1}{2} (\gamma + \frac{3}{4} \gamma_1) (B^2 + 6AC) \} - \frac{2}{3} CD^3 \right] \varepsilon^6 \right\}. \end{aligned} \quad (60)$$

Условия термодинамического равновесия в этом случае будут характеризоваться определителем

$$D_4^{\uparrow} = \begin{vmatrix} \beta + (2\gamma + \gamma_1) P^2 & (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \gamma_1) P^2 & 0 & 0 & 0 \\ (\beta + \beta_1) + 2(\gamma + \gamma_1) P^2 & \beta + (2\gamma + \gamma_1) P^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 + \frac{1}{2} (\gamma_2 - \gamma_1) P^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B + (2C) \varepsilon^2 \end{vmatrix} \quad (61)$$

и оставшимися ненулевыми элементами общего определителя устойчивости (4)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varepsilon^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varepsilon^2} = [B_1 + C_1 \varepsilon^2]^2, \quad (62)$$

откуда получаем

$$\begin{aligned} &\beta + (2\gamma + \gamma_1) > 0, \quad \beta_1 + \frac{1}{2} (\gamma_2 - \gamma_1) P^2 > 0, \quad B + (2C) \varepsilon^2 > 0, \\ &B_1 + C_1 \varepsilon^2 > 0, \quad (\beta_1 + \gamma_1 P^2) [(2\beta + \beta_1) + (2\gamma + 2\gamma_1) P^2] < 0, \quad (63) \\ &(\beta_1 + \gamma_1 P^2) \{ [(2\beta + \beta_1) + (2\gamma + 2\gamma_1) P^2] [B + (2C) \varepsilon^2] - 2D^2 \} < 0, \\ &[\beta + (2\gamma + \gamma_1) P^2] [B + (2C) \varepsilon^2] - D^2 > 0. \end{aligned}$$

Аналогичным образом проведем анализ решения 4б. В этом случае получаем следующую систему уравнений по определению параметров упорядочения

$$\begin{cases} \alpha + D\Xi^2 + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^4 = 0, \\ A + DP^2 + B\Xi^2 + C\Xi^4 = 0, \end{cases} \quad (64)$$

причем, как и в предыдущем случае, коэффициент термодинамического разложения $D_1 = 0$. Ограничиваясь лишь первыми степенями по параметрам упорядочения, приведенную систему можно представить в виде

$$\begin{cases} [AD^2 - \alpha(BD - \alpha C)] + [D^3 - (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)(BD - 2\alpha C)]P^2 + \\ + [C\{2\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2\} - BD(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]P^4 = 0, \\ [\alpha D^2 - A\{D(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) - A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)\}] + [D^3 - B\{D(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) - 2A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \\ + \frac{1}{9}\gamma_2)\}]\Xi^2 + [(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)(2AC + B^2) - (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)DC]\Xi^4 = 0, \end{cases} \quad (65)$$

откуда поведение параметров упорядочения описывается соотношениями (48) с соответствующими коэффициентами системы (65), а термодинамический потенциал имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^6 + A\Xi^2 + \frac{B}{2}\Xi^4 + \frac{C}{3}\Xi^6 + DP^2\Xi^2 \approx \\ &\approx \Phi_0 + \frac{1}{D^3} \{ \alpha [\alpha B D / 2 - A D^2 - \frac{1}{2} \alpha^2 C] + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1) (\alpha B D - A D^2 - \alpha^2 C) P^2 + [(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \\ &+ 2\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)] \frac{B D}{2} - C [\alpha(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)] - A D^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) - \\ &- \frac{D^3}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) P^4 + [(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) \{ B(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) D - \frac{C}{3} [(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \\ &+ 6\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)] \} - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) D^3] P^6 \approx \Phi_0 + \frac{1}{D^3} \{ A [A(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) \frac{D}{2} - \\ &- \frac{1}{3} A^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) - \alpha D^2] + B [A(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) D - \alpha D^2 - A^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)] \Xi^2 + \\ &+ [\frac{\beta + \frac{2}{3}\beta_1}{2} D \{ B^2 + 2AC \} - (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) (AB^2 + A^2C) - \alpha D^2 C - \frac{D^3}{3} B] \Xi^4 + \\ &+ [B \{ (\beta + \frac{2}{3}\beta_1) C D - \frac{1}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) (B^2 + 6AC) \} - \frac{2}{3} C D^3] \Xi^6 \}. \end{aligned} \quad (66)$$

Условия равновесия системы в этом случае определяются определителем

$$\begin{vmatrix}
 \rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2 & (\rho + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 & (\rho + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 & D \\
 (\rho + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 & \rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2 & (\rho + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 & D \\
 (\rho + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 & (\rho + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2 & \rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2 & D \\
 D & D & D & \rho + 2c\gamma^2
 \end{vmatrix} \quad (67)$$

и оставшимися ненулевыми числами определителя (4)

$$(23) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = [B_1 + c_1 z^2] z^2, \quad (68)$$

откуда получаем

$$\begin{aligned}
 & \rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2 > 0, \quad B_1 + c_1 z^2 > 0, \quad B + 2c\gamma^2 > 0, \\
 & [\rho + 2(\gamma + \frac{2}{3}\delta_1)P^2][B + 2c\gamma^2] - D^2 > 0; \\
 & [\rho + \frac{1}{3}\delta_2 P^2][(\rho + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2] < 0, \\
 & (3\rho + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\delta_1 + \frac{1}{3}\delta_2)P^2 > 0, \\
 & (\rho + \frac{1}{3}\delta_2 P^2)[(\rho + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^2][B + 2c\gamma^2] - 2D^2 < 0, \\
 & [(3\rho + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\delta_1 + \frac{1}{3}\delta_2)P^2][B + 2c\gamma^2] > 0. \quad (69)
 \end{aligned}$$

Наконец, в наклнении рассмотрим решение 40. В этом случае имеем следующую систему уравнений

$$\begin{cases}
 \alpha + D\beta^2 + (\rho + \frac{2}{3}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{2}{3}\delta_1 + \frac{1}{6}\delta_2)P^4 = 0, \\
 A + DP^2 + (B + \frac{1}{2}B_1)\beta^2 + (C + \frac{3}{4}C_1)\beta^4 = 0,
 \end{cases} \quad (70)$$

или, ограничиваясь лишь первыми степенями в разложении по параметрам упорядочения, получаем

$$\left\{ \begin{aligned} & [AD^2 - \alpha\{(B + 1/2 B_1)D - \alpha(C + 3/4 C_1)\}] + [D^3 - (\beta + 2/3 \beta_1)\{(B + 1/2 B_1)D - 2\alpha(C + 3/4 C_1)\}] P^2 + \\ & + [(C + 3/4 C_1)\{2\alpha(\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2) + (\beta + 2/3 \beta_1)^2\} - (B + 1/2 B_1)D(\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2)] P^4 = 0 \quad (71) \\ & [\alpha D^2 A\{(\beta + 2/3 \beta_1)D - A(\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2)\}] + [D^3 - (B + 1/2 B_1)\{(\beta + 2/3 \beta_1)D - 2A(\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2)\}] P^2 + \\ & + [(\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2)\{2A(C + 3/4 C_1) + (B + 1/2 B_1)^2\} - (\beta + 2/3 \beta_1)D(C + 3/4 C_1)] \varepsilon^4 = 0, \end{aligned} \right.$$

откуда термодинамический потенциал имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \alpha P^2 + 1/2 (\beta + 2/3 \beta_1) P^4 + 1/3 (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2) P^6 + A \varepsilon^2 + 1/2 (B + 1/2 B_1) \varepsilon^4 + \\ & + 1/3 (C + 3/4 C_1) \varepsilon^6 + DP^2 \varepsilon^2 \approx \Phi_0 + \frac{1}{D^3} \left\{ \alpha \left[\frac{\alpha}{2} (B + 1/2 B_1) D - AD^2 - 1/3 \alpha^2 (C + 3/4 C_1) \right] + \right. \\ & + (\beta + 2/3 \beta_1) [\alpha (B + 1/2 B_1) D - AD^2 - \alpha^2 (C + 3/4 C_1)] P^2 + [(\beta + 2/3 \beta_1)^2 + 2\alpha (\gamma + 2/3 \gamma_1 + \\ & + 1/9 \gamma_2)] \frac{B + 1/2 B_1}{2} D - (C + 3/4 C_1) [\alpha (\beta + 2/3 \beta_1)^2 + \alpha^2 (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2)] - AD^2 (\gamma + 2/3 \gamma_1 + \\ & + 1/9 \gamma_2) - \frac{D^3}{2} (\beta + 2/3 \beta_1) \left. \right\} P^4 + [(\beta + 2/3 \beta_1) \{ (B + 1/2 B_1) (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2) D - \frac{1}{3} (C + 3/4 C_1) \times \\ & \times [(\beta + 2/3 \beta_1)^2 + 6\alpha (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2)] \} - 2/3 (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2) D^3 \left. \right\} P^6 \approx \\ \approx & \Phi_0 + 1/D^3 \left\{ A \left[\frac{A}{2} (\beta + 2/3 \beta_1) D - 1/3 A^2 (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2) - \alpha D^2 \right] + (B + 1/2 B_1) [A (\beta + 2/3 \beta_1) D - \right. \\ & - \alpha D^2 - A^2 (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2)] \varepsilon^2 + [1/2 (\beta + 2/3 \beta_1) D \{ (B + 1/2 B_1)^2 + 2A (C + 3/4 C_1) \} - \\ & - (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2) [A (B + 1/2 B_1)^2 + A^2 (C + 3/4 C_1)] - \alpha D^2 (C + 3/4 C_1) - \frac{D^3}{3} (B + 1/2 B_1)] \varepsilon^4 + \\ & + [(B + 1/2 B_1) \{ (\beta + 2/3 \beta_1) (C + 3/4 C_1) D - 1/3 (\gamma + 2/3 \gamma_1 + 1/9 \gamma_2) [(B + 1/2 B_1)^2 + 6A (C + \\ & + 3/4 C_1)] \} - 2/3 (C + 3/4 C_1) D^3 \left. \right\} \varepsilon^6 \left. \right\}. \quad (72) \end{aligned}$$

Как видно из приведенных результатов, подобно предыдущим случаям $D_4 = 0$.
 Условия равновесия системы могут быть определены на основе поведения
 общего определителя (4)

$$\begin{array}{ccccccc}
 p + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 & (p + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 & (p + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 & D & D & O \\
 (p + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 & p + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 & (p + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 & D & D & O \\
 (p + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 & (p + \beta_1) + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 & p + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 & D & D & O \\
 \\
 D & D & D & B + 2(C + \frac{1}{2}C_1)E^2 & (B + B_1) + 2(C + C_1)E^2 & O \\
 \\
 D & D & D & (B + B_1) + 2(C + C_1)E^2 & B + 2(C + \frac{1}{2}C_1)E^2 & O \\
 \\
 O & O & O & O & O & B_1 E^2 - \frac{1}{2}(C_2 - C_1)E^4
 \end{array}
 \tag{73}$$

откуда получаем

$$\begin{aligned}
 & \rho + 2(\gamma + \frac{1}{3}\gamma_1)P^2 > 0, \quad (\rho_1 + \frac{1}{6}\gamma_2 P^2)[(2\rho + \rho_1) + 2(2\gamma + \frac{1}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] < 0, \\
 & (3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2 > 0, \quad B_1 \varepsilon^2 + \frac{1}{2}(c_2 - c_1)\varepsilon^4 > 0, \quad B + (2c + c_1)\varepsilon^2 > 0, \\
 & (B_1 + c_1 \varepsilon^2) [(2B + B_1) + 2(2c + c_1)\frac{1}{2}\varepsilon^2] < 0, \\
 & (B_1 + c_1 \varepsilon^2) \{ [\rho + 2(\gamma + \frac{1}{3}\gamma_1)P^2] \{ (2B + B_1) + (4c + 3c_1)\varepsilon^2 \} - 2D^2 \} < 0, \quad (74) \\
 & [(3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] [B + (2c + c_1)\varepsilon^2] - 3D^2 > 0, \\
 & (B_1 + c_1 \varepsilon^2)(\rho_1 + \frac{1}{6}\gamma_2 P^2) \{ [(2\rho + \rho_1) + 2(2\gamma + \frac{1}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] \{ (2B + B_1) + (4c + 3c_1)\varepsilon^2 \} - 4D^2 \} > 0, \\
 & (B_1 + c_1 \varepsilon^2) \{ [(3\rho + 2\rho_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] \{ (2B + B_1) + (4c + 3c_1)\varepsilon^2 \} - 6D^2 \} < 0.
 \end{aligned}$$

Из общего вида термодинамического потенциала видно, что решения 2в, 3д и 4о симметричны решениям 3в, 4в и 3д. По этой причине нет необходимости проводить детальный анализ данных решений, а достаточно лишь в решение 3в, 4в и 3д поменять симметрично обозначения: $\rho \rightarrow \rho_1, \rho_1 \rightarrow \rho, \alpha \rightarrow \alpha_1, \alpha_1 \rightarrow \alpha, B \rightarrow B_1, B_1 \rightarrow B, \rho \rightarrow \rho_1, \rho_1 \rightarrow \rho, c \rightarrow c_1, c_1 \rightarrow c, \gamma \rightarrow \gamma_1, \gamma_1 \rightarrow \gamma, \gamma_2 \rightarrow \gamma_2, \gamma_2 \rightarrow \gamma_2, c_2 \rightarrow c_2, c_2 \rightarrow c_2$. Важно подчеркнуть также, что на основе полученных результатов легко показать необходимость учета в разложении термодинамического потенциала высоких степеней разложения, так как в противном случае условия термодинамической устойчивости приводит к противоречивым требованиям относительно знаков коэффициентов разложения. Рассмотрим более подробно эту проблему в каждом отдельном случае. Тогда полагая $\gamma = \gamma_1 = c = c_1 = \gamma_2 = c_2 = 0$, условия устойчивости отдельных фаз могут быть представлены в виде

1a) $\alpha > 0 \quad A > 0, \quad - \quad 2a) \quad B > 0 \quad B_1 > 0 \quad \alpha + D_1 z^2 > 0,$

b) $\beta > 0 \quad \beta_1 > 0, \quad - \quad 6) \quad \beta > 0 \quad B > 0 \quad \beta B - D^2 > 0;$

$A + D_1 P^2 > 0, \quad D_1 z^2 + \beta_1 P^2 > 0,$
 $- \quad D_1 P^2 + B_1 z^2 > 0,$

c) $\beta > 0 \quad \beta_1 > 0, \quad - \quad c) \quad B > 0 \quad B_1 > 0 \quad \beta > 0 \quad \beta_1 > 0,$

$A + (D + \frac{1}{2} D_1) P^2 > 0, \quad B_1 (2B + B_1) < 0 \quad \beta B - D^2 > 0,$

$A + (D + D_1) P^2 > 0, \quad B_1 [\beta (2B + B_1) - 2D^2] < 0,$

d) $\beta > 0 \quad A + (D + \frac{2}{3} D_1) P^2 > 0, \quad d) \quad B > 0 \quad \beta_1 > 0 \quad \beta > 0 \quad \beta B - D^2 > 0,$

$\beta_1 (2\beta + \beta_1) < 0, \quad B_1 (2B + B_1) < 0 \quad 3B + 2B_1 > 0,$

$3\beta + 2\beta_1 > 0, \quad B_1 [\beta (2B + B_1) - 2D^2] < 0,$

$\beta (3B + 2B_1) > 0,$

3a) $B > 0 \quad B_1 > 0 \quad \alpha + (D + \frac{D_1}{2}) z^2 > 0, \quad 4a) \quad B > 0 \quad \alpha + (D + \frac{2}{3} D_1) z^2 > 0 \quad B_1 (2B + B_1) < 0,$

$\alpha + (D + D_1) z^2 > 0 \quad B_1 (2B + B_1) < 0,$

$3B + 2B_1 > 0,$

b) $\beta > 0 \quad \beta_1 > 0 \quad B > 0 \quad B_1 > 0,$

b) $\beta > 0 \quad B_1 > 0 \quad B > 0 \quad \beta B - D^2 > 0,$

$\beta_1 (2\beta + \beta_1) < 0 \quad \beta_1 [B (2\beta + \beta_1) - 2D^2] < 0,$

$\beta_1 (2\beta + \beta_1) < 0 \quad 3\beta + 2\beta_1 > 0,$

$\beta B - D^2 > 0,$

$\beta_1 [B (2\beta + \beta_1) - 2D^2] < 0 \quad B (3\beta + 2\beta_1) > 0,$

c) $\beta > 0 \quad B > 0 \quad \beta_1 P^2 + D_1 z^2 > 0,$

c) $\beta > 0 \quad \beta_1 (2\beta + \beta_1) < 0 \quad 3\beta + 2\beta_1 > 0 \quad B_1 > 0, \quad (75)$

$B_1 z^2 + D_1 P^2 > 0 \quad \beta_1 (2\beta + \beta_1) < 0,$

$B > 0 \quad B_1 (2B + B_1) < 0 \quad B_1 [\beta (2B + B_1) - 2D^2] < 0,$

$B_1 (2B + B_1) < 0,$

$(3\beta + 2\beta_1) B - 3D^2 > 0 \quad B_1 \beta_1 [(2B + B_1)(2\beta + \beta_1) - 4D^2] > 0,$

$[(2B + B_1)(2\beta + \beta_1) - (2D + D_1)^2] [\beta_1 B_1 - D_1^2] > 0, \quad B_1 [(3\beta + 2\beta_1)(2B + B_1) - 6D^2] < 0,$

$\beta_1 [(2\beta + \beta_1) B - (2D + D_1) D] + D_1 [(2\beta + \beta_1)(D + D_1) - (\beta + \beta_1)(2D + B_1)] > 0,$

$B_1 [(2B + B_1) \beta - (2D + D_1) D] + \beta_1 [(2B + B_1)(D + D_1) - (B + B_1)(2D + D_1)] > 0,$

d) $B > 0 \quad B_1 (2B + B_1) < 0 \quad \beta_1 > 0,$

d) $\beta > 0 \quad B > 0 \quad \beta_1 (2\beta + \beta_1) < 0 \quad B_1 (2B + B_1) < 0,$

$3B + 2B_1 > 0 \quad \beta > 0 \quad \beta_1 (2\beta + \beta_1) < 0,$

$3\beta + 2\beta_1 > 0 \quad 3B + 2B_1 > 0 \quad (3\beta + 2\beta_1)(3B + 2B_1) - (3D + 2D_1)^2 > 0,$

$\beta_1 [B (2\beta + \beta_1) - 2D^2] < 0,$

$\beta_1 [\beta_1 [B (3\beta + 2\beta_1) - (3D + 2D_1) D] + D_1 [\beta (3D + 2D_1) + D (3\beta + 2\beta_1)]] > 0,$

$(3B + 2B_1) \beta - 3D^2 > 0 \quad \beta_1 B_1 [(2\beta + \beta_1)(2B + B_1) - 4D^2] > 0, \quad B_1 \beta_1 [\beta (3B + 2B_1) - (3D + 2D_1) D] + D_1 [B (3D + 2D_1) + D (3B + 2B_1)] > 0,$

$\beta_1 [(3B + 2B_1)(2\beta + \beta_1) - 6D^2] < 0, \quad \beta_1 [\beta_1 B_1 - D_1^2] [(3\beta + 2\beta_1)(3B + 2B_1) - (3D + 2D_1)(3D + 2D_1)] < 0,$

$B_1 [\beta_1 B_1 - D_1^2] [(3B + 2B_1)(3\beta + 2\beta_1) - (2D + D_1)(3D + 2D_1)] < 0,$

откуда вытекает, что в случае применения решений Ia, Ib, Id, 2a, 2b, 4a и 4d возможно ограничиться термодинамическим потенциалом в виде разложения по параметрам упорядочения не выше четвертой степени. В остальных случаях, как видно из (75), подобное рассмотрение не правомерно, так как система в принципе не может находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Таким образом, полученные результаты позволяют провести анализ условий ФП между любыми состояниями кристалла и тем самым получить определенные ограничения на коэффициенты термодинамического разложения как в зависимости от состояния кристалла, между которыми происходят ФП, так и от характера изменения параметров упорядочения. Однако данный вопрос представляет самостоятельный интерес и будет изложен авторами позднее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мицек А.И., Смоленский Г.А. Термодинамическая теория сегнетоферромагнетиков. - ФТТ, 1962, т.4, с.3581-3592.
2. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971. 227 с.

В. А. И в и н

ДВУМЕРНОЕ ВЕТВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА
ОКОЛО ПРОСТРАНСТВЕННО ПЕРИОДИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ

Настоящая работа является продолжением цикла статей /1-3/. Она посвящена двумерному ветвлению уравнения самосогласованного поля около пространственно периодического решения.

В приближении самосогласованного поля (ПСП) периодическая функция $\rho(\vec{r})$, являющаяся решением уравнения

$$\Theta \ln \lambda \nu \rho(\vec{r}) + \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = 0, \quad (1)$$

характеризует кристаллическую фазу /I/. Это обеспечивает тем, что свободная энергия F рассматриваемой системы является функционалом функции распределения:

$$F = \Theta \int_V \rho(\vec{r}) (\ln \rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} + \frac{1}{2} \int_V \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}'. \quad (2)$$

При температуре Θ_0 , определяемой из условия

$$-\frac{\varphi_1}{\Theta_0 \nu_0} = 1, \quad (3)$$

где $\varphi_\kappa = \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-i \vec{\kappa} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d^3 \vec{r}'$, $\kappa = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 = 0, 1, 2, \dots$,

от пространственно однородного решения

$$\rho_0 = \frac{1}{\nu_0} \quad (4)$$

ответвляется его температурное продолжение, связываемое со старой фазой, а также новое пространственно периодическое решение

$$\rho_0(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2\Delta^{1/2} \delta^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right\}, \quad (5)$$

относимое к возникающей новой фазой. Здесь $\delta = (\theta - \theta_0) / \theta_0$, а Δ - комбинация коэффициентов $\varphi_k / 3$.

Двигаясь вдоль ветви (5), найдем температуру θ_1 , при которой от решения (5) ответвляются новые. Эти решения будем искать в следующем виде

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0^*(\vec{r}) e^{v(\vec{r})}, \quad (6)$$

где функция $\rho_0^*(\vec{r})$ есть решение (5), взятое при температуре θ_1 , т. е.

$$\rho_0^*(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2\Delta^{1/2} \delta^{*1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right\}, \quad \delta^* = \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta_0}. \quad (7)$$

Учитывая, что (7) является решением (1) при температуре θ_1 , а также представление (6), получим следующее уравнение:

$$v(\vec{r}) - \mu_1 \int_V \kappa(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 r' - \tau f(\vec{r}) + \sum_{k, m \geq 2} \frac{\mu_1^k \tau^m}{k!} \int_V \kappa(\vec{r}, \vec{r}') v^k(\vec{r}') d^3 r'. \quad (8)$$

Здесь использованы обозначения

$$\kappa(\vec{r}, \vec{r}') = -\psi_1 \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho_0^*(\vec{r}'), \quad f(\vec{r}) = \int_V \kappa(\vec{r}, \vec{r}') d^3 r', \quad (9)$$

$$\mu = \frac{1}{\theta v}, \quad \tau = \mu - \mu_1, \quad \alpha = \mu_1 \delta', \quad \mu_1 = \frac{1}{\theta_1 v_1}, \quad (10)$$

где далее $\delta' = (\theta - \theta_1) / \theta_1$. Для ветвления решений уравнения (1) около (5) необходимо, чтобы единица была собственным значением оператора Фредгольма в (8), т. е.

$$(Bw)(\vec{r}) = \mu_1 \int_V \kappa(\vec{r}, \vec{r}') w(\vec{r}') d^3 r'. \quad (II)$$

Для этого рассмотрим следующую задачу на собственные значения:

$$\mu_1 \int_V K(\vec{r}, \vec{r}') w(\vec{r}') d^3\vec{r}' - \tau w(\vec{r}). \quad (12)$$

Неизвестные функции $w(\vec{r})$ будем искать в виде разложения в ряд Фурье

$$w(\vec{r}) = \sum_g a_g e^{i\vec{K}_g \vec{r}}, \quad i\vec{K}_g \vec{r} = 2\pi i \left(\frac{g_1 x}{b} + \frac{g_2 y}{b} + \frac{g_3 z}{c} \right). \quad (13)$$

Ядро (8) с учётом (7) и разложения $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ в ряд Фурье можно написать в другом виде

$$K(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{V} \left(\frac{v_1}{v_0} \right) \sum_g \varphi_g e^{i\vec{K}_g \vec{r}} \exp \left\{ q_g^* \left(\cos \frac{2\pi x'}{a} + \cos \frac{2\pi y'}{a} + \cos \frac{2\pi z'}{a} \right) - i\vec{K}_g \vec{r}' \right\}, \quad q_g^* = 2\Delta^{\frac{1}{2}} \delta^* \frac{1}{2}. \quad (14)$$

Подставляя (13) и (14) в (12), получим

$$a_g \mathfrak{F}_0 + \sum_f a_f \mathfrak{F}_{g-f} = \left(\frac{\tau}{-\mu_0 \varphi_g} \right) a_g, \quad (15)$$

где

$$\mathfrak{F}_g(q^*) = \frac{1}{V} \int_V \exp \left\{ q_g^* \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) - i\vec{K}_g \vec{r} \right\} d^3\vec{r}, \quad (16)$$

и штрих у суммы в (15) означает, что $f \neq g$. Таким образом, собственными значениями задачи являются числа

$$\tau_g = -\mu_0 \varphi_g \mathfrak{F}_0(q^*),$$

или, учитывая соотношение $\mathfrak{F}_0(q^*) = I_0^3(q^*)$, где в правой части равенства стоит функция Бесселя мнимого аргумента,

$$\tau_g = -\mu_0 \varphi_g I_0^3(q^*). \quad (17)$$

Собственным значениям (17) отвечают нормированные собственные функции

$$H_g(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{x}g\vec{r}} \quad (18)$$

Поскольку для решения (7) из условия нормировки имеем

$$\rho_0 I_0^3(q^*) = \frac{1}{V_1}, \quad (19)$$

то собственные значения (17) можно записать иначе:

$$\Gamma_g = -\mu_1 \varphi_g, \quad (20)$$

где

$$\varphi_g = \int_V \varphi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-i\vec{x}g(\vec{r} - \vec{r}')} d^3\vec{r}'. \quad (21)$$

Из (20), (21), (13) следует, что собственные значения вырождены. Пусть β_k ($k = g^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2$) кратность собственного значения. Тогда $\beta_0 = 1$, а для $k = 1$ имеем две группы собственных значений:

$$\Gamma_{100} = \Gamma_{010} = \Gamma_{100} = \Gamma_{010}, \quad \beta_1' = 4, \quad (22)$$

$$\Gamma_{001} = \Gamma_{001}, \quad \beta_1'' = 2. \quad (23)$$

В случае $k = 2$:

$$\Gamma_{110} = \Gamma_{110} = \Gamma_{110} = \Gamma_{110}, \quad \beta_2' = 4, \quad (24)$$

$$\Gamma_{101} = \Gamma_{101} = \Gamma_{101} = \Gamma_{101} = \Gamma_{011} = \Gamma_{011} = \Gamma_{011} = \Gamma_{011}, \quad \beta_2'' = 8. \quad (25)$$

Отметим ещё, что при $k = 3$ соответственно:

$$\Gamma_{111} = \Gamma_{111} = \Gamma_{111} = \Gamma_{111} = \Gamma_{111} = \Gamma_{111} = \Gamma_{111} = \Gamma_{111}, \quad \beta_3 = 8. \quad (26)$$

Наличие для некоторых k расщепления β_k на β_k' и β_k'' связано с тем, что в (13) координаты x и y входят одинаковым образом, а z отличным. Введём, наконец, более удобное переименование собственных функций, отвечающих кратному собственному значению, следующим образом:

$$H_{k,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}, \quad n = 1, 2, \dots, \beta'_k(\beta''_k). \quad (27)$$

Для ветвления уравнения (8) необходимо, чтобы единица являлась собственным значением оператора Фредгольма (II). Поскольку для него найдены собственные значения (20), то приравняем τ_f единице и найдём также Θ и f , для которых это имеет место, т.е.

$$- \mu_1 \Theta_f = 1. \quad (28)$$

Таким образом, температура ветвления (фазового перехода - ФП) Θ_1 , находящаяся из трансцендентного уравнения (28), определяется плотностью частиц в системе и интегральной характеристикой сил взаимодействия в рассматриваемой конфигурации. Симметрия исходной фазы определяется функцией распределения (7), а новой фазы связана некоторым образом с (13), что будет установлено ниже.

Пусть $\{H_{k,n}(\vec{r})\}_{n=1}^{\omega}$, где $\omega = \beta'_k(\beta''_k)$, совокупность собственных функций оператора (II), отвечающих собственному значению, равному единице. Введём ядро

$$E(\vec{r}, \vec{r}') = \mu_1 K(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{n=1}^{\omega} H_{k,n}(\vec{r}) H_{k,n}^*(\vec{r}'), \quad (29)$$

которое по лемме Шмидта не имеет единицу собственным значением. Преобразуем уравнение (8) с учётом (29):

$$\begin{aligned} v(\vec{r}) - \int_V E(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3r' &= \sum_{n=1}^{\omega} \xi_n H_{k,n}(\vec{r}) + \tau_f v(\vec{r}) + \\ &+ \sum_{m+p \geq 2} \frac{\tau^p \mu_1^{1-p}}{m!} \int K(\vec{r}, \vec{r}') v^m(\vec{r}') d^3r', \quad p = 0, 1, \end{aligned} \quad (30)$$

где по определению

$$\xi_n = \int_V H_{k,n}^*(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \quad (31)$$

Резольвента ядра $E(\vec{r}, \vec{r}')$ имеет вид

$$R(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_g' \frac{N_g(\vec{r}) N_g^*(\vec{r}')}{\frac{1}{r_g} - 1}, \quad (32)$$

где штрих у суммы означает исключение слагаемых с индексами g , для которых $r_g = 1$. Решение уравнения (30) представимо в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\omega} \xi_n N_{n,n}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{i_1, \dots, i_{\omega+m} \geq 2} a_{i_1, \dots, i_{\omega+m}}(\vec{r}) \xi_{i_1} \dots \xi_{i_{\omega+m}} \tau^m \quad (33)$$

с непрерывными коэффициентами $a_{i_1, \dots, i_{\omega+m}}(\vec{r})$, которые находятся по методу неопределённых коэффициентов. Отметим ещё соотношения, которые потребуются в дальнейшем:

$$\begin{aligned} g(\vec{r}) &= f(\vec{r}) + \int R(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ g(\vec{r}, \vec{r}') &= k(\vec{r}, \vec{r}') + \int R(\vec{r}, \vec{r}'') k(\vec{r}'', \vec{r}') d^3 \vec{r}'', \\ g_{mp}(\vec{r}, \vec{r}') &= \begin{cases} \frac{1}{m!} N_{1-p} g(\vec{r}, \vec{r}'), & p=0,1, \\ 0, & p \geq 2 \end{cases} \end{aligned} \quad (34)$$

Параметры $\{\xi_n\}_{n=1}^{\omega}$ являются решениями уравнения разветвления.

Прежде всего необходимо вычислить целый ряд функций. После несложных выкладок получаем, что

$$f(\vec{r}) = -\frac{v_1}{v_0} \sum_g \mathfrak{F}_g \varphi_g e^{i\mathfrak{K}_g' \vec{r}}, \quad (35)$$

$$g(\vec{r}) = -\frac{v_1}{v_0} \mathfrak{S}_g \mathfrak{F}_g \varphi_g e^{i\mathfrak{K}_g' \vec{r}}, \quad (36)$$

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{v} \frac{v_1}{v_0} \mathfrak{S}_f \varphi_f e^{i\mathfrak{K}_f' \vec{r}} \exp \left\{ g^* \left(\cos \frac{2\pi x'}{a} + \cos \frac{2\pi y'}{a} + \cos \frac{2\pi z'}{a} \right) - i\mathfrak{K}_f' \vec{r}' \right\}, \quad (37)$$

где использован следующий символ

$$\mathfrak{S}_g \equiv \sum_{g: r_g=1} + \sum_g' \frac{1}{1-r_g}, \quad (38)$$

который означает, что выражение справа от него следует записать после каждого из знаков суммы в (38) и просуммировать по указанному индексу. Введённый символ подчиняется элементарным правилам, например, произведение $S_g S_f$ перестановочно и

$$S_g S_f = \sum_{g: \tau_g=1} \sum_{f: \tau_f=1} + 2 \sum_{g: \tau_g=1} \sum_f \frac{1}{1-\tau_f} + \sum_g \sum_f \frac{1}{(1-\tau_g)(1-\tau_f)}$$

Рассмотрим теперь двумерный случай ветвления (23). Две собственные функции здесь имеют вид

$$H_{2,1}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{2\pi i z/c}, \quad H_{2,2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-2\pi i z/c} \quad (39)$$

От решения (7) отбрасываются решения (6), где неизвестные функции имеют вид

$$v(\vec{r}) = \sum_{n=1}^2 \xi_n H_{2,n}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{n+m+l \geq 2} a_{nltm}(\vec{r}) \xi_1^n \xi_2^l \tau^m \quad (40)$$

Функция $g(\vec{r})$ в нашем случае записывается следующим образом:

$$g(\vec{r}) = -\frac{v_1}{v_0} [\mathfrak{Z}_{001} \varphi_{001} e^{2\pi i z/c} + \mathfrak{Z}_{00\bar{1}} \varphi_{00\bar{1}} e^{-2\pi i z/c} + \sum_g \frac{\mathfrak{Z}_g \varphi_g}{1-\tau_g} e^{i\mathfrak{K}_g \vec{r}}] \quad (41)$$

Вначале найдём коэффициенты $a_{klm}(\vec{r})$. По определению

$$a_{100}(\vec{r}) = H_{2,1}(\vec{r}), \quad a_{010}(\vec{r}) = H_{2,2}(\vec{r}), \quad a_{001}(\vec{r}) = g(\vec{r}) \quad (42)$$

Следующая шестёрка коэффициентов вычисляется по формулам, приведённым в /3/, и имеют следующий вид:

$$a_{200}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \frac{M_0}{V} \theta_g \mathfrak{Z}_{g-(002)} \varphi_g e^{i\mathfrak{K}_g \vec{r}},$$

$$a_{110}(\vec{r}) = -\frac{M_0}{V} \theta_g \mathfrak{Z}_g \varphi_g e^{i\mathfrak{K}_g \vec{r}},$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{101}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{v_1}{v_0} \delta_g [M_0 \delta_f \mathfrak{F}_f \mathfrak{F}_{g-f-(001)} \varphi_f - \mathfrak{F}_{g-(001)}] \varphi_g e^{i\vec{x}_g' \vec{r}}, \\
 \alpha_{020}(\vec{r}) &= -\frac{1}{2} \frac{M_0}{V} \delta_g \mathfrak{F}_{g+(002)} \varphi_g e^{i\vec{x}_g' \vec{r}}, \\
 \alpha_{011}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{v_1}{v_0} \delta_g [M_0 \delta_f \mathfrak{F}_f \mathfrak{F}_{g-f+(001)} \varphi_f - \mathfrak{F}_{g+(001)}] \varphi_g e^{i\vec{x}_g' \vec{r}}, \\
 \alpha_{002}(\vec{r}) &= -\left(\frac{v_1}{v_0}\right)^2 \delta_h \delta_f [M_0 \delta_g \mathfrak{F}_g \mathfrak{F}_{h-g-f} \varphi_g - \mathfrak{F}_{h-f}] \mathfrak{F}_f \varphi_h \varphi_f e^{i\vec{x}_h' \vec{r}}
 \end{aligned} \tag{43}$$

Остальные коэффициенты пока не потребуются и мы не станем их выписывать. Приведённые и последующие коэффициенты необходимы для вычисления коэффициентов уравнения разветвления. В нашем случае оно имеет вид:

$$\sum_{p \geq 2} L_{p0} \xi^p + \sum_{p \geq 0, s \geq 1} \tau^s L_{ps} \xi^p = 0, \tag{44}$$

где компонентами p -степенных векторов ξ^p являются произведения

$$\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2}, \quad n_1 + n_2 = p,$$

упорядоченные лексикографическим способом. Матрицы L_{ps} содержат две строки и $2^{(p)}$ столбцов, причём в i -ой строке на j -ом месте стоит коэффициент $L_{n_1, n_2, k}^{(i)}$, а набор индексов n_1, n_2, k совпадает с набором показателей j -ой компоненты вектора ξ^p . Напомним, что

$$2^{(p)} = \frac{(2+p-1)!}{p! (2-1)!},$$

и по определению имеем для коэффициентов уравнения разветвления

$$L_{n_1, n_2, k}^{(i)} = \int_V \alpha_{n_1, n_2, k}(\vec{r}) H_{2, i}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad L_{001}^{(i)} = \int_V g(\vec{r}) H_{2, i}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \tag{45}$$

На основании соотношений (43) и (45) нетрудно получить следующие коэффициенты уравнения разветвления:

$$\begin{aligned}
 L_{001}^{(1)} &= -\frac{V_1}{V_0} \sqrt{V} \mathfrak{F}_{001} \varphi_{001}, & L_{001}^{(2)} &= -\frac{V_1}{V_0} \sqrt{V} \mathfrak{F}_{001} \varphi_{001}, \\
 L_{200}^{(1)} &= -\frac{1}{2} \frac{M_0}{\sqrt{V}} \mathfrak{F}_{003} \varphi_{001}, & L_{200}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \frac{M_0}{\sqrt{V}} \mathfrak{F}_{001} \varphi_{001}, \\
 L_{110}^{(1)} &= -\frac{M_0}{\sqrt{V}} \mathfrak{F}_{001} \varphi_{001}, & L_{110}^{(2)} &= -\frac{M_0}{\sqrt{V}} \mathfrak{F}_{001} \varphi_{001}, \\
 L_{020}^{(1)} &= -\frac{1}{2} \frac{M_0}{\sqrt{V}} \mathfrak{F}_{001} \varphi_{001}, & L_{020}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \frac{M_0}{\sqrt{V}} \mathfrak{F}_{003} \varphi_{001}.
 \end{aligned} \tag{46}$$

Поскольку матрицы L_{20} и L_{01} не равны тождественно нулю, то уравнение разветвления (44) можно переписать следующим образом:

$$L_{20} \xi^2 + \tau L_{01} + \dots = 0.$$

Диаграмма Ньютона такого уравнения представляет собой отрезок прямой, соединяющий точки (0,1) и (2,0) и имеющий угловой коэффициент $\omega = 1/2$. Поэтому искомые решения будут иметь вид

$$\xi = \xi' \tau^{1/2} + o(\tau^{1/2}), \tag{47}$$

где ξ' - искомый постоянный коэффициент. Подставляя (47) в определяющее для данного отрезка уравнение, получим

$$L_{20} \xi'^2 + L_{01} = 0. \tag{48}$$

Матричное уравнение (48) перепишем в покомпонентном виде:

$$\begin{aligned}
 \xi_1'^2 L_{200}^{(1)} + \xi_1' \xi_2' L_{110}^{(1)} + \xi_2'^2 L_{020}^{(1)} + L_{001}^{(1)} &= 0, \\
 \xi_1'^2 L_{200}^{(2)} + \xi_1' \xi_2' L_{110}^{(2)} + \xi_2'^2 L_{020}^{(2)} + L_{001}^{(2)} &= 0.
 \end{aligned} \tag{49}$$

Система (49) с учётом (46) записывается следующим образом

$$\xi_1^{12} \mathcal{F}_{003} + 2 \xi_1' \xi_2' \mathcal{F}_{001} + \xi_2^{12} \mathcal{F}_{001} + \frac{2V}{\mu_1} \mathcal{F}_{001} = 0, \quad (50)$$

$$\xi_2^{12} \mathcal{F}_{001} + 2 \xi_1' \xi_2' \mathcal{F}_{001} + \xi_2^{12} \mathcal{F}_{003} + \frac{2V}{\mu_1} \mathcal{F}_{001} = 0.$$

Умножая первое уравнение в (50) на \mathcal{F}_{001} , а второе на \mathcal{F}_{001} , и вычитая одно из другого, получим

$$\xi_1^{12} (\mathcal{F}_{003} \mathcal{F}_{001} - \mathcal{F}_{001}^2) = \xi_2^{12} (\mathcal{F}_{003} \mathcal{F}_{001} - \mathcal{F}_{001}^2).$$

Поскольку скобки в последнем равенстве одинаковы (см. (16)), то из равенства квадратов искомых параметров и системы (50) найдём, что

$$\xi_1^{12} = \xi_2^{12} = - \frac{2V}{\mu_1} A, \quad A = \frac{\mathcal{F}_{001}}{\mathcal{F}_{001} \pm 2 \mathcal{F}_{001} + \mathcal{F}_{003}}. \quad (51)$$

Теперь нетрудно записать новое решение, отвечающее от (7), для малых отклонений от температуры ветвления $|\delta| \ll 1$:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2\Delta^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) + 2\Delta^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} \cos \frac{2\pi z}{c} \right\}. \quad (52)$$

Отсюда видно, что при температуре ветвления рассматриваемая конфигурация начинает искажаться в направлении оси z . Слагаемые в (52), зависящие от z можно преобразовать, в результате чего получим:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2\Delta^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right) + 2\sqrt{\Delta \delta^{*2} + A \delta'} \cos \left[\frac{\pi(\alpha + c)z}{\alpha c} - \psi \right] \right\}, \quad (53)$$

где фаза ψ определяется из соотношения

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{A^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} - \Delta^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}}}{A^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} + \Delta^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}}} \operatorname{tg} \frac{\pi(c-\alpha)z}{\alpha c}.$$

Как известно, при сложении двух колебаний с "частотами" $\frac{2\pi}{a}$ и $\frac{2\pi}{c}$, которые мало отличаются, сложное колебание имеет характер биений с периодом

$$T = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{a} - \frac{2\pi}{c}} = \frac{ac}{c-a},$$

т.е. амплитуда результирующего колебания периодически изменяется. Очевидно, в "центре" биения частицы с наибольшей вероятностью расположены регулярно через промежутки $2ac/(a+c)$, а "по краям" их расположение будет более размытым. Таким образом, частицы вдоль оси Z можно разбить на группы по $\frac{a+c}{2(c-a)}$ частиц, в центре которых максимальная регулярность в их расположении, а по краям некоторое размытие. Для дальнейшего анализа введём характерную температуру T^* , при которой фаза ψ в (53) обращается в нуль. Это имеет место при

$$A^{\frac{1}{2}} \delta^{-\frac{1}{2}} - \Delta^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} = 0,$$

откуда

$$T^* = \left(\frac{A}{\Delta} \delta^* + 1 \right) T, \quad (54)$$

Пространственное распределение частиц для температур $T < T^*$ уже рассмотрели выше. При температурах близких к T^* фаза ψ также близка к нулю и поэтому распределение (53) необходимо записать в другом виде

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2A^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right) + 2\sqrt{\Delta \delta^* + A \delta^*} \cos \frac{\pi(a+c)z}{ac} \right\}. \quad (55)$$

Оно отвечает регулярной структуре со "смешанным" периодом по оси Z , равным

$$\frac{2ac}{a+c}.$$

Далее, при температурах $T \gg T^*$ в распределении (52) для зависимости от Z основную роль играет последнее слагаемое в показателе и поэтому.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2\Delta^{\frac{1}{2}} \delta^{*\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right) + 2\Delta^{\frac{1}{2}} \delta'^{\frac{1}{2}} \cos \frac{2\pi z}{c} \right\}. \quad (56)$$

В данном случае имеем регулярную структуру с периодом c по оси z . Таким образом, начальная структура в результате фазового перехода через промежуточное состояние превращается в конечную, описываемую распределением (56). Температурный интервал существования промежуточного состояния, известный также как интервал размытия фазового перехода может быть оценен следующим образом:

$$\Delta T^* = T_1 - T^* = \frac{\Delta}{A} \delta^* T_1. \quad (57)$$

Отсюда видно, что он зависит от температуры фазового перехода T_1 , относительного удаления от предыдущего фазового перехода δ^* , а также от отношения констант, характеризующих взаимодействие структурных элементов кристалла в старой и новой фазах. Постоянные Δ , A некоторым образом связаны с теплотой ФП. Эту связь можно получить, исходя из выражения для энтропии единицы объема обеих фаз:

$$\begin{aligned} s_0 &= -k\rho_0 \left[\ln \rho_0 I_0^3(2\sqrt{\Delta\delta}) + 6\sqrt{\Delta\delta} I_0^2(2\sqrt{\Delta\delta}) I_1(2\sqrt{\Delta\delta}) \right], \\ s &= -k\rho_0 \left\{ \ln \rho_0 I_0^2(2\sqrt{\Delta\delta^*}) I_1(2\sqrt{\Delta\delta'}) + \right. \\ &\quad + 2I_0(2\sqrt{\Delta\delta^*}) \left[\sqrt{\Delta\delta^*} I_1(2\sqrt{\Delta\delta^*}) I_0(2\sqrt{\Delta\delta'}) + \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{\Delta\delta'} I_0(2\sqrt{\Delta\delta^*}) I_1(2\sqrt{\Delta\delta'}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (58)$$

где $I_0(x)$, $I_1(x)$ - функции Бесселя мнимого аргумента, и соотношения

$$q = T(s - s_0).$$

Считая аргументы у функций Бесселя в (58) малыми величинами и воспользовавшись асимптотиками для них, получим

$$-\frac{q}{\Theta \rho_0} \approx 2\Delta\delta' - \ln \rho_0 \sqrt{\Delta\delta'} - 4\Delta\delta^* - \ln \rho_0.$$

С помощью (58) можно получить ряд термодинамических величин, например, теплоёмкость обеих фаз в окрестности температуры ФП, а также её скачок в точке ФП. Поскольку выражения для указанных величин достаточно громоздки, то не станем их выписывать, тем более, что они элементарно вычисляются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивин В.А., Ролов Б.Н. О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла. - "Учён. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.165-174.
2. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решётками. - "Учён. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.181-196.
3. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решётками (II). - "Учён. зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1975, т.238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.168-187.

В. А. И в и н

ВОСЬМИМЕРНОЕ ВЕТВЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО УРАВНЕНИЯ
САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ОКОЛО ПРОСТРАНСТВЕННО
ПЕРИОДИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
КРИСТАЛЛА

В предыдущей статье /1/ был рассмотрен случай двумерного ветвления, являющийся достаточно идеализированным, поскольку отвечает такой перестройке кубической решётки, при которой она удлиняется или сжимается только в одном направлении при неизменности её в двух других. Настоящий случай ветвления отвечает кубически-тетрагональному фазовому переходу. Поскольку теория вопроса изложена в /1/, ниже воспользуемся лишь её результатами.

Рассматриваемый фазовый переход (ФП) происходит при температуре θ_2 , определяемой из условия

$$r_{111} = r_{1\bar{1}\bar{1}} = r_{1\bar{1}1} = r_{11\bar{1}} = r_{1\bar{1}\bar{1}} = r_{1\bar{1}1} = r_{1\bar{1}\bar{1}} = r_{1\bar{1}\bar{1}} = 1, \quad (1)$$

где

$$r_g = -\frac{\varphi_g}{\theta_2 v_2}, \quad \varphi_g = \int \varphi(|F-F'|) e^{-i\vec{K}g \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{r}'. \quad (2)$$

Тогда от решения

$$\rho_0^*(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2\Delta^{\frac{1}{2}} \delta^* \frac{1}{2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right\}, \quad \delta^* = \frac{\theta_2 - \theta_0}{\theta_0}, \quad (3)$$

ответвляются решения

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0^*(\vec{r}) e^{v(\vec{r})}, \quad (4)$$

в которых искомые функции $v(\vec{r})$ даются выражением

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^8 \xi_j H_{3,j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{n_1, \dots, n_8, k \geq 2} \alpha_{n_1, \dots, n_8, k}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \dots \xi_8^{n_8} \tau^k. \quad (5)$$

Параметры ξ_j находятся из уравнения разветвления, анализом которого займёмся ниже. Собственные функции $H_{3,j}(\vec{r})$ имеют следующий явный вид:

$$\begin{aligned} H_{3,1}(\vec{r}) &= H_{3,8}^*(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{2\pi i \left(\frac{x}{b} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c}\right)\right\}, \\ H_{3,2}(\vec{r}) &= H_{3,5}^*(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{2\pi i \left(\frac{x}{b} + \frac{y}{b} - \frac{z}{c}\right)\right\}, \\ H_{3,3}(\vec{r}) &= H_{3,6}^*(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{2\pi i \left(\frac{x}{b} - \frac{y}{b} + \frac{z}{c}\right)\right\}, \\ H_{3,4}(\vec{r}) &= H_{3,7}^*(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{2\pi i \left(-\frac{x}{b} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c}\right)\right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Функция $g(\vec{r})$ вычислена в /1/:

$$g(\vec{r}) = -\frac{\sqrt{2}}{v_0} \mathfrak{S}_g \mathfrak{F}_g \varphi_g e^{i\mathcal{K}_g^* \vec{r}}, \quad (7)$$

где символ \mathfrak{S}_g означает специальное суммирование по индексу g , а \mathfrak{F}_g означает следующий характерный интеграл

$$\mathfrak{F}_g = \frac{1}{V} \int \exp\left\{q^* \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a}\right) - i\mathcal{K}_g^* \vec{r}\right\} d^3 \vec{r}, \quad (8)$$

$$q^* = \sqrt{\Delta \delta^*}.$$

Для последующих вычислений будет также необходима следующая функция

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{V} \frac{\sqrt{2}}{v_0} \mathfrak{S}_g \varphi_g e^{i\mathcal{K}_g^* \vec{r}} \exp\left\{q^* \left(\cos \frac{2\pi x'}{a} + \cos \frac{2\pi y'}{a} + \cos \frac{2\pi z'}{a}\right) - i\mathcal{K}_g^* \vec{r}'\right\}. \quad (9)$$

Ближайшая задача состоит в том, чтобы подсчитать коэффициенты $a_{n_1, \dots, n_{8+k}}(\vec{r})$ и на их основе коэффициенты уравнения разветвления, и, наконец, решить это уравнение.

Коэффициентов $a_{n_1, \dots, n_{8+k}}(\vec{r})$ с $n_1 + \dots + n_{8+k} = 2$ всего 45 и они даются формулами (2.63) из /2/. Коэффициентов же с $n_1 + \dots + n_{8+k} = 3$ имеется 165 и они даются формулами (2.64) из /2/. Ниже мы выпишем те из коэффициентов $a_{n_1, \dots, n_{8+k}}(\vec{r})$, которые потребуются для составления определяющего уравнения нашего уравнения разветвления. Для сокращения записи воспользуемся также обозначением

$$S'_g = - \frac{M_0}{V} S_g \alpha'_g e^{i\vec{X}_g \vec{r}},$$

и тогда необходимые коэффициенты примут следующий вид:

$$2 \alpha_{00000}^{2000}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (222), \quad \alpha_{0..}^{1100}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (220),$$

$$\alpha_{0..}^{1010}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (202), \quad \alpha_{0..}^{1001}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (022),$$

$$\alpha_{10..}^{10..}(\vec{r}) = \alpha_{00010}^{010.}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (002),$$

$$\alpha_{010..}^{10..}(\vec{r}) = \alpha_{0..}^{0101}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (020),$$

$$\alpha_{00100}^{10..}(\vec{r}) = \alpha_{0..}^{0110}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (200),$$

$$2 \alpha_{0..}^{020..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (22\bar{2}), \quad \alpha_{010..}^{010..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (02\bar{2}),$$

$$\alpha_{00100}^{010}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (20\bar{2}), \quad 2 \alpha_{0..}^{0020}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (2\bar{2}\bar{2}),$$

$$\alpha_{0..}^{0011}(\vec{r}) = \alpha_{01100}^{0..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (00\bar{2}),$$

$$\alpha_{10..}^{0010}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (0\bar{2}\bar{2}), \quad \alpha_{00100}^{0010}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (2\bar{2}0),$$

$$\alpha_{00010}^{0010}(\vec{r}) = \alpha_{10100}^{0..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (0\bar{2}0),$$

$$2 \alpha_{0..}^{0002}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}\bar{2}\bar{2}), \quad \alpha_{10..}^{0001}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}0\bar{2}),$$

$$\alpha_{010..}^{0001}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}\bar{2}0), \quad 2 \alpha_{20..}^{00..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}\bar{2}\bar{2}),$$

$$\alpha_{00010}^{0001}(\vec{r}) = \alpha_{1100..}^{0..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}00),$$

$$\alpha_{10010}^{0..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}\bar{2}0), \quad 2 \alpha_{020..}^{00..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}\bar{2}\bar{2}),$$

$$\alpha_{01010}^{0..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}0\bar{2}), \quad 2 \alpha_{00200}^{00..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (2\bar{2}\bar{2}),$$

$$\alpha_{00210}^{0..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (0\bar{2}\bar{2}), \quad 2 \alpha_{00020}^{00..}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g - (\bar{2}\bar{2}\bar{2}),$$

$$\alpha_{00010}^{10..}(\vec{r}) = \alpha_{10..}^{0100}(\vec{r}) = \alpha_{010..}^{0010}(\vec{r}) = \alpha_{00100}^{0001}(\vec{r}) = S'_g \mathfrak{F}_g$$

(10)

По определению коэффициенты уравнения разветвления даются соотношениями:

$$\begin{aligned} L_{i_1 \dots i_8 k}^{(j)} &= \int_V \alpha_{i_1 \dots i_8 k}(\vec{r}) N_{3,j}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \\ L_{0 \dots 0 1}^{(j)} &= \int_V g(\vec{r}) N_{3,j}^*(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \end{aligned} \quad (II)$$

Уравнение разветвления в данном случае имеет вид:

$$L_{20} \xi^2 + \tau L_{01} + \tau^2 L_{02} + \tau L_{11} \xi + \dots = 0, \quad (I2)$$

где многоточием отмечены члены третьего и более высоких порядков. Поскольку матрицы L_{20} и L_{01} отличны от нуля, то диаграмма Ньютона представляет собой отрезок, соединяющий точки $(2,0)$ и $(0,1)$, откуда

$$\xi = \xi' \tau^{1/2} + o(\tau^{1/2}), \quad (I3)$$

где постоянный коэффициент ξ' должен быть найден из определяющего для данного отрезка уравнения:

$$L_{20} \xi'^2 + L_{01} = 0. \quad (I4)$$

Последнее уравнение является матричным и представляет собой систему восьми уравнений для восьми неизвестных постоянных ξ'_1, \dots, ξ'_8 .

Матрица L_{01} является столбцом с восемью строками, элементы которого после вычисления имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} & -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{111} \varphi_{111}, \quad -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{11\bar{1}} \varphi_{11\bar{1}}, \quad -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{1\bar{1}\bar{1}} \varphi_{1\bar{1}\bar{1}}, \\ & -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{11\bar{1}} \varphi_{11\bar{1}}, \quad -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{1\bar{1}\bar{1}} \varphi_{1\bar{1}\bar{1}}, \quad -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}, \\ & -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}, \quad -\sqrt{V} \frac{v_2}{v_0} \mathfrak{F}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}. \end{aligned} \quad (I5)$$

Матрица L_{20} имеет также 8 строк и 36 столбцов. Все её элементы вычисляются по формулам (II) и (IO). Мы не станем выписывать все элементы матрицы L_{20} ввиду её про-

возможности, не будем расписывать систему (I4) полностью по той же причине. Однако, в качестве примера приведём первое уравнение системы (I4):

$$\begin{aligned}
 & -2 \frac{\nu}{M_2} \mathfrak{J}_{111} \xi_1^2 + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_1' \xi_2' + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_1' \xi_3' + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_1' \xi_4' + \\
 & + 2\mathfrak{J}_{117} \xi_1' \xi_5' + 2\mathfrak{J}_{171} \xi_1' \xi_6' + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_1' \xi_7' + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_1' \xi_8' + \\
 & + \mathfrak{J}_{112} \xi_2^2 + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_2' \xi_3' + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_2' \xi_4' + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_2' \xi_5' + \\
 & + 2\mathfrak{J}_{112} \xi_2' \xi_6' + 2\mathfrak{J}_{113} \xi_2' \xi_7' + 2\mathfrak{J}_{113} \xi_2' \xi_8' + \mathfrak{J}_{121} \xi_3^2 + \\
 & + 2\mathfrak{J}_{113} \xi_3' \xi_4' + 2\mathfrak{J}_{121} \xi_3' \xi_5' + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_3' \xi_6' + 2\mathfrak{J}_{121} \xi_3' \xi_7' + \\
 & + 2\mathfrak{J}_{121} \xi_3' \xi_8' + \mathfrak{J}_{211} \xi_4^2 + 2\mathfrak{J}_{217} \xi_4' \xi_5' + 2\mathfrak{J}_{211} \xi_4' \xi_6' + \\
 & + 2\mathfrak{J}_{111} \xi_4' \xi_7' + 2\mathfrak{J}_{311} \xi_4' \xi_8' + \mathfrak{J}_{251} \xi_5^2 + 2\mathfrak{J}_{211} \xi_5' \xi_6' + \\
 & + 2\mathfrak{J}_{121} \xi_5' \xi_7' + 2\mathfrak{J}_{251} \xi_5' \xi_8' + \mathfrak{J}_{312} \xi_6^2 + 2\mathfrak{J}_{113} \xi_6' \xi_7' + \\
 & + 2\mathfrak{J}_{212} \xi_6' \xi_8' + \mathfrak{J}_{123} \xi_7^2 + 2\mathfrak{J}_{123} \xi_7' \xi_8' + \mathfrak{J}_{233} \xi_8^2.
 \end{aligned} \tag{I6}$$

Можно отметить, что первая четвёрка уравнений в (I4) и вторая четвёрка находятся в отношении комплексного сопряжения.

Нам нет необходимости решать такую систему, поскольку её можно упростить. Дело в том, что сумма

$$\sum_{j=1}^8 \xi_j H_{3,j}(\vec{r}) \tag{I7}$$

в (5) должна быть действительной. Это требование накладывает следующие условия

$$\xi_1 = \pm \xi_8, \quad \xi_2 = \pm \xi_5, \quad \xi_3 = \pm \xi_6, \quad \xi_4 = \pm \xi_7, \tag{I8}$$

дающие 16 возможностей. При этом если ξ_j вещественны, то следует брать знак плюс; если мнимы, то знак минус; если $\tau < 0$, $\xi_j > 0$, то знак минус и т.д. Условие (I8) мы учтём следующим образом:

$$\xi_6 = \sigma_2 \xi_1, \quad \xi_7 = \sigma_7 \xi_4, \quad \xi_8 = \sigma_6 \xi_3, \quad \xi_9 = \sigma_8 \xi_2, \quad (19)$$

где $\sigma_i = \pm 1$ и знак берётся по необходимости. В таком случае уравнение (16) примет вид:

$$\begin{aligned} & -2 \frac{V}{M_2} \mathfrak{F}_{111} - (\mathfrak{F}_{111} + 2\sigma_8 \mathfrak{F}_{111} + \mathfrak{F}_{333}) \xi_1^2 + 2(\mathfrak{F}_{111} + \sigma_5 \mathfrak{F}_{111} + \sigma_6 \mathfrak{F}_{113} + \sigma_5 \sigma_6 \mathfrak{F}_{331}) \xi_1^1 \xi_2^1 + \\ & + 2(\mathfrak{F}_{111} + \sigma_6 \mathfrak{F}_{111} + \sigma_8 \mathfrak{F}_{131} + \sigma_6 \sigma_8 \mathfrak{F}_{313}) \xi_1^1 \xi_3^1 + 2(\mathfrak{F}_{111} + \sigma_7 \mathfrak{F}_{111} + \sigma_8 \mathfrak{F}_{311} + \sigma_7 \sigma_8 \mathfrak{F}_{133}) \xi_1^1 \xi_4^1 + \\ & + (\mathfrak{F}_{113} + 2\sigma_5 \mathfrak{F}_{111} + \mathfrak{F}_{331}) \xi_2^2 + 2(\mathfrak{F}_{111} + \sigma_6 \mathfrak{F}_{113} + \sigma_5 \mathfrak{F}_{131} + \sigma_5 \sigma_6 \mathfrak{F}_{311}) \xi_2^1 \xi_3^1 + \quad (20) \\ & + 2(\mathfrak{F}_{111} + \sigma_7 \mathfrak{F}_{113} + \sigma_8 \mathfrak{F}_{311} + \sigma_6 \sigma_7 \mathfrak{F}_{131}) \xi_2^1 \xi_4^1 + (\mathfrak{F}_{131} + 2\sigma_6 \mathfrak{F}_{111} + \mathfrak{F}_{313}) \xi_3^2 + \\ & + 2(\mathfrak{F}_{113} + \sigma_7 \mathfrak{F}_{131} + \sigma_6 \mathfrak{F}_{311} + \sigma_6 \sigma_7 \mathfrak{F}_{113}) \xi_3^1 \xi_4^1 + (\mathfrak{F}_{311} + 2\sigma_7 \mathfrak{F}_{111} + \mathfrak{F}_{133}) \xi_4^2. \end{aligned}$$

Каждое из таких уравнений системы (14) описывает центральную поверхность второго порядка в четырёхмерном пространстве. Очевидно, решением такой системы будут точки четырёхмерного пространства, в которых все эти поверхности пересекаются. Поскольку такую задачу не представляется возможным решить, то выдвинем дальнейшие предположения. Естественно потребовать, что собственные функции для $j=1, 2, 3, 4$ входят в (17) одинаковым образом, т.е.

$$\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = \xi_4, \quad (21)$$

что должно быть связано со свойствами коэффициентов \mathfrak{F}_g . В таком случае

$$\xi_1^2 = \xi_2^2 = \xi_3^2 = \xi_4^2 = - \frac{2V\mathfrak{F}_{111}}{M_2 A} = - \frac{V}{M_2} B, \quad (22)$$

где A равно сумме всех коэффициентов в правой части (20). Таким образом,

$$\xi_i^1 = \pm \sqrt{-\frac{V}{M_2} B}, \quad i=1, \dots, 4, \quad (23)$$

причём имеется 16 возможностей для комбинации знаков, однако они описывают одну и ту же структуру, т.е. физически эквивалентные решения. Используя обычное приближение

$$\tau \approx -\mu_2 \delta, \quad \delta = \frac{\Theta - \Theta_2}{\Theta_2}, \quad (24)$$

получим, что

$$\sum_{j=1}^8 \xi_j H_{3j}(\vec{r}) = 8 \sqrt{B\delta} \cos \frac{2\pi x}{b} \cos \frac{2\pi y}{b} \cos \frac{2\pi z}{c}$$

в предположении одинаковости всех коэффициентов ξ_j .

Теперь можно выписать решение, отвечающее от (3) при температуре Θ_2 , которое с точностью до членов порядка $\delta^{\frac{1}{2}}$ имеет следующий вид:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ 2 \sqrt{\Delta\delta^*} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) + 8 \sqrt{B\delta} \cos \frac{2\pi x}{b} \cos \frac{2\pi y}{b} \cos \frac{2\pi z}{c} \right\}. \quad (25)$$

Для анализа полученного решения необходимо сложить функции от одинаковых координат в показателе экспоненты в (25). Это можно сделать с помощью элементарных тригонометрических преобразований [3] и тогда получится, что

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left\{ V_1 \cos \left[\frac{\pi(b+a)x}{ab} + \psi_1 \right] + V_2 \cos \left[\frac{\pi(b+a)y}{ab} + \psi_2 \right] + V_3 \cos \left[\frac{\pi(c+a)z}{ac} + \psi_3 \right] \right\}, \quad (26)$$

где для амплитуд V_i и фаз ψ_i имеем следующие выражения:

$$V_1^2 = 4\Delta\delta^* + \frac{64}{9} B^2 \cos^2 \frac{2\pi y}{b} \cos^2 \frac{2\pi z}{c} + \frac{32}{3} \sqrt{\Delta B \delta^*} \delta \cos \frac{2\pi y}{b} \cos \frac{2\pi z}{c} \cos \frac{2\pi(b-a)x}{ab}, \quad (27)$$

$$\operatorname{tg} \psi_1 = \frac{2\sqrt{\Delta\delta^*} - \frac{8}{3} \sqrt{B\delta} \cos \frac{2\pi y}{b} \cos \frac{2\pi z}{c}}{2\sqrt{\Delta\delta^*} + \frac{8}{3} \sqrt{B\delta} \cos \frac{2\pi y}{b} \cos \frac{2\pi z}{c}} \operatorname{tg} \frac{\pi(b-a)x}{ab}. \quad (28)$$

Соотношения для V_2 и ψ_2 получаются из (27) и (28) одновременной заменой x на y и y на x . Соответственно, V_3 и ψ_3 получаются из (27) и (28) при замене z/c на x/b и x/b на z/c , и, кроме того, разность $(b-a)$ заменяется на $(c-a)$.

В итоге решение (26) при фиксированной температуре по каждой из координат даёт распределение типа "биения", которое проанализировано в [1]. Это значит, что в центре биения, например, вдоль оси x или y , имеем максимальный

порядок в расположении частиц с периодом $a\delta:(a+b)$, а по краям значительную неопределённость, большое размытие, т.к. частицы есть, но как и где они расположены можно предсказать с минимальной вероятностью. Длина такого биения вдоль осей x и y равна $a\delta:(b-a)$, а вдоль оси z соответственно $ac:(c-a)$. Каждое такое биение, рассматриваемое пространственно, а не только вдоль осей координат, представляет собой параллелепипед, внутри которого частицы располагаются регулярно, а на периферии возможна значительная неупорядоченность. Таким образом, при фиксированной температуре в окрестности температуры ФП (температуры ветвления) кристалл разбивается на плотно прилегающие параллелепипеды, регулярные внутри и нерегулярные на периферии и вдоль границ сочленения. Ясно, что внутри таких областей в результате флуктуации температуры могут возникать и исчезать новая и старая фазы, что наблюдается экспериментально, например, при кубико-тетрагональном ФП в титанате бария /4/. Такого рода модели перестройки решётки при ФП разрабатываются давно и хорошо известны /5-8/ и в данном случае получают основательное подтверждение.

Теперь рассмотрим развитие процесса перестройки решётки при изменении температуры. Как и в /I/, необходимо ввести характерную температуру T^* , которая находится из условия равенства нулю числителя в (28), т.е.

$$2\sqrt{\Delta\delta^*} - \frac{8}{3} \left[B \left(\frac{T^* - T_2^2}{T_2} \right) \right]^{1/2} = 0,$$

откуда

$$T^* = \left(\frac{9}{16} \frac{\Delta}{B} \delta^* + 1 \right) T_2 \quad (29)$$

Очевидно, T^* зависит от удалённости от предыдущего ФП, температуры изучаемого ФП, а также констант Δ и B , составленных из фурье-коэффициентов разложения потенциалов взаимодействия соответствующих фаз. Отношение Δ/B , вообще говоря, может быть связано с теплотой перехода, как это сделано, например, в /I/.

Таким образом, для решения (26) при $\delta = 0$ имеем исходное решение (3). При отклонении от температуры ветвления T_2 и вплоть до температуры T^* состояние кристалла описывается функцией (26) и характеризуется разбиением кристалла на области регулярного расположения частиц и нерегулярного сочленения их. Области регулярности решётки характеризуются тетрагональной структурой с периодами $a\delta: (a+b)$ и $ac: (a+c)$. С ростом температуры указанные области увеличиваются (см.(27)). Далее, при температурах $T \gg T^*$ возникает конечная тетрагональная структура с периодами b и c . Интервал температур, в котором происходит перестройка решётки, так называемый интервал размытия ОП /8/, можно оценить с помощью разности

$$\Delta T^* = T^* - T_2 = \frac{9}{16} \frac{\Delta}{B} \delta^* \quad (30)$$

Его величина зависит от характера сил взаимодействия в обеих фазах, т.е. от степени близости друг к другу перестраивающихся структур, а также от степени удаления от предыдущего ОП.

Такова в общих чертах картина перестройки кристаллической решётки при кубико-тетрагональном ОП. Следующим шагом в изучении этого явления будет исследование физических величин, например, теплоёмкости и т.д., в окрестности температуры ОП на основе полученного решения (26).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивин В.А. Двумерное ветвление уравнения самосогласованного поля статистической теории кристалла около пространственно периодического решения. - См. настоящий сборник, с.82-94.
2. Ивин В.А. Теоретическое исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в перовскитах методом бифуркации системы уравнений самосогласованного поля. Дисс. на соискание учёной степени канд. физ.-мат. наук Рига, 1975. 157 с.
3. Попов А.Н. Математический анализ биекций. М.-Л., Госэнергоиздат, 1956. 31 с.
4. Käuzig W. Röntgenuntersuchung über die Seignettelektrizität von Variumtitanat. - Helv. Phys. Acta, 1951, v. 24, p. 175-216.
5. Архаров В.М. Субмикроструктура твёрдых тел, связанная с фазовыми превращениями. - Известия АН СССР, 1964, т. 28. Сер. физич., с. 152.
6. Кристиан Дж.У. Фазовые превращения. - В кн.: Физическое металловедение. Т. 2. М., 1968, с. 227-254.
7. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов. М., "Наука", 1974. 384 с.
8. Ройтбурд А.Л. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твёрдом состоянии. - УФН, 1974, т. 113, с. 69-104.
9. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972. 311 с.

Р.Е.Пасынков, П.Л.Зако

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА, ДАЛЁКОГО ОТ КРИТИЧЕСКОЙ ТЁЧКИ

Условием сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП), включая несобственные переходы, обычно считается прохождение через нуль и изменение знака в некоторой температурной точке какого-либо из коэффициентов $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_i^2} \right|_0 = \alpha_i(\tau)$ полинома, представляющего разложение соответствующей термодинамической функции (свободной энергии F или термодинамического потенциала Φ) по степеням компонент параметра упорядочения η_i :

$$F(\tau, \eta_i) = F_0(\tau) + \alpha_i(\tau) \eta_i^2 + \frac{1}{2} \beta_{ij}(\tau) \eta_i^2 \eta_j^2 + \frac{1}{3} \gamma_{ije}(\tau) \eta_i^2 \eta_j^2 \eta_e^2 + \dots \quad (1)$$

В случае ФП второго рода (ФПИ) температура ФП в точности совпадает с точкой $\alpha(\Theta) = 0$; для ФП первого рода (ФП1) переход осуществляется при температуре T_K , определяемой из условия

$$F[\tau, \eta_s(T_K)] = F_0(T_K), \quad (2)$$

где η_s - равновесное значение параметра упорядочения в отсутствии внешних сил (механические напряжения $\sigma_k = 0$ и электрическое поле $\vec{E} = 0$). При этом всегда предполагалось, что $\left| \frac{T_K - \Theta}{T_K} \right| \ll 1$, и обычно $T_K - \Theta \lesssim 1 - 2^\circ\text{C}$.

Иначе говоря, в рамках указанных феноменологических моделей всегда предполагалось, что ФП1 также реализуются вблизи температуры Θ (см./1+6/), при которой

$$\left[\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_i^2} \right]_{T \rightarrow 0} = \alpha_i(T) \rightarrow 0 \quad (3)$$

Формула (3) является достаточным условием ФП, поскольку при $\alpha_i < 0$ имеет место нарушение условия минимума $F(T, 0)$ (рис. 1 а, б). Вместе с тем условие (3) не является необходимым и возможен ФП, связанный не с исчезновением минимума в высокосимметричной фазе (т.е. при $\eta_s = 0$), а с изменением соотношения этого минимума с минимумами $F(\eta_s)$ в упорядоченной фазе, которые, начиная с некоторой температуры, делаются более глубокими, чем в точке $F(0)$ (рис. 2). Проведенное ниже рассмотрение свидетельствует о том, что эта модель позволяет при некоторых простых предположениях качественно объяснить экспериментальные характеристики ряда необычных сегнетоэлектриков, например, таких как аммониевая сегнетова соль - АРС.

Рассмотрим "некритический" сегнетоэлектрический ФП, т.е. не связанный с потерей термодинамической устойчивости. В этом случае минимумы $F(T, \eta)$ сохраняются в конечной области температур $\frac{T_2 - T_1}{T_K} \ll 1$ в точках $\eta = 0$ и $\eta = \pm \eta_s(T)$ (точки максимума нас не интересуют). Переход осуществляется в точке T_K ($T_1 < T_K < T_2$), для которой

$$F_0(T_K) = F(\eta = 0, T_K) = F(\pm \eta_s(T_K), T_K) \quad (4)$$

Ниже T_K фаза "I" с $\eta_s \neq 0$ оказывается энергетически более выгодной, чем фаза "0"; при $T > T_K$ имеет место обратное соотношение. Однако, здесь предполагается, что изменение энергии (и соответственно искажение решетки) после перехода есть малая величина, т.е.

$$\left| \frac{F(\eta_s) - F_0}{F_0} \right| \ll 1 \quad (5)$$

Условие (5) допускает применение термодинамической теории возмущения / I / и позволяет выполнить разложение $F(T, \eta)$ по инвариантам высокосимметричной фазы, так же как это де-

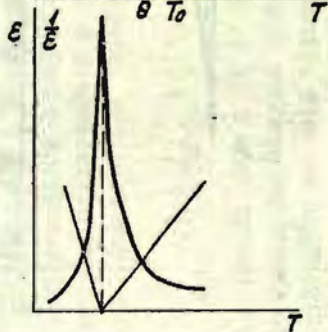
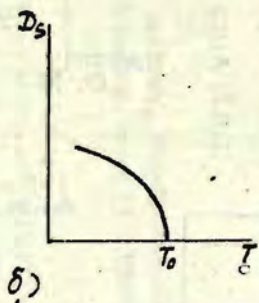
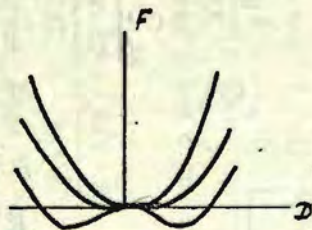
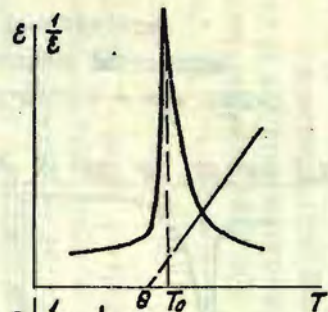
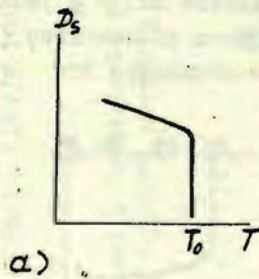
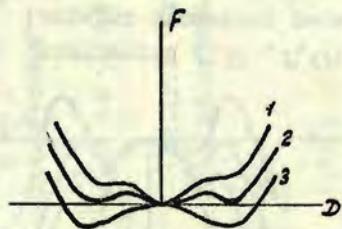


Рис. I. Зависимости $F(D)$, $D_s(T)$ и $\epsilon(T)$: а - для ФП I; б - для ФП II.

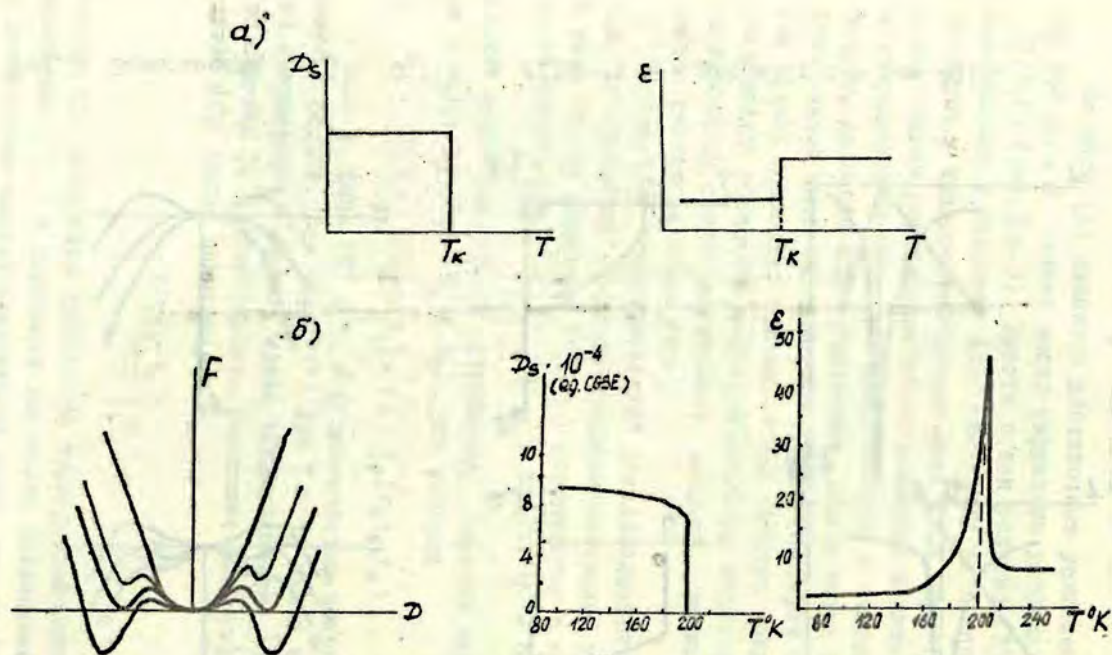


Рис.2. Зависимости $F(D)$, $D_s(T)$ и $\epsilon(T)$ для некритического ФП: а - при слабой (порядка теплового расширения) зависимости коэффициентов разложения свободной энергии от температуры; б - при заметной зависимости коэффициентов от температуры.

дается в теории ФП / I / и не совсем строго для ФП, близких к критической точке.

Представим, как обычно, функцию плотности вероятности $\rho(p, q)$ для кристаллической ячейки, состояние которой характеризуется энергией $E(p, q)$, в виде суммы:

$$\rho(p, q) = \rho_0(p, q) + \delta\rho(p, q), \quad (6)$$

где $\delta\rho$ - малое возмущение, обусловленное понижением симметрии системы после ФП и воздействием внешних сил.

В отличие от ФП, близких к критической точке, в нашем случае $\delta\rho$ медленно меняется с температурой и не обращается в нуль нигде в области $T_I < T_K < T_2$. Далее, полагая

$$E(p, q) = E_0(p, q) + \nu(p, q), \quad (7)$$

где $\nu(p, q) \ll E_0(p, q)$, для системы, подчиняющейся классической статистике, в соответствии с теорией возмущения получим:

$$\begin{aligned} \exp(-F/NkT) &\approx \int_{\Gamma_0} \exp[-E/kT] \left[1 - \nu/kT + \nu^2/2(kT)^2 - \right. \\ &\quad \left. - \nu^3/6(kT)^3 + \dots \right] d\Gamma(p, q) = \int (\rho_0 + \delta\rho) d\Gamma, \\ \rho_0 &= \exp(-E_0/kT), \quad \delta\rho = \exp(-E_0/kT) \left[-\nu/kT + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\nu^2}{2(kT)^2} - \frac{\nu^3}{6(kT)^3} \dots \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Логарифмируя и снова разлагая в ряд с той же степенью точности, получим

$$F \approx F_0 + N\bar{\nu} \left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{(kT)^2} \right) - \frac{N(\overline{\nu^2 - \bar{\nu}^2})}{2kT} + \frac{N(\overline{\nu^3 - 3\nu\bar{\nu}^2})}{6(kT)^2}. \quad (9)$$

В интересующем нас случае, если ν достаточно мала ($|\nu| \ll kT \ll E_0$), можно ограничиться первым приближением теории возмущения и тогда

$$F \approx F_0 + N\bar{\nu}, \quad (10)$$

где N - число ячеек в единице объема. В (8) и (10) усреднение осуществлено по отношению к невозмущенному распределению и, следовательно, в \bar{U} должны войти только комбинации степеней η_i , инвариантные к операциям симметрии группы G_0 исходной фазы. Далее, как обычно, представим $\delta\rho$ в виде разложения по базисным функциям неприводимых представлений группы G_0 .

$$\delta\rho = \sum_n' \sum_i C_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (II)$$

где n - номер представления, i - номер базисной функции, знак штрих у первой суммы исключает единичное представление G_0 . В отличие от ФПІІ в рассматриваемом случае C_i также как и $\delta\rho$ нигде в области $T_I < T < T_2$ не исчезают. Однако, в силу сделанных предположений о малости $\delta\rho$ и соответствии с формулами (6) и (8), можно полагать C_i также малыми величинами и разлагать F по инвариантным комбинациям степеней C_i группы G_0 . Вводя параметр упорядочения $\eta^2 = \sum C_i^2$ и полагая $C_i = \eta \delta_i$, $\sum \delta_i^2 = 1$, получим свободную энергию в виде

$$F(T, \eta, \delta_i) = F_0(T) + \alpha_2(T) \eta^2 + \alpha_3(T, \delta_i) \eta^3 + \alpha_4(T, \delta_i) \eta^4 + \dots \quad (I2)$$

где $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \dots$ - коэффициенты, являющиеся функциями температуры, деформаций и составленные из инвариантов соответствующих порядков группы G_0 относительно δ_i . Существенно здесь то, что все коэффициенты $\alpha_2, \alpha_3, \dots$ медленно меняющиеся функции температуры, не изменяющие знак в области $T_I < T < T_2$.

Заметим также, что поиск так называемых активных представлений / I /, т.е. установление выполнимости условий Лаңдау $[\chi]^3 = 0$ и Лишшица $\{x^2\} = 0$, в данном случае не имеет столь определяющего значения как в случае ФПІІ. Для некритического ФПІ эти условия устанавливают допустимость инвариантов нечетного порядка относительно η и инвариантов, содержащих антисимметричные комбинации производных

$\frac{\delta \eta_i}{\delta x}$.. Характер ФП и невозможность его изменения внешними

воздействиями (в отличие от ФП близких к критической точке) был нами предопределен при введении исчезающей величины δr .

Рассмотрим теперь особенности некритического ФП для двух случаев: 1) сегнетоэлектрического ФП между двумя точечными группами симметрии без изменения периода решётки; 2) несобственного сегнетоэлектрического ФП, связанного с изменением трансляционной симметрии.

I. Некритический фазовый переход в сегнетофазу без изменения трансляционной симметрии

Для определенности исследуем переход между центросимметричными ромбической и моноклинной фазами $D_{2h}(mm2) \rightarrow C_{2v}(mm2)$ наблюдаемый у ряда кристаллов. Для простоты считаем, что к кристаллу не приложены внешние механические напряжения ($\sigma_k = 0$), в связи с чем удобнее использовать упругую функцию Гиббса $\Phi(T, D, \sigma_k)$, а не свободную энергию $F(T, D, \sigma_k)$. Очевидно, все сказанное ранее остается в силе, независимо от того, какая из термодинамических функций выбрана для исследований. Для кристаллов с исходной симметрией D_{2h} можно ограничиться в разложении $\Phi(T, D)$ одной составляющей индукции D

$$\Phi(T, D) = \varphi_0 + a_1 D^2 + \frac{1}{2} b_1 D^4 + \frac{1}{3} c_1 D^6 + \dots \quad (13)$$

При этом должны выполняться уравнения состояния и условия устойчивости

$$\frac{\partial \Phi}{\partial D} = \frac{1}{4\pi} E, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial D^2} > 0. \quad (14)$$

Следует подчеркнуть, что разложение Φ по переменным D , а не полярizations P является более корректным, поскольку элементарной работой полярizations свободного диэлектрика является $\frac{1}{4\pi} \vec{E} \delta \vec{D}$, а не $\vec{E} \delta \vec{P}$ (см./8/). При $E = 0$ имеем $D_s = 4\pi P_s$ и оба разложения тождественны с точностью до постоянных коэффициентов. При $E \neq 0$ использование в качестве термодинамической переменной P вместо D возможно, если $\frac{4\pi P}{E} \gg 1$ и $\frac{4\pi \delta P}{\delta E} = \epsilon - 1 \gg 1$. Как будет ясно из

дальнейшего, специфической особенностью рассматриваемых нами кристаллов является относительно малая величина диэлектрической проницаемости до и после перехода ($\epsilon \sim 6-20$). Сформулированные выше условия могут также не выполняться для разомкнутого сегнетоэлектрика, когда $E_0 \sim P_S$. Указанные соображения относятся также к большинству несобственных ФП.

Полагая далее во всем интересующем нас интервале температур

$$\alpha_1(T) > 0, \quad b_1(T) < 0, \quad c_1(T) > 0, \quad (15)$$

при $E = 0$ получим два решения:

$$D_S = 0, \quad D_S^2 = \frac{-b_1 + \sqrt{b_1^2 - 4\alpha_1 c_1}}{2c_1}. \quad (16)$$

В самой точке ФП $\Phi_0(T_K) = \Phi[T_K, D_S(T_K)]$

$$\left(\frac{D_S^2}{D_S}\right)_{T=T_K} = -\frac{3}{4} \frac{b_1(T_K)}{c_1(T_K)} = -\frac{4\alpha_1(T_K)}{b_1(T_K)}. \quad (17)$$

При этом условия устойчивости (14) в сегнетофазе выполняются вплоть до

$$D_S^2 > -\frac{b_1}{2c} \quad \text{или} \quad b^2 > 4ac. \quad (18)$$

Далее, в принципе, возможны два случая.

I) Изменения всех коэффициентов с температурой весьма малы и имеют порядок, близкий к величинам, характеризующим тепловое расширение $\sim \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \sim 10^{-5} + 10^{-4}$. Тогда практически во всей области $T_I < T_K < T_2$ можно записать

$$F_S - F_0 = \alpha_1 D_S^2 + \frac{1}{2} b_1 D_S^4 + \frac{1}{3} c D_S^6 = f_D(T - T_K), \quad (19)$$

где $f_D > 0$, и, следовательно, D_S^2 очень слабая функция температуры

$$D_S^2(T) = \frac{-\alpha_1}{b_1} + \sqrt{\frac{\alpha_1^2}{b_1^2} + \frac{6f_D(T - T_K)}{b_1}}. \quad (20)$$

В этом случае зависимость $D_s^2(T)$ имеет форму "ступеньки" (см. рис.2а).

Изменение диэлектрической проницаемости ϵ при ФП из пара- в сегнетофазу также имеет форму "ступеньки", причем имеет место "закон четверки", т.е.

$$\frac{\epsilon_p}{\epsilon_f} \approx \frac{1/8 \pi \alpha_1}{1/32 \pi \alpha_1} = 4, \quad (21)$$

где ϵ_p и ϵ_f соответственно диэлектрические проницаемости в пара- и сегнетофазах.

2) Температурные зависимости коэффициентов разложения, хотя и удовлетворяют во всем интервале $T_I < T_K < T_2$ условиям (15), однако достаточно заметны. В этом случае $D_s^2(T)$ весьма напоминает аналогичную зависимость для ФП, близкого к критической точке. Что касается $\epsilon(T)$, то при слабой температурной зависимости $\alpha_1(T)$ и более сильной для $\epsilon_1(T)$ возможен не очень выраженный максимум в области перехода при отсутствии признаков закона Кюри-Вейсса выше точки ФП. Пример таких характеристик приведен на рис.2б.

Независимо от того, к какому из рассмотренных типов относится некритический ФП, при его реализации имеют место следующие особенности.

Можно ожидать увеличения температурного гистерезиса в области ФП, т.к. для нижнего предела существования параэлектрической фазы принципиальных ограничений не возникает, если, конечно, не учитывать механизм образования зародышей новой фазы и размытия ФП, которые могут существенно уменьшить величину гистерезиса.

Оказывается принципиально возможным ФП из парафазы в монодоменную сегнетофазу в изолированном ("разомкнутом") плоском конденсаторе. Действительно, в этом случае $E_0 = -D_0$ (D_0 - индукция в разомкнутом сегнетоэлектрике) и, следовательно,

$$2D_0(\alpha_1 + \epsilon_1 D_0^2 + c_1 D_0^4) = -\frac{D_0}{4\pi}, \quad (22)$$

т.е.

$$\alpha E_0 = \alpha + \frac{1}{8\pi} = \alpha(1 + \varepsilon_{T > T_K}),$$

$$D_0^2 = \frac{2(\varepsilon_{T > T_K} + 1)}{(\varepsilon + 2)_{T > T_K}} D_S^2$$

и температура перехода T'_K определяется условием

$$\ell_1^2(T'_K) - 4\alpha(1 + \varepsilon_{T > T'_K})c(T'_K) = 0,$$

откуда следует, что переход в монокристаллическое состояние возможен, если $\ell_0^2(T)$ растёт с понижением температуры быстрее, чем $4\alpha(1 + \varepsilon_{T > T_K})c(T_K)$.

Естественно, что здесь имеется в виду лишь метастабильное состояние. При учёте энергии поля во всем пространстве устойчивым окажется многодоменный кристалл. Аналогичная ситуация имеет место при несобственном ФП, описанном в / 6 /.

Если спонтанная индукция появляется только при условии, что $\alpha_1(T) \rightarrow 0$, то как видно из (22), ФП в монокристаллическое состояние в разомкнутом изолированном конденсаторе вообще невозможен.

Изменение энтропии ΔS также, как и температурный ход теплоёмкости, при переходе не очень сильно отличается от соответствующих характеристик для сегнетоэлектрических ФП, близких к критической точке, и для рассмотренного примера $\Delta S \sim 4$ кал/моль.град (для BaTiO_3 $\Delta S \sim 0,12$ кал/моль.град, для KDP $\Delta S \sim 0,69$ кал/моль.град).

Необходимо отметить, что хотя данная феноменологическая модель описывает более "жесткий" ФП, чем в случае ФП, близких к критической точке, когда $\alpha(T) \rightarrow 0$ и $\ell(T) \rightarrow 0$

$\frac{|T'_K - \theta|}{\theta} \ll 1$, как это имеет место, например, для BaTiO_3 (см.

/3/), было бы неправильным идентифицировать её с моделью линейного пироэлектрика. Принципиальным отличием линейного пироэлектрика является очень глубокий минимум $\Phi(D_S)$ и, следовательно, состояние с $D_S \neq 0$ не может рассматриваться как малое возмущение исходного состояния $\Phi_0(T)$. При этом условие

$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial D_S^2}\right)_{D_S=0} > 0$ либо вообще не имеет места, либо состояние с

минимумом в точке $\Phi_{D_s=0}$ настолько энергетически невыгодно, что не может реализоваться. Наличие сегнетоэлектрического ФП связано не только с соизмеримостью Φ_0 и $\Phi(D_s)$, но также и с медленным убыванием членов полинома (I), представляющего термодинамический потенциал для равновесных значений D . Именно в результате этой медленной сходимости имеют место характерная для сегнетоэлектрика нелинейность и гистерезис зависимости $D(E)$. Для рассматриваемой модели также, как и в случае BaTiO_3 , SbSF и других сегнетоэлектриков, входящие в (I) члены (ниже точки ФП) в области температурного насыщения $D_s(T)$ имеют один и тот же порядок.

Заметим, что низкотемпературные ФП, происходящие при $\alpha(T) < 0$ (например, у BaTiO_3), рассматриваются в /7,8/ как результат нарушения условия устойчивости $\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial D_s^2}\right)_{D_s \neq 0} > 0$. Однако с позиции рассматриваемой модели не исключаются ФП из одной сегнетоэлектрической фазы в другую без нарушения условия устойчивости в результате образования более глубокого минимума $\Phi(D_s)$ при изменении направления \vec{D}_s , т.е. симметрии сегнетоэлектрика.

2. Несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, далекий от критической точки

Рассмотрим ФП из пара- в сегнетофазу в АРС; экспериментально исследованный Такаги и Макита /9/ и обладающий рядом особенностей, которые дают основание предполагать реализацию не критического несобственного перехода ФП. Во-первых, зависимость $P_s(T)$ имеет вид "ступеньки" и сразу ниже температуры перехода $T_K \approx 110^\circ\text{K}$ остается практически постоянной, во всяком случае изменение $\frac{\Delta P_s(T)}{P_s(T_K)} < 10^{-2}$ в интервале

$T_K - T \approx 35^\circ$ (см. рис.3а). Во-вторых, диэлектрическая постоянная вдоль направления поляризации также меняется скачком ($\epsilon_g^p \sim 10$; $\epsilon_g^f \sim 6,5$), причём по обе стороны от T_K величина $T_{KE} \approx \frac{1}{\epsilon_g} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$, т.е. имеет примерно тот же порядок, что и в случае обычных ионных кристаллов (см. рис.3б).

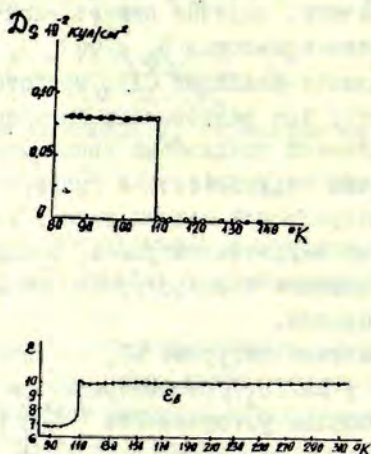


Рис.3. Экспериментальные зависимости $D_2(T)$ и $E(T)$ для ARS согласно работе / 9 /.

Следует также отметить, что ниже T_K ARS обнаруживает доменную структуру, которую не удаётся изменить даже приложением обратного электрического поля $E_y \sim 20$ кв/см. Вместе с тем относительно малое механическое напряжение сдвига $\sigma_5 \sim 100$ кг/см приводит к исчезнованию доменов.

Такаги и Савада /10/ экспериментально установили, что в ARS ниже T_K происходит удвоение вдоль оси "а" исходной ромбической ячейки с моноклинным сдвигом в плоскости, перпендикулярной оси b' (P_2), и соответственно имеет место изменение пространственной симметрии $P2_12_12_1 (D_2^3) \rightleftharpoons P1,2,1 (C_2^2)$. В /11/ этими же авторами осуществлен теоретико-групповой анализ исходной фазы и с использованием метода малых представлений найдено двумерное неприводимое представление X , индуцирующее несобственный сегнетоэлектрический ФП с указанным изменением пространственной симметрии. Далее, на основе теории Ландау построено с некоторыми неточностями выражение для свободной энергии в виде разложения по инвариантам степеней двухкомпонентного параметра порядка, т.е. коэффициентов q_1 и q_2 .

двумерного представления χ , компонентов вектора поляризации P_y и тензора деформации U_k .

Следует отметить, что в /II/ не делается попытка объяснить особенности перехода в ARS, о которых говорилось выше. Авторы лишь ограничиваются выписыванием $F(T, q_1, q_2, P_1, U_k)$ и всё рассмотрение ведётся как для несобственного ФП и ФП, близкого к критической точке. В частности, доказывається, что представление активно и, следовательно, может "индуцировать" ФП, который в данном случае явно не реализуется. Авторы /II/ пытаются связать переход в ARS с "неустойчивостью мягкой моды". При определении $P_g(q_1, q_2)$ удерживаются лишь квадратичными членами, т.е. вообще игнорируется то обстоятельство, что в ARS имеет место выраженный ФП, который не связан с потерей кристаллом термодинамической устойчивости и, соответственно, существованием и "занауливанием" мягкой моды.

В работах А.П.Леванюка и Д.Г.Санникова, посвящённых несобственным ФП, в частности, в обзоре /6/ можно усмотреть, что экспериментальные зависимости $P_g(T)$ и $f_g(T)$ у ARS явно не соответствуют кривым рис.4а и рис.4б, полученным из вы-

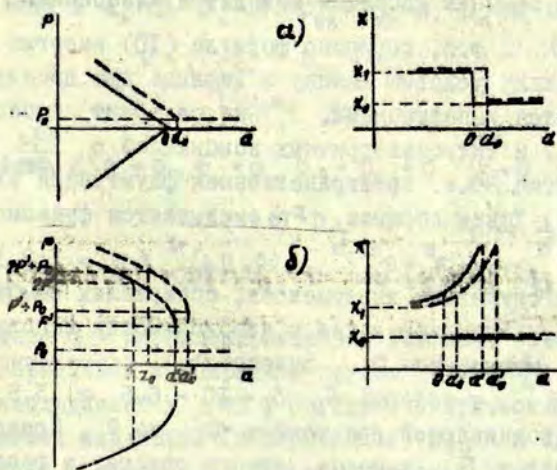


Рис.4. Зависимости $P_g(T)$ и $f_g(T)$ для несобственного ФП, близкого к критической точке, согласно работе /6/:
 а - для ФП; б - для ФП.

ражений (1), (3) и (6) работы /6/ в предположении, что несобственный ФП обусловлен потерей устойчивости, т.е. изменением знака у коэффициента α вблизи T_K . Интерпретация указанного ФП с нашей точки зрения возможна лишь на основе представлений о некритическом несобственном ФП, связанным с малым возмущением симметрии и энергии исходной фазы. При переходе в ARS изменение пространственной симметрии $D_2^5 \rightleftharpoons C_2^2$ связано со звездой $\vec{K}_1 = \frac{1}{2} \vec{e}_1 (\frac{\pi}{\alpha} 00)$. Неприводимое представление χ в точке \vec{K}_1 зоны Бриллюэна согласно /II/ является вещественным двумерным и позволяет определить плотность $\delta\rho$ следующим образом:

$$\delta\rho = q_1 \varphi_1 + q_2 \varphi_2, \quad (23)$$

$$\varphi_1 = \cos\left(\frac{\pi}{\alpha} x\right); \quad \varphi_2 = \sin\left(\frac{\pi}{\alpha} x\right),$$

причём коэффициенты q_1 и q_2 преобразуются друг через друга так же, как и базис φ_1 и φ_2 неприводимого представления χ . Исходя из этого, обычным способом находятся инварианты $F(T, q_1, q_2, D_i, u_K)$, т.е. согласно формуле (10) энергия возмущения \bar{v} . Поскольку условия Ландау и Лифшица для представления χ оказываются выполненными, F не содержит степеней q_1, q_2 нечетных порядков и антисимметричных комбинаций $q_1 \frac{\partial q_2}{\partial x}$ (корреляционная энергия, т.е. пространственная флуктуация здесь не рассматривается). Таким образом, F оказывается функцией инвариантов $(q_1^2 + q_2^2)^{\eta}$, $(q_1^2 - q_2^2)^{\eta}$, $(q_1 q_2)^{\eta}$ ($\eta = 1, 2, 3, 4$), а также "чистых" и смешанных инвариантов, содержащих комбинации q_i, D_i и u_K . Сказанное ранее о необходимости использования в разложении F компонент D_i вместо P_i безусловно справедливо для ARS, у которой $\varepsilon_p - \varepsilon_f \sim 10 - 6,5 \approx 3,5$, т.е. порядка ошибки, возникающей при замене D на P . Представление всех инвариантов F , которые, строго говоря, в рассматриваемом случае необходимо удерживать до членов 8-го порядка $(q_1^8 - q_2^8)$ потребовало бы составления весьма громоздких таблиц. Здесь важно отметить следующее:

1. Компонента D_x , кроме инварианта D_x^2 , существенного только при наличии поля E_x , содержится только в виде произведения на инвариант $(q_1^2 - q_2^2)^2 q_1 q_2$ или совместно с D_z , U_4 и U_6 . Поэтому в тех случаях, когда отсутствуют поля E_x , E_z , а также механические напряжения σ_4 и σ_6 , величины D_x из F можно исключить. Мы ограничимся рассмотрением только тех ситуаций, когда $E_x = E_z = 0$ и $\sigma_4 = \sigma_6 = 0$.

2. Инварианты, содержащие q_1, q_2, D_y, U_5, U_k ($k = 1, 2, 3$), таковы, что после минимизации F , т.е. решения уравнений состояния

$$\frac{\partial F}{\partial q_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial q_2} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial D_i} = \frac{E_i}{4\pi}, \quad \frac{\partial F}{\partial U_k} = \sigma_k, \quad (24)$$

допускаются следующие 3 типа решений:

Фаза 0 $E_i = 0, \sigma_k = 0, D_i = 0, U_k = 0, U_1, U_2, U_3 \neq 0$.

$$k = (1+6) \quad k = (4+6) \quad (25)$$

$$q_1 = q_2 = 0 \quad \alpha)$$

Фаза I $E_i = 0, \sigma_k = 0, D_{sx} = D_{si} = 0, U_k = 0, U_1, U_2, U_3, U_5 \neq 0$

$$k = (1+6) \quad D_{sy} \neq 0$$

$$q_1^2 = q_2^2 = q_3^2 \quad \delta)$$

Фаза 2 $E_i = 0, \sigma_k = 0, D_{sx} = D_{sy} = 0, U_5 = 0$

$$k = (1+6) \quad D_{sz} \neq 0 \quad U_1, U_2, U_3, U_4, U_6 \neq 0$$

$$q_1^2 = q_3^2 \quad q_2 = 0 \quad \text{или} \quad (q_2^2 = q_6^2, q_1 = 0) \quad \beta)$$

Фаза 0 - параэлектрическая. Решения, отвечающие фазе I, инвариантны к операциям группы $P121(C_2^2)$ и соответствуют наблюдаемой у ARS сегнетоэлектрической фазе со спонтанной индукцией (поляризацией) D_{sy} и сдвиговой деформацией в плоскости, перпендикулярной D_{sy} . Фаза 3 у ARS не наблюдается.

Исходя из этого, исследуем переход "0" \rightleftharpoons I, и подобно тому, как это делается в аналогичных случаях при рассмотрении других сегнетоэлектриков (например, для ФП из кубической в тетрагональную фазу BaTiO₃) с целью упрощения запись термодинамических функций будем осуществлять с участием лишь трех компонент $q_1 = q_2$, D_i и U_k , которые возникают или изменяются после ФП или в результате внешних воздействий $E_y \neq 0$ и $\epsilon_5 \neq 0$. С учетом сказанного и, ограничиваясь инвариантами до 6-го порядка относительно q , включительно, получим следующее выражение для свободной энергии:

$$\begin{aligned}
 F(T, D_y, U_k, U_5, q) = & F_0(T) + \alpha^4 q^2 + \frac{1}{2} \beta^4 q^4 + \frac{1}{3} \gamma^4 q^6 + \alpha^4 D_y^2 + \\
 & + \tau_2^4 q^2 D_y - \tau_k U_k + \frac{1}{2} c_{kk'} U_k U_{k'} + \frac{1}{2} c_{55} U_5^2 + \delta_k U_k q^2 + \delta_5 U_5 q^2 - \\
 & - h_{25} D_y U_5 + \frac{1}{2} \nu_2^4 D_y q^4 + \mu_2^4 D_y q^2 + \frac{1}{2} l_k U_k q^4 + \frac{1}{2} l_5 U_5 q^4 + \\
 & + \zeta_k U_k D_y q^2 + \zeta_5 U_5 D_y q^2 + \frac{1}{2} \omega_{kk'} U_k U_{k'} q^2 + \omega_5 U_5 q^2 + \\
 & + \omega_{5k} U_k U_5 q^2 - q_{2k} U_k D_y^2 + \dots
 \end{aligned} \tag{26}$$

Здесь, как обычно, суммирование осуществляется по дважды повторяющимся индексам $k, k' = 1, 2, 3$. При определении удерживаемых в $F(T, q, D_y, U_k)$ инвариантов помимо требований группы симметрии G_0 , запрещающей, например, инварианты D_i^3 и $D_i D_j D_e$, учитывалось то, что порядок D_y и $U_k \geq |q_i^2|$, и поэтому все комбинации, дающие порядок более высокий, чем q^6 , могут быть отброшены. Некоторые члены, например, U_k^3 , были исключены из (26), исходя из того, что кристалл выше точки ФП очевидно не обнаруживает сильную механическую и электромеханическую нелинейность. Заметим, что смешанные инварианты типа $q^4 D_i$, $q^2 D_i^2$ в /6, II/ были отброшены, что для не критических ФП оказывается некорректным и может приводить к существенному расхождению с экспериментом.

В отличие от обычного разложения в форме Девошира в (26) введён линейный полином $\tau_k u_k$ ($k = 1, 2, 3$), являющийся инвариантом для любого кристаллического класса и описывающий тепловое расширение. Обычно этим членом молчаливо пренебрегают, по-видимому, полагая, что его температурная зависимость слаба и что он может быть без ущерба для точности введен в F_0 . В рассматриваемом случае ARS температурные зависимости всех членов F имеют, очевидно, один и тот же порядок, и поскольку U_k "зацепляется" через q_s , пьезоэффект и электрострикцию с D_s , отбрасывание этих членов не имеет основания. Более того, как это будет видно из дальнейшего, в принципе может быть "сконструирован" не критический переход, тесно связанный с тепловым расширением. Отчасти этим обстоятельством определяется использование нами свободной энергии $F(T, D, q, U)$, а не термодинамического потенциала -упругой функции Гиббса $\Phi(T, D, q, \delta_k)$, к которой при необходимости несложно перейти. Все коэффициенты в (26) очень слабые функции температуры ($\alpha^u > 0$, $\beta^u < 0$, $\gamma^u > 0$, $\alpha^u > 0$) значки "u" указывают на то, что соответствующие коэффициенты определены для закрепленного кристалла. Из уравнений состояния (24) получим решения в форме

$$\begin{aligned} \text{а) } D_2 &= \varepsilon_p^{\delta} E_y + d_{25} \delta_5 + m_2' q_1^2 + m_2'' q_1^4, \\ \text{б) } U_5 &= \frac{1}{4\pi} d_{25} E_y + s_{55} \delta_5 + n_5' q_1^2 + n_5'' q_1^4, \\ \text{в) } U_k &= U_k^2 + Q_{2k} E_y^2 + n_k' q_1^2 + n_k'' q_1^4. \end{aligned} \quad (27)$$

Исключая из этих уравнений D_2 , U_5 и U_k и, подставляя в (24а) ($q_1 = q_2 = q$), получим уравнение относительно q :

$$\alpha_1 \delta_1 + \beta_1 \delta_1 q^2 + \gamma_1 \delta_1 q^4 = 0, \quad (28)$$

интегрирование которого по d (q^2) позволяет вычислить $\Phi(T, q, \delta, D)$.

В (27) и (28) значки "б" обозначают константы свободного кристалла. Все коэффициенты (27) и (28) являются весьма громоздкими функциями коэффициентов разложения (26) и величин, определяющих продольные компоненты деформаций $U_K^z(T)$, обусловленных тепловым расширением кристалла в парафазе. Например,

$$m_2' = \frac{-(\tau_2 + \xi_K U_K^z) C_{55} - (\delta_5 + \omega_{5K} U_K^z) h_{25}}{2(\alpha^4 - g_{2K} U_K^z) C_{55} - h_{25}^2}, \quad (29)$$

$$h_5' = \frac{2(\alpha^4 - g_{2K} U_K^z)(\delta_5 + \omega_{5K} U_K^z) - h_{25}(\tau_2 + \xi_K U_K^z)}{2C_{55}(\alpha^4 - \frac{h_{25}^2}{2C_{55}} - g_{2K} U_K^z)},$$

$$\alpha_0^b = \alpha^u + \delta_K U_K^z + \omega_{KK'} U_K^z U_{K'}^z,$$

$$\beta_0^b = \beta^u + \tau m_2' + \delta_K n_K' + \delta_5 n_3' + l_K U_K^z + m_2' \xi_K U_K^z + 2\omega_{KK'}(n_K' U_K^z + n_5' \omega_{5K} U_K^z). \quad (30)$$

Приводить все коэффициенты (27) в явном виде ввиду их громоздкости и обилия неизвестных констант не имеет смысла. Важно, что все они допускают представления в виде суммы некоторой постоянной и малой, зависящей от температуры добавки, например,

$$\alpha_0^u + \Delta \alpha(T). \quad (31)$$

Выше температуры Дебая Θ_D эта добавка может быть представлена в виде линейной функции температуры $\Delta \alpha_{TK}'(T - T_K)$. В области низких температур $T < \Theta_D$, $\Delta \alpha(T) \sim T^4$. Действительно, для получения подобной зависимости достаточно представить в явном виде зависимость от температуры продольных деформаций $U_K^z(T)$, обусловленных тепловым расширением (без учёта изменения размеров кристалла в связи с пьезоэффектом и электрострикцией) согласно формуле (24в). Эти величины определяются из системы уравнений:

$$\begin{aligned}
 & -\tau_k + c_{kk'} U_k^2 = 0, \\
 U_{k2} & = \frac{\tau_{k'} A_{kk'}}{\Delta_{c_{kk'}}}, \quad k=1,2,3
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

где $\Delta_{c_{kk'}}$ - главный определитель, $A_{kk'}$ - соответствующее алгебраическое дополнение. Вид $\tau_k(T)$ при $T > \Theta_2$ и $T < \Theta_2$ хорошо известен из общей теории кристаллов (см. /12/ или /13/). Линейной зависимости $\tau_k'(T)$ оказывается достаточно, чтобы соответствующим численным подбором коэффициентов (27) получить требуемый порядок изменения $D_3(T)$ и $\epsilon_2^6(T)$ и тем самым дать качественное феноменологическое объяснение особенностей перехода в ARS (рис. 2а и 3). В действительности, в соответствии с общей теорией /12/, более корректным является предположение о наличии аналогичных зависимостей и у других коэффициентов (27), во всяком случае для α^u . Однако это не меняет существа дела, т.к. в конечном итоге все эти зависимости обусловлены одной причиной - слабым ангармонизмом колебаний решетки.

Возвращаясь к уравнениям (27) и (28), имеем

$$D_3 = m_1' q_3 + m_2'' q_3^4, \quad E_y = \epsilon_5 = 0,
 \tag{33}$$

$$q_3^2 = -\beta_0^6 + \sqrt{(\beta_0^6)^2 - 4\alpha_0^6 \gamma_0^6}.
 \tag{34}$$

Отсюда ясно, что слабую зависимость $D_3(T)$ (рис.3) в непосредственной близости и вдали от перехода можно объяснить, предполагая примерно такую же по порядку величины зависимость $q_3^2(T)$ и $m(T)$, т.е. порядка эффектов теплового расширения кристаллов.

Аналогичная ситуация имеет место в отношении диэлектрической проницаемости $\epsilon_2^6(T)$. Если пренебречь в (27б) членами четвертого порядка относительно q , то для $\epsilon_2^6(T)$ получим:

$$\varepsilon_{\delta}^{\sigma}(T) = \varepsilon_{\rho\delta}^{\sigma}(T) + \frac{(m_2')^2}{4\pi/\sqrt{(\rho_{\sigma}^{\sigma})^2 - 4\alpha_{\sigma}^{\sigma}\gamma_{\sigma}^{\sigma}}} \quad (35)$$

и, следовательно, характер температурной зависимости выше и ниже точки ФП определяется в конечном итоге теми же факторами, что и для $D_{\delta}(T)$. Следует однако подчеркнуть, что пренебрежение членами порядка q^4 в (27) некорректно, т.к. именно это приводит к противоречию с данными эксперимента (см. рис.3б), согласно которому $\varepsilon_{\rho\delta}^{\sigma} < \varepsilon_{\rho\delta}^{\sigma}$. При учёте членов q^4 формула (35) становится весьма громоздкой, однако указанное противоречие снимается и в то же время характер $\varepsilon_{\delta}^{\sigma}(T)$ остаётся без изменения.

Формулы, определяющие условие перехода и значение величины $q_{\delta}^2(T)$, имеют такой же вид, как и формулы (17)+(20). Соответственно этому имеют место также специфические особенности, о которых говорилось при рассмотрении не критических переходов между точечными группами без изменения трансляционной симметрии. Это не относится, конечно, к величине $\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_f}$ в области ФП, а также величинами диэлектрической нелинейности, которая в случае несобственных ФП в связи с отсутствием в разложении членов D высокого порядка, и особенно при малых ε_f , должна обнаруживаться в сравнительно высоких полях. Однако, при относительно больших значениях пьезомодуля (в данном случае α_{25}), напротив, эта ситуация способствует изменению состояния кристалла и, следовательно, относительно малые величины δ_{δ} способны изменить условие перехода и перенести кристалл в параэлектрическую фазу.

В отличие от несобственного перехода в ARS в настоящее время нет прямых доказательств реализации рассмотренных в первом разделе не критических сегнетоэлектрических ФП между точечными группами симметрии. Согласно представлениям, высказанным в ряде работ /14,15/, переходы в дикадмийаммонийсульфате и сульфате аммония, которые были рассмотрены нами в качестве возможных примеров таких переходов, также являются несобственными. Вместе с тем нам представляется,

что если нет прямых, скажем рентгенографических, доказательств об изменении трансляционной симметрии, нет также достаточных причин для квалификации ФП как несобственного только на том основании, что температурные характеристики явно не укладываются в рамки той привычной картины, которая имеет место у сегнетоэлектрических ФП, близких к критической точке. Проведенное здесь рассмотрение не исключает в качестве возможной причины ряда специфических особенностей реализации некритического ФП между точечными группами "типа 2", т. е. при наличии достаточно заметной температурной зависимости коэффициентов $\alpha(T) > 0$, $\beta(T) < 0$ и $\gamma(T) > 0$ в разложении (15). Следует также иметь в виду, что размытие ФП может в значительной степени "сгладить" разницу между ФП близким и далёким от критической точки. Что касается перехода в ARS, то с нашей точки зрения не возникает сомнения в принадлежности его к несобственным некритическим ФП.

Не затрагивая здесь вопроса о микроскопической природе ФП подобного типа (это несомненно является темой самостоятельной статьи), необходимо однако отметить, что они никоим образом не связаны с неустойчивостью мягкой моды, т.к. это эквивалентно потере термодинамической устойчивости. Более того, в случае ARS, очевидно, вообще существование мягкой моды вызывает большие сомнения, т.к. трудно при этих условиях объяснить столь малые значения ϵ_0 в пара- и сегнетофазах. С этой точки зрения не исключено, что механизм, ответственный за переход, связан, прежде всего, с изменением симметрии электронных функций кристалла в отличие от модели порядок-беспорядок, предложенной для сегнетовой соли Мицци /13/, при использовании которой для объяснения столь слабых температурных зависимостей, наблюдаемых у ARS, возникают существенные трудности.

ЛИТЕРАТУРА

- I. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., "Наука", 1964. 567 с.
2. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965. 555 с.
3. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Отв. ред. Смоленский Г.А. Л., "Наука", 1971. 476 с.
4. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972. 227 с.
- Б. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971. 227 с.
6. Леванюк А.П., Санников Д.Г. Несобственные сегнетоэлектрики. - УФН, 1974, т. II2, с. 561.
7. Гинзбург В.Л. Термодинамическая теория сегнетоэлектричества. - УФН, 1949, т. 38, с. 490.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1957. 532 с.
9. Takagi Y., Makita Y. Ferroelectricity of NaNH_4 -tartrate. "J. Phys. Soc. Japan", 1958, v. 13, p. 272.
10. Sawada A., Takagi Y. Superstructure in the Ferroelectric Phase of Ammonium Rochelle Salt. - "J. Phys. Soc. Japan", 1971, v. 31, p. 952.
- II. Sawada A., Takagi Y. Mechanism of Ferroelectric Phase Transition in Ammonium Rochelle Salt. - "J. Phys. Soc. Japan", 1972, v. 33, N 4.
12. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958. 488. с.
13. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., "Наука", 1973. 327 с.
14. Kobayashi J. Phenomenological theories of improper ferroelectrics crystals. - "Solid State Phys.", 1974, v. 9, p. 419.
15. Kobayashi J. Phase transformation in improper ferroelectrics. - "J. Crystallogr. Soc. Japan", 1972, v. 14, N 6.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Г.Стенли^{ж)}

СОСУЩЕСТВОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА И СВЕРХПРОВОДИМОСТИ^{жж)}

Проблема сосуществования сегнетоэлектрических и сверхпроводящих свойств в одной системе является типичной задачей термодинамики изучения сложных систем, включающих в себя не один, а несколько параметров упорядочения. Наиболее типичными примерами подобных систем являются кристаллы, обладающие одновременно как сегнетоэлектрическими, так и ферромагнитными свойствами — сегнетоферромагнетики или кристаллы, имеющие как сегнетоэлектрические (антисегнетоэлектрические), так и антисегнетоэлектрические (антиферромагнитные), а также целый ряд других систем. В нашем случае анализируемая система включает две подсистемы, где одна — характеризует сегнетоэлектрические характеристики системы, а другая — сверхпроводящие. В целом, сразу полезно заметить, что по сравнению с обычными кристаллами, системы, включающие в себя сегнетоэлектрическую подсистему, характеризуются аномальным поведением основных физических характеристик в области фазового перехода (ФП) данной подсистемы. Одновременно присутствие параллельно с сегнетоэлектрической подсистемой какой-либо другой подсистемы (например, полупроводниковой, ферромагнитной и др.) естественно влияет на поведение основных закономерностей как количественно, так и качественно, что естественно может быть использовано в различных приложениях, но также имеет и глубокий, самостоятельный теоретический интерес.

^{ж)} Кафедра физики Массачусетского технологического института (Кембридж, Массачусетс, США).

^{жж)} Доклад, прочитанный в Пуэрто-Рико на Международной конференции по сегнетоэлектричеству и сверхпроводимости.

Как это типично в термодинамике, в данном случае при изучении системы с двумя параметрами упорядочения можно использовать "классические" представления и описать основные характеристики системы на основе "по новой теории" в обобщенной форме Ландау-Гинзбурга-Девоншира (Л-Г-Д). Основные положения данной теории были разработаны в литературе сравнительно давно. Авторами данной работы были использованы эти положения для описания более сложных систем, а полученные результаты являются принципиально новыми. Основными вопросами изучения были:

1. Общий анализ системы с двумя параметрами упорядочения с учетом анизотропии каждой из подсистем. Получение уравнений по определению поведения параметров упорядочения в каждой из фаз, а также условий термодинамического равновесия.

2. Анализ влияния взаимодействия между подсистемами на условия термодинамического равновесия каждой из фаз и фазовые переходы.

3. Общий анализ поведения основных физических характеристик системы в области сосуществования обоих упорядоченных подсистем и их представление в приведенной (безразмерной) форме.

4. Наконец, общий анализ формы термодинамического потенциала в конкретном случае сосуществования сегнетоэлектрической и сверхпроводящей подсистем при наличии постоянного внешнего магнитного поля и влияние этого поля на поведение параметров упорядочения.

Согласно общим основам термодинамики наиболее важным и принципиальным вопросом при изучении основных закономерностей в поведении системы с двумя параметрами упорядочения является проблема построения термодинамического потенциала. Постольку, поскольку предполагается использование теории Л-Г-Д, представляется полезным дать краткий обзор применения данной теории к различным физическим системам: сегнетоэлектрикам и антисегнетоэлектрикам, сегнетоэлектрикам-полупроводникам и сегнетоэлектрикам-ферромагнетикам, различным твердым растворам и, наконец, кристаллам, обла-

дающим одновременно сегнетоэлектрическими и сверхпроводящими свойствами. Как известно, основными предположениями данной теории являются:

1. Представление термодинамического потенциала всей системы в виде интеграла от плотности термодинамического потенциала в предположении, что данная плотность является постоянной величиной, не зависящей от пространственных координат, т.е.

$$\varphi(P) = \int \Phi(P, r) d\tau = V\varphi(P), \quad (1)$$

где V - объём системы, а $\Phi(P, r)$ - плотность термодинамического потенциала.

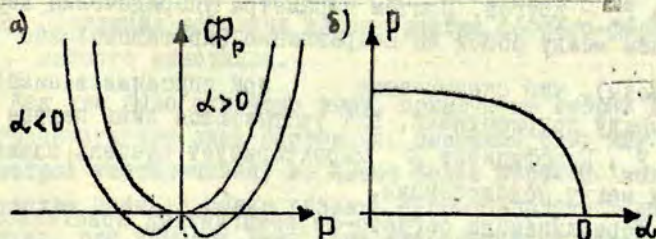
2. Параметр упорядочения имеет кубическую ($P_x \rightarrow P_y \rightarrow P_z$) и ротационную симметрию ($P \rightarrow -P$).

3. Плотность термодинамического потенциала является аналитической функцией в окрестности точки такого значения параметра упорядочения.

Первым и наиболее простым применением данной теории явилось качественное описание поведения таких физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов в окрестности точки ФП второго рода. Термодинамический потенциал системы в этом случае был выбран в виде

$$\varphi_p = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4, \quad (2)$$

где α и β - коэффициенты термодинамического разложения, а P - параметр упорядочения (поляризация).



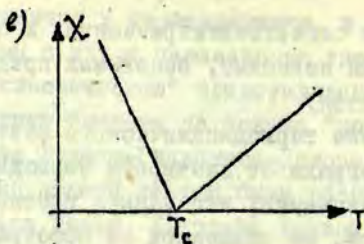


Рис.1. Поведение основных характеристик сегнетоэлектрического кристалла в окрестности точки ФП второго рода (а - термодинамического потенциала, б - поляризации, в - диэлектрической восприимчивости).

Как уже было отмечено выше, этот наиболее простой вариант теории Л-Г-Д не претендует на количественное описание эффекта, а также на описание процесса в окрестности точки ФП первого рода. Улучшение решения этих вопросов было сделано по пути более высоких степеней в разложении термодинамического потенциала, а также неоднородности параметра упорядочения в пространстве, т.е. члена, пропорционального градиенту поляризации. Подобная же идея положена в основу описания антисегнетоэлектрических кристаллов в окрестности точки ФП Киттелем. Фактически это приложение данной теории к системам с несколькими параметрами упорядочения

$$\varphi_A = \varphi_0 + \alpha (P_+^2 + P_-^2) + \frac{1}{2} \beta (P_+^4 + P_-^4) + D P_+ P_- , \quad (3)$$

где P_+ - описывает величину поляризации одной подрешетки, а P_- - другой. Причём параметры упорядочения жёстко связаны между собой по направлению (противоположно направлены), что сказывается при описании взаимодействия между подрешётками, где учитываются лишь первые степени P_+ и P_- . Коэффициент D характеризует степень взаимодействия между подсистемами.

Термодинамика сегнето-ферромагнитных кристаллов может быть построена на основе теории Л-Г-Д. Такая теория

была предложена Г.А.Смоленским

$$\varphi_{PM} = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} P^4 + A_1 M^2 + \frac{1}{2} B M^4 + D P^2 M^2. \quad (4)$$

Полезно провести сравнение общего вида термодинамического потенциала (3) и (4). Принципиальное отличие заключается в форме описания взаимодействия между подсистемами. В последнем случае не принципиально направление параметров упорядочения, так как важно лишь абсолютное значение. В целом же термодинамический потенциал (4) позволяет описать взаимодействие и взаимовлияние каждой из подсистем и их основных характеристик.

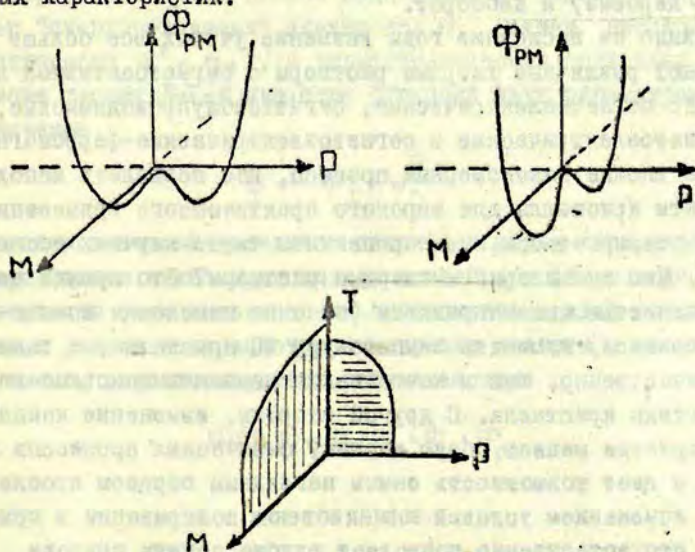


Рис.2. Поведение основных характеристик сегнето-ферромагнитного кристалла.

Как уже было отмечено выше, применение теории Л-Г-Д не ограничивается лишь системами, имеющими один или более параметров упорядочения, но имеют более широкий выход. В качестве примера можно назвать сегнето-полупроводниковый кристалл, где имеется лишь одна упорядоченная подсистема - сегнетоэлектрическая. Влияние же полупроводниковой подсистемы на основные характеристики кристалла может быть

описано дополнительным членом в термодинамическом потенциале

$$\Phi_{гс} = \Phi_p + n \Delta E_g \quad \Delta E_g \sim \alpha P^2, \quad (5)$$

где Φ_p - термодинамический потенциал сегнетоэлектрической подсистемы (2), n - плотность квазиравновесных электронов, ΔE_g - ширина запрещенной зоны, α - коэффициент электрон-фононной связи. Подобное описание сегнетополупроводниковых кристаллов было впервые предложено В.М.Фридкиным и позволяет описать влияние сегнетоэлектрической подсистемы (особенно в области ФП) на полупроводниковые характеристики (эффект Керна - Харбеке) и наоборот.

Однако за последние годы внимание ученых все больше привлекают различные твердые растворы с сегнетоактивной подсистемой: сегнетоэлектрические, сегнетополупроводниковые, антисегнетоэлектрические и сегнетоэлектрические-ферромагнитные. Это вполне закономерный процесс, ибо позволяет использовать эти кристаллы для широкого практического применения, а также открывает большие перспективы чисто научных исследований. Чем же интересны твердые растворы? Это прежде всего возможностью целенаправленно (за счет изменения концентрации примеси) изменять температуру ФП кристалла, а также как количественно, так и качественно изменять основные характеристики кристалла. С другой стороны, изменение концентрации примеси меняет общую картину физических процессов в системе и дает возможность самым наглядным образом проследить за изменением условий возникновения поляризации в кристалле, что естественно позволяет глубже понять природу сегнетоэлектричества в целом. В отличие от обычных кристаллов, твердые растворы характеризуются новой, дополнительной степенью свободы - концентрацией примеси, что необходимо учесть при разработке теории твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Такая теория была предложена В.Э.Юркевичем и Б.Н.Роловым на основе упомянутой теории Л-Г-Д в предположении, что коэффициенты термодинамического разложения являются не постоянными коэффициентами, а зависят от концентрации примеси

$$\varphi_P \rightarrow \varphi_P(x), \varphi_{FS} \rightarrow \varphi_{FS}(x), \varphi_A \rightarrow \varphi_A(x), \varphi_{PM} \rightarrow \varphi_{PM}(x) \quad (6)$$

Теория позволила найти функциональную зависимость каждой отдельной характеристики кристалла от концентрации примеси.

Таким образом, исследование проблемы сосуществования одновременно в системе сегнетоэлектрической подсистемы и системы, характеризуемой сверхпроводниковыми свойствами действительно является типичной термодинамической задачей анализа системы с двумя параметрами упорядочения, где параметр упорядочения второй подсистемы ψ связан с плотностью "сверхпроводящих" электронов n_s путем простого соотношения $\psi^2 = n_s$, а термодинамический потенциал на основе теории Л-Г-Д является функцией двух параметров упорядочения

$$\varphi \rightarrow \varphi(P, \psi) \quad (7)$$

Термодинамический потенциал системы с двумя параметрами упорядочения можно представить в наиболее общем виде как суперпозицию термодинамических потенциалов каждой из подсистем с учетом возможности анизотропии системы и некоторого члена, характеризующего взаимодействие

$$\varphi(P, \psi) = \varphi_0 + \varphi_P + \varphi_\psi + \varphi_{P\psi} \quad (8)$$

$$\varphi_0 = A_1 J^2 + \frac{B}{2} J^4 + B_1 (J_x^2 J_y^2 + \text{з.ч.}) + \frac{C}{3} J^6 + C_1 [J_x^2 J_y^2 (J_x^2 + J_y^2) + \text{з.ч.}] + (9)$$

$$+ C_2 J_x^2 J_y^2 J_z^2, \quad J = P \text{ или } \psi$$

В важном случае отсутствия взаимодействия между подсистемами мы получили бы обычное приближение независимых между собой систем. Важно отметить, что при описании каждой из подсистем крайне необходимо учитывать шестую степень разложения по параметру упорядочения, так как в противном случае:

было бы невозможно описание физических характеристик кристалла в окрестности точки ФП,

для некоторых фаз условия устойчивости были бы противоречивы.

Так что необходимо описать поведение системы наиболее полно, в термодинамическом потенциале (9) должны быть приняты во внимание все возможные комбинации проекций параметров упорядочения. При этом взаимодействие между подсистемами

$$\Phi_{\rho\psi} = D\rho^2\psi^2 + D_1 [\rho_x^2(\psi_y^2 + \psi_z^2) + \text{зум.}], \quad (10)$$

где достаточно ограничиться четвертой степенью по параметру упорядочения, ибо учет более высоких степеней не дает качественно новых результатов.

$$J_x = J_y = J_z = 0$$

$$J_x \neq 0 \quad J_y = J_z = 0$$



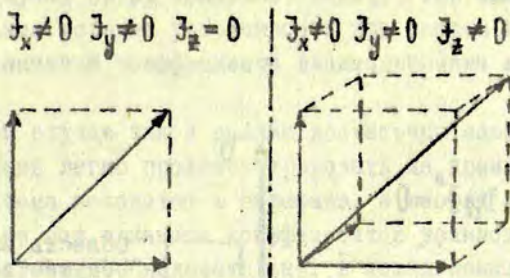
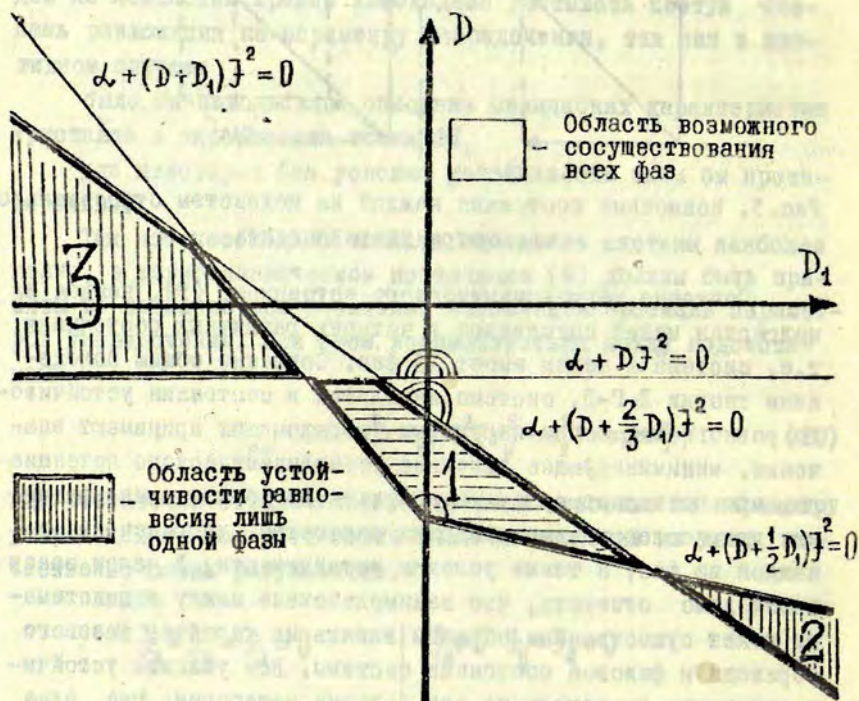


Рис.3. Возможные состояния каждой из подсистем относительно параметра упорядочения.

Согласно термодинамического потенциала (9), каждая из подсистем может находиться в четырех различных состояниях, т.е. система в целом имеет 16 фаз. Согласно общим положениям теории Л-Г-Д, система находится в состоянии устойчивого равновесия, когда параметры упорядочения принимают значение, минимизирующее значение термодинамического потенциала, что позволяет сразу же получить алгебраические уравнения для исследования поведения параметров упорядочения в каждой из фаз, а также условия устойчивости. В целом сразу необходимо отметить, что взаимодействие между подсистемами может существенным образом влиять на характер фазового перехода и фазовое состояние системы. Все условия устойчивости можно разделить на две большие категории, где одна содержит коэффициенты взаимодействия между подсистемами, а другая не содержит. Это говорит о том, что путем изменения величины коэффициента взаимодействия между подсистемами можно изменить состояние кристалла и сам фазовый переход. Действительно, представим на время, что такое взаимодействие отсутствует, тогда условия устойчивости ответили бы на вопрос о фазовом состоянии системы. Однако возможен тот редкий вариант, когда сразу выполняются условия устойчивости для нескольких фаз - состояние системы в этом случае будет определять то, в какой фазе термодинамический потенциал будет минимальным. Присутствие же взаимодействия в



Область устойчивости равновесия лишь одной фазы

Область возможного сосуществования всех фаз

1. $\Delta - J_x \neq 0 \quad J_y \neq 0 \quad J_z = 0$

2. $\Delta - J_x \neq 0 \quad J_y \neq 0 \quad J_z \neq 0$

3. $\Delta - J_x \neq 0 \quad J_y = 0 \quad J_z = 0$

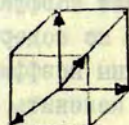


Рис.4. Графическая иллюстрация областей устойчивости для каждой из 3-х возможных упорядоченных фаз одной подсистемы, когда вторая подсистема находится в парафазе.

последнем случае сразу облегчает задачу, так как появляются дополнительные условия устойчивости для каждой из фаз, связанные с величиной коэффициента взаимодействия между подсистемами.

В общем случае такой анализ достаточно сложен, но общую идею очень легко продемонстрировать на примере, когда одна подсистема находится в парафазе, а вторая меняет фазовое состояние под влиянием коэффициентов взаимодействия между подсистемами. Следовательно, в комплексных системах, когда имеется более одного параметра упорядочения, не только температура или давление могут влиять на фазовое состояние системы, но также и величина взаимодействия между подсистемами.

В общем случае, согласно термодинамического потенциала нет никаких ограничений на характер фазовых переходов в каждой отдельной подсистеме, т.е. могут быть четыре различных варианта.

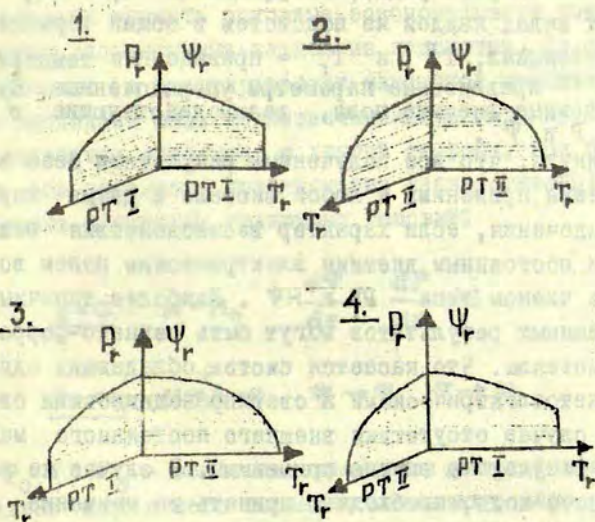


Рис.5. Возможный характер ФП в каждой из подсистем.

Это прежде всего случаи, когда ФП в обеих подсистемах одинаковы и являются ФП первого или второго рода, а также, когда ФП в подсистемах различны. Общий анализ поведения основных физических характеристик системы в области сосуществования обоих упорядоченных подсистем можно привести в общем виде не зависимо от конкретности кристалла через приведенные (безразмерные) параметры. Ограничиваясь изотропным случаем, термодинамический потенциал системы с двумя параметрами упорядочения можно представить в новых переменных в виде

$$\Phi = \Phi_0 \pm K_1 \left[(T_T^P \pm \frac{1}{2} P_T^2 + \frac{1}{3} P_T^4) P_T^2 - 2 E_T P_T \right] \pm K_2 \left[(T_T^\Psi \pm \frac{1}{2} \Psi_T^2 + \frac{1}{3} \Psi_T^4) \Psi_T^2 - 2 H_T \Psi_T \right] \pm D_T P_T^2 \Psi_T^2, \quad (II)$$


где плюс или минус выбирается в зависимости от характера ФП (первого или второго рода), коэффициенты K_1 и K_2 - характеризуют вклад каждой из подсистем в общий термодинамический потенциал, T_T^P и T_T^Ψ - приведенные температуры, P_T и Ψ_T - приведенные параметры упорядоченные, E_T и H_T - приведенные внешние поля, взаимодействующие с подсистемами P и Ψ .

Важно подчеркнуть, что все полученные результаты безо всякого ограничения применимы к любой системе с двумя параметрами упорядочения, если характер взаимодействия между подсистемой и постоянным внешним электрическим полем возможно описать членом типа $-PE$ и $N\Psi$. Наиболее типичным приложением данных результатов могут быть сегнето-ферромагнитные кристаллы. Что касается систем, обладающих одновременно сегнетоэлектрическими и сверхпроводниковыми свойствами, то в случае отсутствия внешнего постоянного магнитного поля результаты вполне применимы. В случае же наличия магнитного поля, необходимо принять во внимание своеобразный характер воздействия поля на сверхпроводящую подсистему.

Термодинамический потенциал в последнем случае может быть представлен в виде

$$\Phi = \Phi_{P\Psi} + \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m} \left| -i\hbar \text{grad} \Psi - \frac{e}{c} \hat{A} \Psi \right|^2 - \delta^2 \left| \text{grad} P \right|^2, \quad (I2)$$

где первое слагаемое описывает обычный термодинамический потенциал с двумя параметрами упорядочения, второе - вклад постоянного внешнего магнитного поля, а два последних - распределение в пространстве параметров упорядочения обеих подсистем. Величина A - характеризует векторный потенциал поля. После минимизации (12) получаем систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d^2 A}{dz^2} &= \frac{4\pi e^2}{mc^2} \Psi^2 A \\ \frac{d^2 \Psi}{dz^2} &= \frac{2m}{\hbar^2} \left[\left(A_1 + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \right) \Psi + B\Psi^3 + C\Psi^2 D\Psi^2 \right] \\ \frac{d^2 P}{dz^2} &= \frac{1}{\delta^2} \left[\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 + D\Psi^2 P \right], \end{aligned} \quad (13)$$


позволяющих описать основные закономерности поведения параметров упорядочения каждой из подсистем. Из физических соображений (в сверхпроводник магнитное внешнее постоянное поле проникает лишь на незначительную глубину, так как оно выталкивается системой; с другой стороны, как было показано выше, оба параметра упорядочения взаимосвязаны) можно потребовать следующих граничных условий:

$$\begin{aligned} \underline{z=0} \quad H &= H_0 \quad \frac{d\Psi}{dz} = \frac{dP}{dz} = 0 \\ \underline{z=\infty} \quad H &= A=0 \quad \Psi \rightarrow \Psi_0, \quad P \rightarrow P_0, \end{aligned} \quad (14)$$

где P_0 и Ψ_0 - величины параметров упорядочения при отсутствии постоянного внешнего магнитного поля. Решение этих уравнений условно может быть представлено рис. 6.

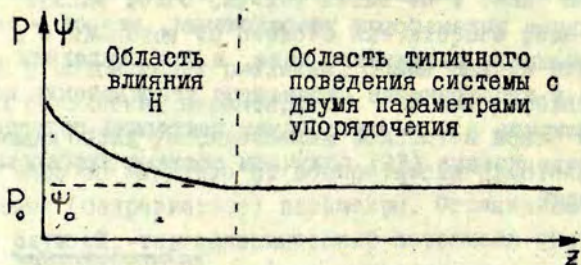


Рис.6. Графическая иллюстрация решения системы (13).

Т.е. достаточно далеко от поверхности кристалла имеет место обычное поведение системы с двумя параметрами упорядочения.

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{H^2}{2\epsilon} \cdot \frac{1}{z^2} - i\beta \sin \gamma \left[\frac{2\gamma}{z} - \frac{1}{z^2} \right] \cos \gamma \left[\frac{2\gamma}{z} - \frac{1}{z^2} \right]$$

УДК 530.1

Взаимосвязи критических индексов в сегнетоактивных твердых растворах, Юркевич В.Э., Учен.зап.Латв.гос. ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып.8, с.3-15.

Анализируется влияние концентрации примеси в сегнето-электрических твердых растворах на поведение индексов и их взаимосвязи.

Таблицы - 1, библиогр. - 8 назв.

УДК 530.1

Движение доменных стенок в кристаллах типа $BaTiO_3$, Кузовков В.Н., Юркевич В.Э., Учен.зап.Латв. гос. ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып.8, с. 16-23.

Методами нелинейной термодинамики необратимых процессов рассчитывается скорость движения доменных стенок.

Иллюстр. - 3, библиогр. - 5 назв.

УДК 530.1

Термодинамическая теория дупреломления сегнетоэлектрических кристаллов в области точки фазового перехода, Юркевич В.Э., Марван М., Учен.зап.Латв. гос. ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып. 8, с.24-39.

Предложена термодинамическая теория для анализа основных аналитических соотношений температурной и частотной зависимостей оптических характеристик кристалла в предположении, что в кристалле существуют ионная и электронная подсистемы.

Библиогр. - 13 назв.

Релаксация полярных областей в сегнетоэлектриках группы триглицинсульфата, Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып. 8, с.40-50.

Основное кинетическое уравнение используется для исследования вклада в диэлектрическую проницаемость, связанного с релаксацией полярных областей. Результаты расчетов сравниваются с экспериментом.

Иллюстр. - 4, библиогр. - 7 назв.

УДК 530.1

Термодинамический потенциал и условия устойчивости фаз двухкомпонентных систем, Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г., Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып. 8, с. 51-81.

Проведен анализ условий устойчивости для каждой фазы в случае учета в термодинамическом потенциале анизотропии системы, а также приведены приближенные решения для параметров упорядочения в каждой фазе.

Библиогр. - 2 назв.

УДК 530.1

Двумерное ветвление уравнения самосогласованного поля статистической теории кристалла около пространственно периодического решения, Ивин В.А., Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып. 8, с. 82-94.

Строятся решения равновесного уравнения приближения самосогласованного поля, отвечающие от пространственно периодического в окрестности температуры фазового перехода. Рассматривается двумерное ветвление, отвечающее полиморфному превращению в кристаллическом состоянии. На их основе изучается смешанное состояние кристалла в окрестности температуры фазового перехода.

Библиогр. - 3 назв.

УДК 530.1

Восьмимерное ветвление равновесного уравнения самоогласованного поля около пространственно периодического решения в статистической теории кристалла, Ивин В.А., Учен.зап.Латв.гос.ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып.8, с.95-104.

Строятся решения равновесного уравнения приближения осмосогласованного поля, отвечающие от пространственно периодического. На их основе изучается состояние кристалла в окрестности температуры фазового перехода.

Библиогр. - 9 назв.

УДК 530.1

Феноменологическая модель сегнетоэлектрического фазового перехода, далекого от критической точки, Пасынков Р.Е., Закс П.Л., Учен.зап.Латв.гос.ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып.8, с.105-126.

На основе разложения свободной энергии по степеням параметра упорядочения разработана модель сегнетоэлектрического фазового перехода, далекого от критической точки.

Иллюстр. - 4, библиогр. - 15 назв.

УДК 530.1

Сосуществование сегнетоэлектричества и сверхпроводимости, Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г., Учен.зап. Латв.гос.ун-та, 1976, том 256. Размытые фазовые переходы, вып. 8, с.127-140.

Проведен общий анализ системы с двумя параметрами упорядочения с учетом анизотропии каждой из подсистем. Получены уравнения поведения параметров упорядочения в каждой из фаз. Исследовано поведение физических характеристик системы в области сосуществования обеих упорядоченных подсистем.

Иллюстр. - 6.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Юркевич В.Э. Взаимосвязи критических индексов в сегнетоактивных твердых растворах	3
2. Кузовков В.Н., Юркевич В.Э. Движение доменных стенок в кристаллах типа BaTiO_3	16
3. Юркевич В.Э., Марван М. Термодинамическая теория дву-преломления сегнетоэлектрических кристаллов в области точки фазового перехода	24
4. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Релаксация полярных областей в сегнетоэлектриках группы триглицинсульфата	40
5. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамический потенциал и условия устойчивости фаз двухкомпонентных систем	51
6. Ивин В.А. Двумерное ветвление уравнения самосогласованного поля статистической теории кристалла около пространственно периодического решения	82
7. Ивин В.А. Восемимерное ветвление равновесного уравнения самосогласованного поля около пространственно периодического решения в статистической теории кристалла..	95
8. Пасынков Р.Б., Закс П.Л. Феноменологическая модель сегнетоэлектрического фазового перехода, далёкого от критической точки	105
9. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Сосуществование сегнетоэлектричества и сверхпроводимости	127

Ученые записки, том 256

АЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск VIII

Редакторы: Б.Ролов, Р.Довгополова
Технический редактор Э.Бормане
Корректор В.Ивин

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1976

Подписано к печати 16.09.1976. ЯТ 04264. Зак.№ 1129.
Бумага №1. Ф/б 60x84/16. Физ.п.л. 9,3. Уч.-и.л. 7,0
Тираж 350 экз. Цена 70 к.

Отпечатано на роталпринте, Рига-50, ул.Вейденбаума,5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки