

азмытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

выпуск 9

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

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск 9

Международный сборник научных трудов

Под общей редакцией Б.Н.Ролова



Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1977

Размытые фазовы, переходы,
вып. 9, 1977

Ввиду расширения сотрудничества между учеными вузов, научных институтов и учреждений, занимающихся исследованием проблемы размытых фазовых переходов в твердых телах, предлагаемый сборник, начиная с девятого выпуска, будет именоваться как Межведомственный сборник научных трудов.

В настоящем выпуске работы, главным образом, посвящены трём направлениям: 1) кинетика процессов в модельных теоретических фазовых переходах; 2) вопросы теоретического анализа возможности сосуществования сегнетоэлектричества и сверхпроводимости; 3) развитие термодинамики сегнетоэлектрических кристаллов мелкого объема.

Сборник предназначен для научных сотрудников, специализирующихся в области твердого тела, особенно физики сегнетоэлектриков, диэлектриков, магнетиков, полупроводников и сверхпроводников, а также может быть использован аспирантами, инженерами и студентами старших курсов этих специальностей.

Табл. - 9, иллюстр. - 10, библиогр. - 62 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
ЛГУ им. П.Стучки от 1 июля 1977 года

© Латвийский государственный университет им. П.Стучки, 1977

Р 204.02 - 086у .212-77
И 812(II)-77

В.Э.Дркевич, Б.Н.Ролов, Г.Стенли

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СИСТЕМ
С ДВУМЯ ПАРАМЕТРАМИ УПОРЯДОЧЕНИЯ С УЧЕТОМ
АНИЗОТРОПИИ

Данная работа является продолжением и развитием /1/ и ставит своей задачей проведение детального анализа условий устойчивости фаз для двухкомпонентной системы с учетом анизотропии.

Согласно /1/, термодинамический потенциал системы с двумя параметрами упорядочения может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \beta_1 (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{1}{3} \gamma P^6 + \\ & + \gamma_1 [P_x^2 P_y^2 (P_x^2 + P_y^2) + P_y^2 P_z^2 (P_y^2 + P_z^2) + P_z^2 P_x^2 (P_z^2 + P_x^2)] + \\ & + \gamma_2 P_x^2 P_y^2 P_z^2 + A \mathfrak{J}^2 + \frac{B}{2} \mathfrak{J}^4 + B_1 (\mathfrak{J}_x^2 \mathfrak{J}_y^2 + \mathfrak{J}_y^2 \mathfrak{J}_z^2 + \mathfrak{J}_z^2 \mathfrak{J}_x^2) + \frac{C}{3} \mathfrak{J}^6 + \\ & + C_1 [\mathfrak{J}_x^2 \mathfrak{J}_y^2 (\mathfrak{J}_x^2 + \mathfrak{J}_y^2) + \mathfrak{J}_y^2 \mathfrak{J}_z^2 (\mathfrak{J}_y^2 + \mathfrak{J}_z^2) + \mathfrak{J}_z^2 \mathfrak{J}_x^2 (\mathfrak{J}_z^2 + \mathfrak{J}_x^2)] + \\ & + C_2 \mathfrak{J}_x^2 \mathfrak{J}_y^2 \mathfrak{J}_z^2 + D P^2 \mathfrak{J}^2 + D_1 [P_x^2 (\mathfrak{J}_y^2 + \mathfrak{J}_z^2) + P_y^2 (\mathfrak{J}_x^2 + \mathfrak{J}_z^2) + P_z^2 (\mathfrak{J}_x^2 + \mathfrak{J}_y^2)], \end{aligned}$$

откуда из условий равновесия в таблице I приведены уравнения по определению поведения параметров упорядочения, а на основе поведения вторых производных получены условия устойчивости каждой из фаз. Кроме того, полученные результаты таблицы I позволяют провести приближенное решение систем для определения параметров упорядочения, а также получить общий вид термодинамического потенциала в состоянии устойчивого равновесия (таблица II).

Введение новых переменных дает возможность провести общий анализ систем с двумя параметрами упорядочения в приведенном виде независимо от конкретности кристалла. Поведение основных физических характеристик подобных систем приведено в таблицах III, IV и V.

Рассмотрим далее влияние взаимодействия между подсистемами на условия равновесия каждой из фаз. Для конкретности проанализируем случай непрерывного изменения параметров упорядочения, т.е. когда в точке фазового перехода P и Z одной фазы соответственно равны P и Z другой фазы. В случае наиболее простой комбинации, когда один из параметров, например, $P=0$, получаем согласно таблицы I следующие условия равновесия системы относительно проекций

$$\alpha + DZ^2 > 0, \quad \alpha + (D + \frac{1}{2}D_1)Z^2 > 0, \quad D_1 > 0 \quad (I)$$

или

$$\alpha + (D + D_1)Z^2 > 0, \quad \alpha + (D + \frac{2}{3}D_1)Z^2 > 0, \quad D_1 < 0,$$

соответственно, когда у параметра упорядочения Z не равны нулю одна, две и три составляющие. Графическая иллюстрация границ фазовых переходов в зависимости от параметров взаимодействия D и D_1 представлена на рис. I.

Сводная таблица условий термодинамического равновесия в каждой фазе и системы уравнений поведения параметров упорядочения для системы с двумя параметрами упорядочения

P_i	Ξ_i	Система уравнений параметров упорядочения
$P_x=0$	$\Xi_x = \Xi_y = \Xi_z = 0$	—
	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y = \Xi_z = 0$	$A + B\Xi^2 + C\Xi^4 = 0$
$P_y=0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0$ $\Xi_z = 0$	$A + (B + \frac{1}{2}B_1)\Xi^2 + (C + \frac{3}{4}C_1)\Xi^4 = 0$
$P_z=0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0$ $\Xi_z \neq 0$	$A + [B + \frac{2}{3}B_1]\Xi^2 + [C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2]\Xi^4 = 0$
$P_x \neq 0$	$\Xi_x = \Xi_y = \Xi_z = 0$	$\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0$
$P_y=0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y = 0$ $\Xi_z = 0$	$\alpha + D\Xi^2 + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0 \quad A + DP^2 + B\Xi^2 + C\Xi^4 = 0$
$P_z=0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0$ $\Xi_z = 0$	$\alpha + D\Xi^2 + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0 \quad A + DP^2 + (B + \frac{1}{2}B_1)\Xi^2 + (C + \frac{3}{4}C_1)\Xi^4 = 0$
	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0$ $\Xi_z \neq 0$	$\alpha + D\Xi^2 + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0 \quad A + DP^2 + (B + \frac{2}{3}B_1)\Xi^2 + (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\Xi^4 = 0$
$P_x \neq 0$	$\Xi_x = \Xi_y = \Xi_z = 0$	$\alpha + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^4 = 0$
$P_y \neq 0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y = 0$ $\Xi_z = 0$	$A + DP^2 + B\Xi^2 + C\Xi^4 = 0 \quad \alpha + D\Xi^2 + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^4 = 0$
$P_z=0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0$ $\Xi_z = 0$	$\alpha + (D + \frac{1}{2}D_1)\Xi^2 + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^4 = 0$ $A + (D + \frac{1}{2}D_1)P^2 + (B + \frac{1}{2}B_1)\Xi^2 + (C + \frac{3}{4}C_1)\Xi^4 = 0$
	$\Xi_x \neq 0$ $\Xi_y \neq 0 \quad \Xi_z \neq 0$	$\alpha + D\Xi^2 + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^4 = 0$ $A + DP^2 + (B + \frac{2}{3}B_1)\Xi^2 + (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\Xi^4 = 0$
$P_x \neq 0$	$\Xi_x = \Xi_y = \Xi_z = 0$	$\alpha + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^4 = 0$
	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y = 0$ $\Xi_z = 0$	$\alpha + D\Xi^2 + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^4 = 0$ $A + DP^2 + B\Xi^2 + C\Xi^4 = 0$
$P_y \neq 0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0$ $\Xi_z = 0$	$\alpha + D\Xi^2 + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^4 = 0$ $A + DP^2 + (B + \frac{1}{2}B_1)\Xi^2 + (C + \frac{3}{4}C_1)\Xi^4 = 0$
$P_z \neq 0$	$\Xi_x \neq 0$ $\Xi_y \neq 0$ $\Xi_z \neq 0$	$\alpha + (D + \frac{2}{3}D_1)\Xi^2 + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^2 + (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^4 = 0$ $A + (D + \frac{2}{3}D_1)P^2 + (B + \frac{2}{3}B_1)\Xi^2 + (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\Xi^4 = 0$

Условия термодинамического равновесия

$A > 0$

$\alpha > 0$

$B + 2C\bar{\varepsilon}^2 > 0$

$B_1 + C_1\bar{\varepsilon}^2 > 0$

$\alpha + D\bar{\varepsilon}^2 > 0$

$B + (2C + C_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad B_1 + \frac{1}{2}(C_2 - C_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad \alpha + (D + \frac{1}{2}D_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0$

$\alpha + (D + D_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0 - [(2B + B_1) + (4C + 3C_1)\bar{\varepsilon}^2][C_1\bar{\varepsilon}^2 + B_1] > 0$

$B + 2(C + \frac{2}{3}C_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad \alpha + (D + \frac{2}{3}D_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0$

$(B_1 + \frac{1}{3}C_2\bar{\varepsilon}^2)\{(B + \frac{1}{2}B_1) + 2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{12}C_2)\bar{\varepsilon}^2\} < 0 \quad (3B + 2B_1) + 6(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\bar{\varepsilon}^2 > 0$

$\beta + 2\gamma P^2 > 0$

$\beta_1 + \gamma_1 P^2 > 0$

$A + DP^2 > 0$

$\beta + 2\gamma P^2 > 0 \quad B + 2C\bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad D_1\bar{\varepsilon}^2 - \beta_1 P^2 + \gamma_1 P^4 > 0$

$D_1 P^2 + B_1\bar{\varepsilon}^2 + C_1\bar{\varepsilon}^4 > 0 \quad (\beta + 2\gamma P^2)(B + 2C\bar{\varepsilon}^2) - D^2 > 0$

$B + (2C + C_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad B_1 + \frac{1}{2}(C_2 - C_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad \beta + 2\gamma P^2 > 0$

$\beta_1 + \gamma_1 P^2 > 0 \quad (B_1 + C_1\bar{\varepsilon}^2)[(2B + B_1) + (3C + 2C_1)\bar{\varepsilon}^2] < 0$

$(B_1 + C_1\bar{\varepsilon}^2)[[(2B + B_1) + (3C + 2C_1)\bar{\varepsilon}^2][\beta + 2\gamma P^2] - 2D^2] < 0$

$[B + (2C + C_1)\bar{\varepsilon}^2][\beta + 2\gamma P^2] - D^2 > 0$

$B + 2(C + \frac{2}{3}C_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad \beta_1 + \gamma_1 P^2 > 0 \quad \beta + 2\gamma P^2 > 0$

$[B + 2(C + \frac{2}{3}C_1)\bar{\varepsilon}^2][\beta + 2\gamma P^2] - D^2 > 0 \quad (3B + 2B_1) + 2(3C + 2C_1 + \frac{1}{3}C_2)\bar{\varepsilon}^2 > 0$

$[B_1 + \frac{1}{3}C_2\bar{\varepsilon}^2][(2B + B_1) + 2(2C + \frac{4}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)\bar{\varepsilon}^2] < 0$

$[B_1 + \frac{1}{3}C_2\bar{\varepsilon}^2][[(2B + B_1) + 2(2C + \frac{4}{3}C_1 + \frac{1}{6}C_2)\bar{\varepsilon}^2][\beta + 2\gamma P^2] - 2D^2] < 0$

$[(3B + 2B_1) + 2(3C + 2C_1 + \frac{1}{3}C_2)\bar{\varepsilon}^2][\beta + 2\gamma P^2] > 0$

$$\begin{aligned} \beta + (2\gamma + \gamma_1)P^2 > 0 & \quad \beta_1 + \frac{1}{2}(\gamma_2 - \gamma_1)P^2 > 0 & \quad A + (D + \frac{1}{2}D_1)P^2 > 0 \\ A + (D + D_1)P^2 > 0 & \quad -[(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1)P^2][\gamma_1 P^2 + \beta_1] > 0 \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} B + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\beta^2 > 0 & \quad (B_1 + \frac{1}{3}c_2\beta^2)[(2B + B_1) + 2(2c + \frac{1}{3}c_1 + \frac{1}{6}c_2)\beta^2] < 0 \\ (3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\beta^2 > 0 & \quad \beta_1 P^2 + \frac{1}{2}(\gamma_2 - \gamma_1)P^4 > 0 & \quad \beta + (2\gamma + \gamma_1)P^2 > 0 \\ (\beta_1 + \gamma_1 P^2)[(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{3}{2}\gamma_1)P^2] < 0 \\ (\beta_1 + \gamma_1 P^2)[[B + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\beta^2]\{(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1)P^2\} - 2D^2] < 0 \end{aligned}$$

$$[(3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\bar{\varepsilon}^2][\beta + (2c + c_1)\bar{\varepsilon}^2] - 3D^2 > 0$$

$$(A_1 + \gamma_1 P^2)(B_1 + \frac{1}{3}c_2 \bar{\varepsilon}^2) \{ [(2B + B_1) + 2(2c + \frac{1}{3}c_1 + \frac{1}{6}c_2)\bar{\varepsilon}^2][(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1)P^2] - 4D^2 \} > 0$$

$$(\beta_1 + \gamma_1 P^2) \{ [(3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\bar{\varepsilon}^2][(2\beta + \beta_1) + (4\gamma + 3\gamma_1)P^2] - 6D^2 \} < 0$$

$$\beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 > 0 \quad A + (D + \frac{2}{3}D_1)P^2 > 0$$

$$(\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2)[(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] < 0$$

$$(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2 > 0$$

$$\beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1) > 0 \quad B_1 + c_1 \bar{\varepsilon}^2 > 0 \quad B + 2c\bar{\varepsilon}^2 > 0$$

$$[\beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2][B + 2c\bar{\varepsilon}^2] - D^2 > 0 \quad (3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2 > 0$$

$$(\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2)[(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] < 0$$

$$(\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2)[[(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2][B + 2c\bar{\varepsilon}^2] - 2D^2] < 0$$

$$[(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2][B + 2c\bar{\varepsilon}^2] > 0$$

$$\beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 > 0 \quad (\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2)[(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] < 0$$

$$(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2 > 0 \quad B_1 \bar{\varepsilon}^2 + \frac{1}{2}(c_2 - c_1)\bar{\varepsilon}^4 > 0 \quad B + (2c + c_1)\bar{\varepsilon}^2 > 0$$

$$(B_1 + c_1 \bar{\varepsilon}^2)[(2B + B_1) + 2(2c + \frac{1}{2}c_1)\bar{\varepsilon}^2] < 0$$

$$(\beta_1 + c_1 \bar{\varepsilon}^2) \{ [\beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2] \{ (2B + B_1) + (4c + 3c_1)\bar{\varepsilon}^2 \} - 2D^2 \} < 0$$

$$\begin{aligned}
 & [(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2][B + (2c + c_1)\alpha^2] - 3D^2 > 0 \\
 & (B_1 + c_1\alpha^2)(\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2) \{ [(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] [(2B + B_1) + (4c + 3c_1)\alpha^2] - 4D^2 \} > 0 \\
 & (B_1 + c_1\alpha^2) \{ [(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2] [(2B + B_1) + (4c + 3c_1)\alpha^2] - 6D^2 \} < 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 > 0 \quad B + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\alpha^2 > 0 \\
 & (\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2) [(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] < 0 \\
 & (B_1 + \frac{1}{3}c_2\alpha^2) [(2B + B_1) + 2(2c + \frac{4}{3}c_1 + \frac{1}{6}c_2)\alpha^2] < 0 \\
 & (3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2 > 0 \quad (3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\alpha^2 > 0 \\
 & [(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2] [(3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\alpha^2] - (3D + 2D_1)^2 > 0 \\
 & (\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2) \{ (\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2) \{ [(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2] \{ B + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\alpha^2 \} - \\
 & - (3D + 2D_1)D \} + D_1 \{ [\beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2] (3D + 2D_1) - [(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2] D \} \} > 0 \\
 & (B_1 + \frac{1}{3}c_2\alpha^2) \{ (B_1 + \frac{1}{3}c_2\alpha^2) \{ [(3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\alpha^2] \{ \beta + 2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1)P^2 \} - (3D + 2D_1)D \} + \\
 & + D_1 \{ [B + 2(c + \frac{2}{3}c_1)\alpha^2] (3D + 2D_1) - [(3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\alpha^2] D \} \} > 0 \\
 & (\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2) [(\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2)(B_1 + \frac{1}{3}c_2\alpha^2) - DD_1] \{ [(3\beta + 2\beta_1) + 2(3\gamma + 2\gamma_1 + \frac{1}{3}\gamma_2)P^2] \cdot \\
 & \cdot [(2B + B_1) + 2(2c + \frac{4}{3}c_1 + \frac{1}{6}c_2)\alpha^2] - (2D + D_1)(3D + 2D_1) \} < 0 \\
 & (B_1 + \frac{1}{3}c_2\alpha^2) [(B_1 + \frac{1}{3}c_2\alpha^2)(\beta_1 + \frac{1}{3}\gamma_2 P^2) - DD_1] \{ [(3B + 2B_1) + 2(3c + 2c_1 + \frac{1}{3}c_2)\alpha^2] \cdot \\
 & \cdot [(2\beta + \beta_1) + 2(2\gamma + \frac{4}{3}\gamma_1 + \frac{1}{6}\gamma_2)P^2] - (2D + D_1)(3D + 2D_1) \} < 0
 \end{aligned}$$

Таблица II

Сводная таблица термодинамического потенциала в состоянии равновесия в каждой отдельной фазе, а также коэффициентов биквадратного уравнения по определению поведения параметров упорядочения для системы с двумя параметрами упорядочения

P_i	Ξ_i	$P_0 + P_2 P^2 + P_4 P^4 = 0$	$\Xi_0 + \Xi_2 \Xi^2 + \Xi_4 \Xi^4 = 0$
	$\Xi_x = \Xi_y = \Xi_z = 0$		
$P_x = 0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y = \Xi_z = 0$	$P_0 = P_2 = P_4 = 0$	$\Xi_0 = A \quad \Xi_2 = B \quad \Xi_4 = C$
$P_y = 0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0 \quad \Xi_z = 0$	$P_0 = P_2 = P_4 = 0$	$\Xi_0 = A \quad \Xi_2 = (B + \frac{1}{2} B_1) \quad \Xi_4 = C + \frac{3}{4} C_1$
$P_z = 0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y \neq 0 \quad \Xi_z \neq 0$	$P_0 = P_2 = P_4 = 0$	$\Xi_0 = A \quad \Xi_2 = B + \frac{2}{3} B_1 \quad \Xi_4 = C + \frac{2}{3} C_1 + \frac{1}{9} C_2$
	$\Xi_x = \Xi_y = \Xi_z = 0$	$\Xi_0 = \Xi_2 = \Xi_4 = 0$	$P_0 = \alpha \quad P_2 = \beta \quad P_4 = \gamma$
$P_x \neq 0$	$\Xi_x \neq 0 \quad \Xi_y = 0 \quad \Xi_z = 0$	$P_0 = AD^2 - \alpha(BD - \alpha C) \quad P_2 = D^3 - \beta(BD - 2\alpha C) \quad P_4 = C(2\alpha\gamma + \beta^2) - B\gamma D$ $\Xi_0 = \alpha D^2 - A(\beta D - A\gamma) \quad \Xi_2 = D^3 - B(\beta D - 2A\gamma) \quad \Xi_4 = \gamma(2AC + B^2) - \beta C D$	
$P_y = 0$	$\Xi_x \neq 0$ $\Xi_y \neq 0$ $\Xi_z = 0$	$P_0 = AD^2 - \alpha[D(B + \frac{1}{2} B_1) - \alpha(C + \frac{3}{4} C_1)]$ $P_2 = [D^3 - \beta\{D(B + \frac{1}{2} B_1) - 2\alpha(C + \frac{3}{4} C_1)\}]$ $P_4 = (C + \frac{3}{4} C_1)(2\alpha\gamma + \beta^2) - (B + \frac{1}{2} B_1) D\gamma$ $\Xi_0 = \alpha D^2 - A(\beta D - A\gamma)$ $\Xi_2 = [D^3 - (B + \frac{1}{2} B_1)(\beta D - 2A\gamma)]$ $\Xi_4 = \gamma[2\alpha(C + \frac{3}{4} C_1) + (B + \frac{1}{2} B_1)^2] - \beta D(C + \frac{3}{4} C_1)$	

$P_2 = 0$	$\bar{z}_y \neq 0$ $\bar{z}_y \neq 0 \quad \bar{z}_z \neq 0$	$P_0 = AD^2 - \alpha [D(B + \frac{2}{3}B_1) - \alpha(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)]$ $\bar{z}_0 = \alpha D^2 - A(\rho D - A\gamma)$ $P_2 = D^3 - \rho [D(B + \frac{2}{3}B_1) - 2\alpha(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)]$ $\bar{z}_2 = D^3 - (B + \frac{2}{3}B_1)(\rho D - 2A\gamma)$ $P_4 = (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)(2\alpha\gamma + \rho^2) - (B + \frac{2}{3}B_1)D\gamma$ $\bar{z}_4 = \gamma \{ 2A(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2) + (B + \frac{2}{3}B_1)^2 \} -$ $- \beta D(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{D_2}{\beta})$
$P_x \neq 0$	$\bar{z}_x = \bar{z}_y = \bar{z}_z = 0$ $\bar{z}_x \neq 0 \quad \bar{z}_y = 0$ $\bar{z}_z = 0$	$\bar{z}_0 = \bar{z}_2 = \bar{z}_4 = 0 \quad P_0 = \alpha \quad P_2 = \beta + \frac{1}{2}\beta_1 \quad P_4 = \gamma + \frac{3}{4}\gamma_1$ $P_0 = AD^2 - \alpha(BD - \alpha C)$ $\bar{z}_0 = \alpha D^2 - A[D(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) - A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $P_2 = D^3 - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)(BD - 2\alpha C)$ $\bar{z}_2 = D^3 - B[D(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) - 2A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $P_4 = C[2\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 - Bb(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $\bar{z}_4 = (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(2AC + B^2) - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)DC$
$P_y \neq 0$	$\bar{z}_x \neq 0 \quad \bar{z}_y \neq 0$ $\bar{z}_z = 0$	$P_0 = A(D + \frac{1}{2}D_1)^2 - \alpha[(B + \frac{1}{2}B_1)(D + \frac{1}{2}D_1) - \alpha(C + \frac{3}{4}C_1)]$ $\bar{z}_0 = \alpha(D + \frac{1}{2}D_1)^2 - A[(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)(D + \frac{1}{2}D_1) - A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $P_2 = (D + \frac{1}{2}D_1)^3 - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)[(B + \frac{1}{2}B_1)(D + \frac{1}{2}D_1) - 2\alpha(C + \frac{3}{4}C_1)]$ $\bar{z}_2 = (D + \frac{1}{2}D_1)^3 - (B + \frac{1}{2}B_1)[(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)(D + \frac{1}{2}D_1) - 2A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $P_4 = (C + \frac{3}{4}C_1)[2\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 - (B + \frac{1}{2}B_1)(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(D + \frac{D_1}{2})]$ $\bar{z}_4 = (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)[2A(C + \frac{3}{4}C_1) + (B + \frac{1}{2}B_1)^2 - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)(C + \frac{3}{4}C_1)(D + \frac{1}{2}D_1)]$
$P_2 = 0$		

$\exists_x \neq 0 \exists_y \neq 0$ $\exists_z \neq 0$	$P_0 = AD^2 - \alpha[(B + \frac{2}{3}B_1)D - \alpha(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)]$ $\exists_0 = \alpha D^2 - A[D(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) - A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $P_2 = D^3 - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)[(B + \frac{2}{3}B_1)D - 2\alpha(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{C_2}{9})]$ $\exists_2 = D^3 - (B + \frac{2}{3}B_1)[D(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) - 2A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $P_4 = (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)[2\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 - (B + \frac{2}{3}B_1)D(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]$ $\exists_4 = (\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)[2A(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{C_2}{9}) + (B + \frac{2}{3}B_1)^2] - (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)D(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{C_2}{9})$
$P_x \neq 0$	$\exists_x = \exists_y = \exists_z = 0$ $P_0 = \alpha \quad P_2 = \beta + \frac{2}{3}\beta_1 \quad P_4 = \gamma + \frac{3}{4}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2$
$\exists_x \neq 0 \exists_y = \exists_z = 0$	$P_0 = AD^2 - \alpha(BD - \alpha C)$ $\exists_0 = \alpha D^2 - A[D(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) - A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2)]$ $P_2 = D^3 - (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)(BD - 2\alpha C)$ $\exists_2 = D^3 - B[D(\beta + \frac{2}{3}\beta_1) - 2A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2)]$ $P_4 = C[2\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2) + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2] - BD(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2)$ $\exists_4 = (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2)(2AC + B^2) - (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)DC$
$P_y \neq 0$	$\exists_x \neq 0$ $P_0 = AD^2 - \alpha[(B + \frac{1}{2}B_1)D - \alpha(C + \frac{3}{4}C_1)]$ $\exists_0 = \alpha D^2 - A[(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)D - A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2)]$ $P_2 = D^3 - (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)[(B + \frac{B_1}{2})D - 2\alpha(C + \frac{3}{4}C_1)]$ $\exists_2 = D^3 - (B + \frac{B_1}{2})[(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)D - 2A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2)]$ $P_4 = (C + \frac{3}{4}C_1)[2\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2) + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2] -$ $-(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)D(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\delta_2)$

$P_x \neq 0$	$\beta_x \neq 0$	$P_0 = A(D + \frac{2}{3}D_1)^2 - \alpha[(B + \frac{2}{3}B_1)(D + \frac{2}{3}D_1) - \alpha(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)],$ $\beta_A = (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)[2A(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2) + (B + \frac{2}{3}B_1)^2] -$ $-(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)(D + \frac{2}{3}D_1)$
	$\beta_y \neq 0$	$P_2 = (D + \frac{2}{3}D_1)^2 - (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)[(B + \frac{2}{3}B_1)(D + \frac{2}{3}D_1) - 2\alpha(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)],$ $\beta_2 = (D + \frac{2}{3}D_1)^2 - (B + \frac{2}{3}B_1)[(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)(D + \frac{2}{3}D_1) - 2A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]$
$P_z \neq 0$	$\beta_z \neq 0$	$P_4 = (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)[2\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2] - (B + \frac{2}{3}B_1)(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 +$ $+ \frac{1}{9}\gamma_2)(D + \frac{2}{3}D_1),$
	$\beta_y \neq 0$	$\beta_0 = \alpha(D + \frac{2}{3}D_1)^2 - A[(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)(D + \frac{2}{3}D_1) - A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]$

Термодинамический потенциал в состоянии равновесия

Φ_0

$$\Phi_0 + A\mathcal{E}^2 + \frac{1}{2} B\mathcal{E}^4 + \frac{1}{3} C\mathcal{E}^6 = \Phi_0 + \frac{\mathcal{E}^2}{2} (A - \frac{1}{3} C\mathcal{E}^4) = \Phi_0 - \mathcal{E}^4 (\frac{B}{2} + \frac{2}{3} C\mathcal{E}^2) = \Phi_0 + \frac{\mathcal{E}^2}{3} (2A + \frac{B}{2} \mathcal{E}^2)$$

$$\begin{aligned} \Phi_0 + A\mathcal{E}^2 + \frac{1}{2} (B + \frac{1}{2} B_1) \mathcal{E}^4 + \frac{1}{3} (C + \frac{3}{4} C_1) \mathcal{E}^6 &= \Phi_0 + \frac{\mathcal{E}^2}{2} [A - \frac{1}{3} (C + \frac{3}{4} C_1) \mathcal{E}^4] = \\ &= \Phi_0 - \mathcal{E}^4 [\frac{B + \frac{1}{2} B_1}{2} + \frac{2}{3} (C + \frac{3}{4} C_1) \mathcal{E}^2] = \Phi_0 + \frac{\mathcal{E}^2}{3} [2A + \frac{1}{2} (B + \frac{1}{2} B_1) \mathcal{E}^2] \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 + \frac{1}{3} \gamma P^6 &= \Phi_0 + \frac{P^2}{2} (\alpha - \frac{1}{3} \gamma P^4) = \\ &= \Phi_0 - P^4 (\frac{1}{2} \beta + \frac{2}{3} \gamma P^2) = \Phi_0 + \frac{P^2}{3} (2\alpha + \frac{1}{2} \beta P^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 + \frac{1}{3} \gamma P^6 + A\mathcal{E}^2 + \frac{1}{2} B\mathcal{E}^4 + \frac{1}{3} C\mathcal{E}^6 + DP^2\mathcal{E}^2 &\approx \\ \approx \Phi_0 + \frac{\alpha}{D} [\frac{B\alpha}{2D} - \frac{\alpha^2 C}{3D^2} - A] + \frac{\beta}{D} [\frac{\alpha B}{D} - \frac{\alpha^2 C}{D^2} - A] P^2 & \\ - [\frac{\beta}{2} + \frac{A\gamma}{D} - \frac{B\beta^2}{2D^2} - \frac{\alpha B\gamma}{D^2} + C \frac{\alpha \beta^2 + \alpha^2 \gamma}{D^3}] P^4 + [\frac{\beta}{D^2} (B\gamma - \frac{\beta^2 + 6\alpha\gamma}{3D} C) - \frac{2}{3} \gamma] P^6 & \\ \approx \Phi_0 + \frac{A}{D} (\frac{A\beta}{2D} - \frac{A^2 \gamma}{3D^2} - \alpha) + \frac{B}{D} [\frac{A\beta}{D} - \frac{A^2 \gamma}{D^2} - \alpha] \mathcal{E}^2 & \\ - [\frac{\beta}{2} + \frac{\alpha C}{D} - \frac{\beta B^2}{2D^2} - \frac{A\beta C}{D^2} + \gamma \frac{AB^2 + A^2 C}{D^3}] \mathcal{E}^4 + [\frac{\beta}{D^2} (\beta C - \frac{B^2 + 6AC}{3D} \gamma) - \frac{2}{3} \gamma] \mathcal{E}^6 & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \varphi_0 + A\beta^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{1}{2}B_1)\beta^4 + \frac{1}{3}(C + \frac{3}{4}C_1)\beta^6 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2}P^4 + \frac{\gamma}{3}P^6 + DP^2\beta^2 \approx \\ & \approx \varphi_0 + \frac{1}{D^3} \left\{ \alpha \left[\alpha(B + \frac{1}{2}B_1) \frac{D}{2} - \frac{\alpha^2}{3}(C + \frac{3}{4}C_1) - AD^2 \right] + \right. \\ & + \beta \left[\alpha(B + \frac{1}{2}B_1)D - AD^2 - \alpha^2(C + \frac{3}{4}C_1) \right] P^2 + \left[\frac{1}{2}(B + \frac{1}{2}B_1)D(\beta^2 + 2\alpha\gamma) - \right. \\ & - (C + \frac{3}{4}C_1)(\alpha\beta^2 + \alpha^2\gamma) - AD^2\gamma - \frac{\beta}{3}D^3 \left. \right] P^4 + \left[\beta \left\{ (B + \frac{1}{2}B_1)\gamma D - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{3}(C + \frac{3}{4}C_1)(\beta^2 + \alpha\gamma) \right\} - \frac{\beta}{3}\gamma D^3 \right] P^6 \left. \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \varphi_0 + A\beta^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{2}{3}B_1)\beta^4 + \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\beta^6 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2}P^4 + \frac{\gamma}{3}P^6 + DP^2\beta^2 \approx \\ & \approx \varphi_0 + \frac{1}{D^3} \left\{ \alpha \left[\alpha(B + \frac{2}{3}B_1) \frac{D}{2} - \frac{\alpha^2}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2) - AD^2 \right] + \right. \\ & + \beta \left[\alpha(B + \frac{2}{3}B_1)D - AD^2 - \alpha^2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2) \right] P^2 + \\ & + \left[\frac{1}{2}(B + \frac{2}{3}B_1)D(\beta^2 + 2\alpha\gamma) - (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)(\alpha\beta^2 + \alpha^2\gamma) - AD^2\gamma - \frac{D^3}{3}\beta \right] P^4 + \\ & + \left[\beta \left\{ (B + \frac{2}{3}B_1)\gamma D - \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)(\beta^2 + 6\alpha\gamma) \right\} - \frac{\beta}{3}\gamma D^3 \right] P^6 \left. \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^6 = \varphi_0 + \frac{P^2}{2} \left[\alpha - \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) \right] = \\ & = \varphi_0 - P^4 \left[\frac{\beta + \frac{1}{2}\beta_1}{2} - \frac{\gamma}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) \right] P^2 = \varphi_0 + \frac{P^2}{3} \left[2\alpha + \frac{1}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^6 + A\beta^2 + \frac{B}{2}\beta^4 + \frac{C}{3}\beta^6 + DP^2\beta^2 \approx \\ & \approx \varphi_0 + \frac{1}{D^3} \left\{ \left(\frac{\alpha}{2}DB - AD^2 - \frac{C}{3}\alpha^2 \right) \alpha + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1) (\alpha BD - AD^2 - \alpha^2 C) P^2 + \right. \\ & + \left[\left\{ (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + 2\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) \right\} \frac{BD}{2} - C \left\{ \alpha + (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) \right\} - \right. \\ & - AD^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) - \frac{D^3}{2}(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) \left. \right] P^4 + \left[(\beta + \frac{1}{2}\beta_1) \left\{ B(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)D - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{C}{3} \left\{ (\beta + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + 6\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) \right\} \right\} - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)D^3 \right] P^6 \left. \right\} \end{aligned}$$

Термодинамический потенциал в состоянии равновесия

$$\begin{aligned} \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^6 + A\mathfrak{J}^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{1}{2}B_1)\mathfrak{J}^4 + \\ + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)\mathfrak{J}^6 + \\ + (D + \frac{1}{2}D_1)P^2\mathfrak{J}^2 \approx \Phi_0 + \frac{1}{(D + \frac{1}{2}D_1)^3} \left\{ \alpha \left[\frac{\alpha}{2}(B + \frac{B_1}{2})(D + \frac{D_1}{2}) - A(D + \frac{D_1}{2})^2 - \right. \right. \\ - \frac{\alpha^2}{3}(C + \frac{3}{4}C_1) - (\rho + \frac{1}{2}\beta_1)[A(D + \frac{1}{2}D_1)^2 - \alpha(B + \frac{1}{2}B_1)(D + \frac{1}{2}D_1) + \alpha^2(C + \\ + \frac{3}{4}C_1)]P^2 - \\ - [\frac{1}{2}(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)(D + \frac{1}{2}D_1)^3 + A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(D + \frac{D_1}{2})^2 - \frac{1}{2}(B + \frac{B_1}{2})(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)^2(D + \\ + \frac{D_1}{2}) - \\ - (B + \frac{1}{2}B_1)\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(D + \frac{1}{2}D_1) + (C + \frac{3}{4}C_1)[\alpha(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]]P^4, \\ + [(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)\{(B + \frac{1}{2}B_1)(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)(D + \frac{D_1}{2}) - \frac{1}{3}(C + \frac{3}{4}C_1)[(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \\ + 6\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]\} - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)(D + \frac{1}{2}D_1)^3]P^6 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_0 + A\mathfrak{J}^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{2}{3}B_1)\mathfrak{J}^4 + \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\mathfrak{J}^6 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)P^4 + \\ + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)P^6 + DP^2\mathfrak{J}^2 \approx \Phi_0 + \frac{1}{D^3} \left\{ \alpha \left[\alpha(B + \frac{2}{3}B_1)D - \frac{\alpha^2}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{C_2}{9}) - \right. \right. \\ - AD^2] + \\ + (\rho + \frac{1}{2}\beta_1)[\alpha(B + \frac{2}{3}B_1)D - AD^2 - \alpha^2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)]P^2 + [\frac{1}{2}(B + \frac{2}{3}B_1)D[(\rho + \\ + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \\ + 2A(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)] - (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)[\alpha(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)] - AD^2(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1) - \\ - \frac{D^3}{3}(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)]P^4 + [(\rho + \frac{1}{2}\beta_1)\{(B + \frac{2}{3}B_1)(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)D - \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)[(\rho + \\ + \frac{1}{2}\beta_1)^2 + \\ + 6\alpha(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)]\} - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{3}{4}\gamma_1)D^3]P^6 \} \end{aligned}$$

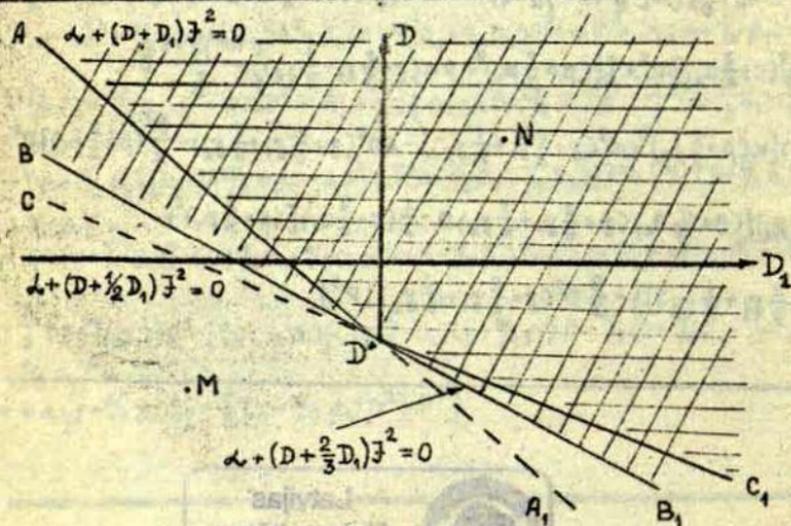
$$\begin{aligned} \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^6 &= \varphi_0 + \frac{P^2}{2}[\alpha - \frac{1}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \\ &+ \frac{1}{9}\gamma_2)P^4] = \varphi_0 - P^4[\frac{\beta + \frac{2}{3}\beta_1}{2} + \frac{2}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^2] = \varphi_0 + \frac{P^2}{3}[2\alpha + \frac{\beta + \frac{2}{3}\beta_1}{2}P^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^6 + A\mathcal{J}^2 + \frac{B}{2}\mathcal{J}^4 + \frac{C}{3}\mathcal{J}^6 + DP^2\mathcal{J}^2 &\approx \\ \approx \varphi_0 + \frac{1}{D^3}[\alpha(\frac{\alpha}{2}BD - AD^2 - \frac{1}{3}\alpha^2C) + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)(\alpha\beta D - AD^2 - \alpha^2C)P^2 + [(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \\ + 2\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]\frac{BD}{2} - \alpha\{(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)\} - AD^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) - \\ - \frac{D^3}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)]P^4 + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)[B(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)D - \frac{C}{3}\{(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + 6\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)\}] - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \\ + \frac{1}{9}\gamma_2)D^3]P^6] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)P^6 + A\mathcal{J}^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{B_1}{2})\mathcal{J}^4 + \frac{1}{3}(C + \frac{3}{4}C_1)\mathcal{J}^6 + \\ + DP^2\mathcal{J}^2 &\approx \varphi_0 + \frac{1}{D^3}\{\alpha[\frac{\alpha}{2}(B + \frac{1}{2}B_1)D - AD^2 - \frac{1}{2}\alpha^2(C + \frac{3}{4}C_1)] + (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)[\alpha(B + \frac{B_1}{2})D - \\ - AD^2 - \alpha^2(C + \frac{3}{4}C_1)]P^2 + [(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + 2\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]\frac{B + \frac{1}{2}B_1}{2}D - \\ - (C + \frac{3}{4}C_1)[\alpha(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)] - AD^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) - \frac{D^3}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)]P^4 + \\ + [(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)[(B + \frac{1}{2}B_1)(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)D - \frac{1}{3}(C + \frac{3}{4}C_1)[(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \\ + 6\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]] - \frac{2}{3}D^3(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]P^6\} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} & \varphi_0 + \alpha p^2 + \frac{1}{2}(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)p^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)p^6 + A\beta^2 + \frac{1}{2}(B + \frac{2}{3}B_1)\beta^4 + \\ & + \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)\beta^6 + (D + \frac{2}{3}D_1)p^2\beta^2 \approx \varphi_0 + \frac{1}{[D + \frac{2}{3}D_1]^3} \{ \alpha [(B + \frac{2}{3}B_1)(D + \frac{2}{3}D_1)]^{\frac{\alpha}{2}} - \\ & - A(D + \frac{2}{3}D_1)^2 - \alpha^2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2) - (\beta + \frac{2}{3}\beta_1)[A(D + \frac{2}{3}D_1)^2 - \alpha(B + \frac{2}{3}B_1)(D + \frac{2}{3}D_1) + \\ & + \alpha^2(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)]p^2 - [1/2(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)(D + \frac{2}{3}D_1)^3 + A(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)(D + \frac{2}{3}D_1)^2 - \\ & - \frac{1}{2}(B + \frac{2}{3}B_1)(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2(D + \frac{2}{3}D_1) - \alpha(B + \frac{2}{3}B_1)(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)(D + \frac{2}{3}D_1) + \\ & + (C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)[\alpha(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + \alpha^2(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]]p^4 + [(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)\{(B + \frac{2}{3}B_1)(D + \frac{2}{3}D_1)\} \times \\ & \times (\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) - \frac{1}{3}(C + \frac{2}{3}C_1 + \frac{1}{9}C_2)[(\beta + \frac{2}{3}\beta_1)^2 + 6\alpha(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2)]] - \frac{2}{3}(\gamma + \frac{2}{3}\gamma_1 + \frac{1}{9}\gamma_2) \times \\ & \times (D + \frac{2}{3}D_1)^3 \} p^6 \} \end{aligned}$$



Область существования фазы Iв ($\mathcal{E}_x \neq 0, \mathcal{E}_y = \mathcal{E}_z = 0$) определяется независимо от величины D, лишь параметром D от $D^* = -\frac{\alpha}{\beta^2}$ и выше. При ненулевом значении двух проекций параметра упорядочения Ic ($\mathcal{E}_x \neq 0, \mathcal{E}_y \neq 0, \mathcal{E}_z = 0$) область устойчивого равновесия определяется прямыми A и C₁, т.е. углом AD^{*}C₁, и включает точку N. Для случая Id ($\mathcal{E}_x \neq 0, \mathcal{E}_y \neq 0, \mathcal{E}_z \neq 0$) имеем часть плоскости, включающую точку N и ограниченную прямой BD^{*}B₁. Однако область чистой фазы, когда нет необходимости анализа остальных неравенств, характеризующих термодинамическую устойчивость, приведенных в таблице I, для фазы Id определяется областями AD^{*}B и B₁D^{*}C₁. Для области AD^{*}C₁, необходимо, как это видно из рис. I, проведение анализа остальных неравенств, определяющих, какое из решений будет иметь

устойчивость по всем требованиям, либо какое из решений определяет наиболее глубокий минимум, если несколько решений удовлетворяют требованиям всех неравенств таблицы I. Для общего понимания рис. I важно отметить, что в этом случае согласно таблице I решение для параметра упорядочения не зависит от коэффициента взаимодействия подсистем. Изменение же степени взаимодействия между подсистемами может привести к фазовым переходам, причем в отдельных случаях, например, при $D_1 = 0$ система может переходить из состояния Iв сразу в состояние Id, минуя Ic. Представляется интересной также точка D^{*}, где система теряет устойчивость и может перейти в состояние парафазы практически из любого положения Iв, Ic или Id. Изменение параметра упорядочения в этом случае произойдет скачком. Представляется интересным в целом анализ влияния взаимодействия подсистем на общее состояние кристалла и возможные фазовые переходы, когда параметр упорядочения в точке фазового перехода изменяется скачком. Учитывая возможный характер изменения количественного значения параметра упорядочения в точке фазового перехода, диаграмма устойчивости по D и D₁ может быть представлена одним из представленных ниже рис. 2, 3, 4, 5, 6, 7.

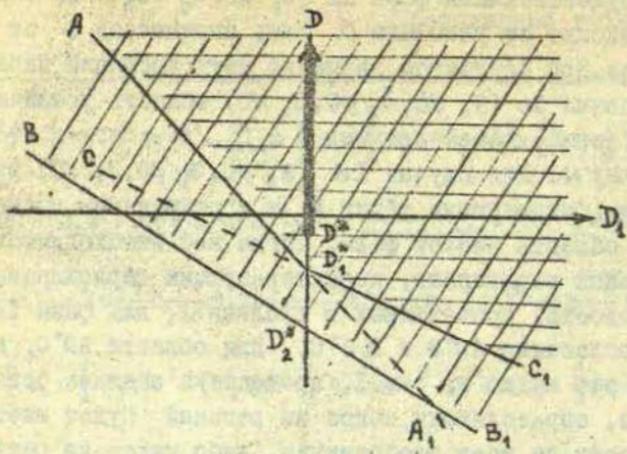


Рис. 2.

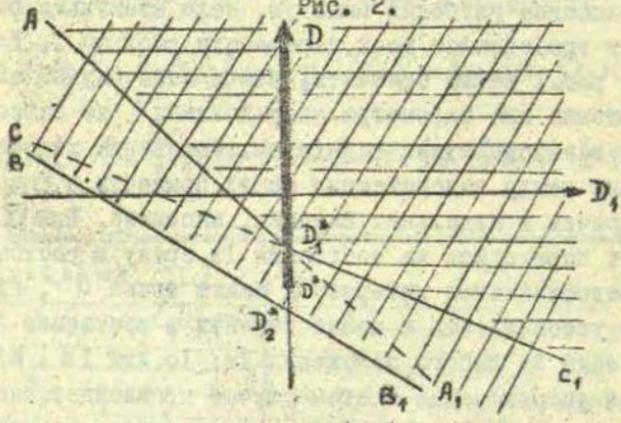


Рис. 3.

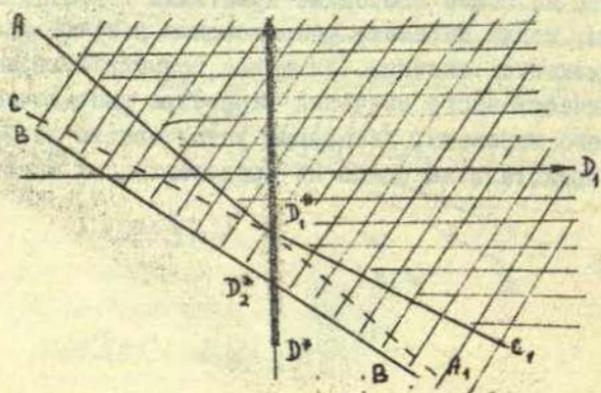


Рис. 4.

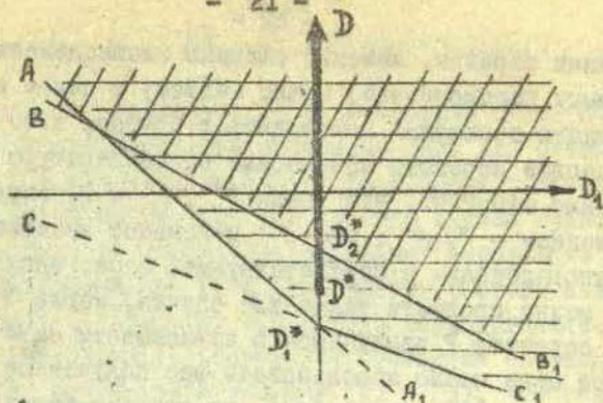


Рис. 5.

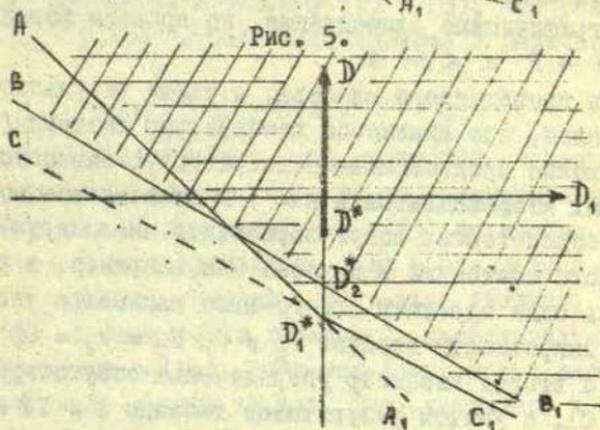


Рис. 6.

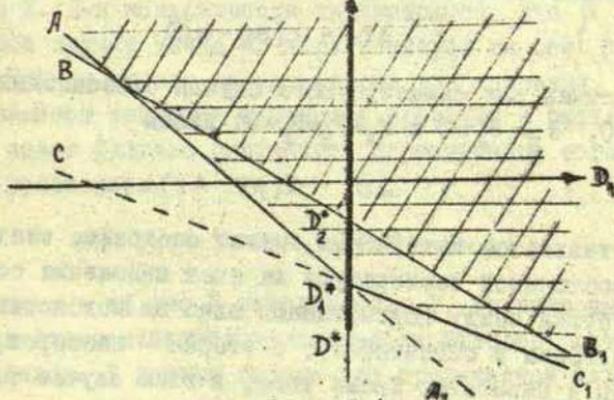


Рис. 7.

Таким образом, изменяя степень взаимодействия между отдельными подсистемами, можно систему в целом из одного физического состояния переводить в другое, т.е. осуществлять фазовые переходы независимо от температуры системы. Необходимо отметить, что точки D^* , D_1^* и D_2^* определяются соотношением $-\alpha/\mathfrak{J}^2$, где \mathfrak{J} описывает значение параметра упорядочения в соответствующей фазе. Аналогичный анализ можно провести также для случая, когда $\mathfrak{J} = 0$, а второй параметр P изменяется в зависимости от D и D_1 . Для этой цели можно использовать все полученные соотношения и графические иллюстрации, но проведя формальную замену $\mathfrak{J} \rightarrow P$ и $\alpha \rightarrow A$.

Из проведенного анализа, а также результатов таблицы I видно, что изменение температуры системы (для простоты можно предположить температурную зависимость лишь основных коэффициентов A и α) и степени взаимодействия между подсистемами могут переводить анализируемую систему из одного состояния в другое. Так, например, в случае, когда лишь одна проекция какого-либо параметра упорядочения (для конкретности возьмем $P_x \neq 0$, $P_y = P_z = 0$) отлична от нуля, а второй параметр упорядочения отсутствует ($\mathfrak{J}_x = \mathfrak{J}_y = \mathfrak{J}_z = 0$), с учетом результатов таблицы I и II получаем следующую поверхность, ограничивающую равновесное состояние данной системы в переменных A , α и D

$$AD^2 = \alpha(BD - \alpha C). \quad (2)$$

Аналогично для симметричного случая относительно подсистем ($\mathfrak{J}_x \neq 0$, $\mathfrak{J}_y = \mathfrak{J}_z = 0$ и $P_x = P_y = P_z = 0$) имеем

$$\alpha D^2 = A(\rho D - A\gamma). \quad (3)$$

Представляется интересным анализ состояния системы, когда при постоянной температуре за счет изменения степени взаимодействия между подсистемами одна из подсистем переходит из парафазы в сегнетофазу, а вторая - наоборот, из сегнетофазы в парафазу. Кроме того, в этом случае также вероятным является переход обеих подсистем в упорядоченное состояние. Из уравнений (2) и (3) получаем выражение

$$D^6 = (BD - \alpha c) [\beta D^3 - \alpha \gamma (BD - \alpha c)], \quad (4)$$

что определяет поверхность, ограничивающую пространство, где возможно как упорядоченное состояние лишь для одной из подсистем, так и упорядоченное состояние обеих подсистем. Конкретное осуществление того или другого случая существенным образом зависит от выполнения остальных неравенств таблицы I. В случае выполнения всех неравенств система находится в состоянии с наименьшими значениями термодинамического потенциала. Уравнение (4) описывает состояние системы, когда одновременно выполняется условие (2) и (3), что равносильно неравенству, в данном случае переходящему в равенство

$$(\beta + 2\gamma P^2)(B + 2cZ^2) - D^2 = 0 \quad (5)$$

таблицы I. Если ограничиться лишь четвертой степенью разложения термодинамического потенциала по параметрам упорядочения ($\gamma = c = 0$), то уравнения (4) и (5) полностью совпадают по форме. В представленном же виде - это разная форма записи одних и тех же условий, или весьма близких.

Наконец, из неравенств таблицы I, характеризующих условия устойчивости каждой отдельной фазы, легко видеть границы существования каждой из фаз. Так, например, в случае $Z_X \neq 0$ и $P_X \neq 0$ поверхность устойчивости фазы ограничена уравнением (5), имеющем графическую интерпретацию на рис.8 - поверхностью I. Для конкретности предположено, что $\beta > 0$ и $B > 0$. В этом случае точка \mathcal{L} характеризует на оси D^2 величину βB . Если у одного из параметров упорядочения, например, P возникает ещё одна ненулевая проекция и система переходит в новое фазовое состояние, ограниченное согласно таблице I уравнением

$$(B + 2cZ^2) [\beta + (2\gamma + \gamma_1) P^2] - D^2 = 0, \quad (6)$$

и представленным на рис.8 поверхностью 2, то возможно влияние степени взаимодействия подсистем на фазовое состояние системы в целом. В данном случае для графической иллюстрации граничных поверхностей устойчивости фаз предположено,

что $\gamma_1 > 0$. В общем случае, естественно, возможно в принципе значение $\gamma_1 < 0$, что привело бы графически лишь к тому, что плоскость 2 лежала бы не выше, а ниже плоскости I. Как видно из приведенного рис.8, включение новых ненулевых составляющих одного из параметров упорядочения приводит к веерообразному разворачиванию поверхности I. Так в случае, когда две составляющие параметра P не равны нулю, имеем поверхность 2, при трех составляющих имеем поверхность 3. Однако следует подчеркнуть, что данная графическая иллюстрация в определенной степени условна, так как и P и \mathcal{F} являются в свою очередь функциями параметра D.

В случае, если фазовые переходы наблюдаются не в подсистеме P, а в подсистеме \mathcal{F} , графическая иллюстрация будет также иметь вид рис.8, но лишь необходимо поменять местами оси P^2 и \mathcal{F}^2 . Наконец, возможен случай, когда параметры упорядочения изменяются не непрерывным образом, а скачкообразно, что аналогично общей картине рис.8, если оси P^2 и \mathcal{F}^2 поменять на P'^2 и \mathcal{F}'^2 , т.е. несколько переместить параллельно самим себе по оси D^2 выше точки \mathcal{L} . Величины P_0^2 и \mathcal{F}_0^2 в этом случае будут характеризовать значение параметров упорядочения каждой из подсистем в точке фазового перехода из сегнетофазы в парафазу.

Из неравенств, характеризующих условия устойчивости в таблице I для каждой отдельной фазы, можно сделать определенные выводы относительно знаков для каждого отдельного коэффициента термодинамического разложения. В зависимости от характера изменения параметра упорядочения в точке фазового перехода эти коэффициенты будут иметь различные знаки. В общем случае провести подобный анализ невозможно, так как необходима в каждом отдельном случае информация относительно количественного соотношения параметра упорядочения системы в точке фазового перехода со стороны каждой фазы. В простейших же случаях, например, Ia, Ib, Ic, Id, а также 2a, 3a, 4a подобный анализ проведен на примерах достаточно хорошо изученных кристаллов с одним параметром упорядочения /2/.

Интересно отметить, что в принципе на основе ограниченных для каждой фазы (таблица I) нет определенного правила

о взаимосвязи характера фазового перехода для каждой из подсистем, т.е. возможна такая ситуация, когда в одной подсистеме фазовый переход характеризуется непрерывным изменением параметра упорядочения, а в другом - скачкообразным и наоборот. Попробуем провести более детальный анализ возможных сочетаний фазовых переходов. Для простоты ограничимся изотропным случаем, что позволяет представить термодинамический потенциал в сравнительно простом виде

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 + \frac{1}{3} \gamma P^6 + A Z^2 + \frac{1}{2} B Z^4 + \frac{1}{3} C Z^6 + D P^2 Z^2 - P E - Z H. \quad (7)$$

На основе таблицы I сразу же можно сделать определенные выводы относительно знака некоторых коэффициентов разложения. Так γ и C всегда больше нуля, так как в противном случае бесконечные решения также в принципе удовлетворяли бы всем требованиям устойчивого равновесия системы. Коэффициенты β и B будут положительными в случае непрерывного изменения параметров упорядочения в точке фазового перехода (фазовый переход второго рода) и отрицательными - в случае скачкообразного изменения (фазовый переход первого рода), E и H - определяют внешние поля, взаимодействующие с упорядоченными подсистемами, величина D может быть в общем случае как положительной, так и отрицательной величиной. Вводя переобозначения

$$\Gamma_r^P = \frac{\alpha \gamma}{\beta^2}, \quad \Gamma_r^Z = \frac{A C}{B^2}, \quad \rho_r^2 = \rho^2 \cdot \left| \frac{\gamma}{\beta} \right|, \quad \varepsilon_r^2 = \varepsilon^2 \left| \frac{C}{B} \right|, \\ E_r = E \cdot \frac{1}{2} \gamma^{3/2} |\beta|^{-5/2}, \quad H_r = H \cdot \frac{1}{2} C^{3/2} |B|^{5/2}, \quad D_r = D \left| \frac{\beta B}{\gamma C} \right|, \quad (8)$$

термодинамический потенциал можно представить в приведенном виде

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\beta^3}{\gamma^2} \left[\Gamma_r^P + \frac{1}{2} \rho_r^2 + \frac{1}{3} \rho_r^4 - \frac{2 E_r}{\rho_r} \right] \rho_r^2 + \frac{B^3}{C^2} \left[\Gamma_r^Z + \frac{1}{2} \varepsilon_r^2 + \frac{1}{3} \varepsilon_r^4 - \frac{2 H_r}{\varepsilon_r} \right] \varepsilon_r^2 + D_r \rho_r^2 \varepsilon_r^2, \quad (9)$$

где знаки минус и плюс соответствуют фазовым переходам первого и второго родов соответственно. Как видно из соотношения (9) в случае двух упорядоченных подсистем привести тер-

модинамический потенциал к приведенному виду полностью не удается, поэтому для коэффициентов каждой из подсистем, т.е. $\frac{\beta^3}{\gamma^2}$ и $\frac{B^3}{C^2}$; удобнее всего задавать численные значения, что значительно упрощает проведение численных расчетов. На основе данных для BaTiO_3 /2/ величина $\frac{\beta^3}{\gamma^2}$ близка к единице. Из условия равновесия получаем следующую систему уравнений для определения приведенных параметров упорядочения

$$\begin{aligned} \mp \kappa_1 (\Gamma_r^p P_r \mp P_r^3 + P_r^3 - E_r) + D_r \mathcal{E}_r^2 P_r &= 0, \\ \mp \kappa_2 (\Gamma_r^3 \mathcal{E}_r \mp \mathcal{E}_r^3 + \mathcal{E}_r^5 - H_r) + D_r P_r^2 \mathcal{E}_r &= 0, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\kappa_1 = \left| \frac{\beta^3}{\gamma^2} \right|$ и $\kappa_2 = \left| \frac{B^3}{C^2} \right|$. Важно отметить, что перед коэффициентом D знак плюс должен быть далеко не всегда. Так в случае, если фазовые переходы смешанные, т.е. одна система имеет фазовый переход первого рода, а вторая - второго рода или наоборот, перед величиной D необходимо ставить знак минус, так как β и B в этом случае имеют противоположные знаки (8). Следовательно, всего возможны три различных набора: когда оба фазовых перехода одинаковы - т.е. первого или второго рода и, наконец, смешанный, когда одна подсистема имеет фазовый переход первого рода, а вторая - второго или наоборот.

На основе системы уравнений (10) легко представить поведение основных физических характеристик в приведенном виде. Так величина реакции каждой из подсистем на воздействие постоянного внешнего поля, имеющего тот же характер, что и соответствующая подсистема, имеет вид

$$\mathcal{E}_r^p = \frac{2\pi}{\frac{\partial E_r}{\partial P_r}} = \mathcal{E}^p \cdot \frac{\beta^2}{1/2 \gamma} = \frac{2\pi}{\Gamma_r^p \mp 3P_r^2 + 5P_r^4 \mp \frac{1}{\kappa_1} D_r \mathcal{E}_r^2},$$

$$\mathcal{E}_r^{\mathcal{E}p} = \frac{2\pi}{\frac{\partial H_r}{\partial P_r}} = \mathcal{E}^{\mathcal{E}p} \cdot \frac{C^{3/2}}{2\gamma^{1/2}} \sqrt{\frac{\mp \beta}{(\mp B)^5}} = \mp \kappa_2 \frac{\pi}{D_r P_r \mathcal{E}_r}, \quad \mathcal{E}_r^{P\mathcal{E}} = \mathcal{E}^{P\mathcal{E}} = \frac{\pi}{D_r P\mathcal{E}},$$

$$\epsilon_r^{\beta} = \frac{2\pi}{\partial H_r} \approx \epsilon^{\beta} \frac{B^2}{1/2 c} = \frac{2\pi}{T_r^{\beta} \mp 3Z_r^2 + 5Z_r^4 \mp \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2}$$

$$\epsilon_r^{\rho\beta} = \frac{2\pi}{\partial E_r} = \epsilon^{\rho\beta} \frac{\gamma^{3/2}}{2c^{1/2}} \sqrt{\frac{\mp B}{(\mp \rho)^5}} = \mp \kappa_1 \frac{\pi}{D_r P_r Z_r} \quad (II)$$

Величины $\epsilon_r^{\rho\beta}$ и $\epsilon_r^{\beta\rho}$ характеризуют взаимовлияние каждой из подсистем друг на друга и являются смешанными восприимчивостями.

Как было отмечено выше, знак минус используется в случае фазовых переходов первого рода, а плюс - в случае фазового перехода второго рода, если же фазовый переход смешанный - перед коэффициентом D , характеризующем взаимодействие подсистем, необходимо поменять знак на противоположный. В случае существования лишь одной подсистемы, чувствительной к фазовым переходам, или, что фактически равносильно, отсутствия взаимодействия между подсистемами, величина ϵ^{ρ} определяет собой обычную диэлектрическую проницаемость в сегнетоэлектрических кристаллах.

Как видно из полученных результатов, в общем случае зависимость физических характеристик кристалла от внешнего постоянного поля в общем случае не является линейной, а носит более общий характер. Для количественной характеристики, подобно обычным сегнетоэлектрическим кристаллам [3], можно ввести понятие нелинейности

$$N_{rE}^{\rho} = \frac{1}{E_r^{\rho}} \frac{d}{dE_r} \epsilon_r^{\rho} = N_E^{\rho} 2 \frac{(\mp \rho)^{5/2}}{\gamma^{3/2}} = \pm 2 \frac{P_r(3 \mp 10P_r^2) + D_r \Delta / \kappa_1}{[T_r^{\beta} \mp 3Z_r^2 + 5P_r^4 \mp \frac{1}{\kappa_2} D_r Z_r^2]^2}$$

$$\Delta = \frac{T_r^{\rho} \mp 3P_r^2 + 5P_r^4 \mp \frac{1}{\kappa_1} D_r Z_r^2}{T_r^{\beta} \mp 3Z_r^2 + 5Z_r^4 \mp \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2}$$

$$N_{rH}^{\beta} = \frac{1}{H_r^{\beta}} \frac{d}{dH_r} \epsilon_r^{\beta} = N_H^{\beta} 2 \frac{(\mp B)^{5/2}}{c^{3/2}} = \pm 2 \frac{Z_r(3 \mp 10Z_r^2) + D_r P_r \frac{T_r^{\beta} \mp 3Z_r^2 + 5Z_r^4 \mp \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2}{1}}{[T_r^{\beta} \mp 3Z_r^2 + 5Z_r^4 \mp \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2]^2}$$

$$N_{rH}^P = \frac{1}{\epsilon_r^P} \frac{d}{dH_r} \epsilon_r^P = N_H^P \cdot 2 \frac{(\mp \theta)^{5/2}}{c^{3/2}} = \pm 2 \frac{(\mp 10P_r^2) P_r (\mp 2 \frac{1}{K_2} D_r P_r \Xi_r)^{-1} + \frac{D_r^3}{K_1}}{[T_r^P \mp 3P_r^2 + 5P_r^4 \mp 1/4 K_1 D_r^2 P_r^2]}$$

$$\Delta = T_r^3 \mp 3\Xi_r^2 + 5\Xi_r^4 \mp 1/4 K_2 D_r P_r^2$$

$$N_{rE}^3 = \frac{1}{\epsilon_r^3} \frac{d}{dE_r} \epsilon_r^3 = N_E^3 \cdot 2 \frac{(\mp \beta)^{5/2}}{y^{3/2}} = \pm 2 \frac{K \frac{3 \mp 10\Xi_r^2}{(\mp 2D_r P_r)} + \frac{2D_r P_r}{K_2} \cdot \frac{1}{T_r^3 \mp 3P_r^2 + 5P_r^4 \mp 1/4 K_1 D_r \Xi_r^2}}{[T_r^3 \mp 3\Xi_r^2 + 5\Xi_r^4 \mp 1/4 K_2 D_r P_r^2]} \quad (12)$$

$$N_{rE}^{P3} = \frac{1}{\epsilon_r^{P3}} \frac{d}{dE_r} \epsilon_r^{P3} = 2 \frac{(\mp \beta)^{5/2}}{y^{3/2}} N_E^{P3} = \frac{-1}{P_r \Xi_r} \left[\frac{\Xi_r}{T_r^3 \mp 3P_r^2 + 5P_r^4 \mp 1/4 K_1 D_r \Xi_r^2} \mp \frac{K_1}{2D_r \Xi_r} \right] = N_{rE}^{\text{ЭР}}$$

$$N_{rH}^{P3} = N_{rH}^{\text{ЭР}} = \frac{1}{\epsilon_r^{P3}} \frac{d\epsilon_r^{P3}}{dH_r} = 2 \frac{(\mp \beta)^{5/2}}{c^{3/2}} N_H^{P3} = \frac{-1}{P_r \Xi_r} \left[\frac{P_r}{T_r^3 \mp 3\Xi_r^2 + 5\Xi_r^4 \mp 1/4 K_2 D_r P_r^2} \mp \frac{K_2}{2D_r P_r} \right],$$

позволяющее оценить количественно степень отклонения восприимчивостей от линейной зависимости. Аналогичным образом можно представить поведение пьезомодулей каждой из подсистем, характеризующих реакцию данной системы на внешние механические воздействия. В общем случае зависимость параметра упорядочения от величины воздействия носит достаточно сложный характер и может быть определена как производная от параметра упорядочения по величине механического напряжения. На основе уравнений по определению параметров упорядочения (10) получаем

$$\mp K_1 (T_r^P \mp 3P_r^2 + 5P_r^4) \frac{dP_r}{d\delta} + D_r \Xi_r^2 \frac{dP_r}{d\delta} + 2D_r P_r \Xi_r \frac{d\Xi_r}{d\delta} \mp K_1 P_r \frac{dT_r^P}{d\delta} = 0,$$

$$\mp K_2 (T_r^3 \mp 3\Xi_r^2 + 5\Xi_r^4) \frac{d\Xi_r}{d\delta} + D_r P_r^2 \frac{d\Xi_r}{d\delta} + 2D_r \Xi_r P_r \frac{dP_r}{d\delta} \mp K_2 \Xi_r \frac{dT_r^3}{d\delta} = 0, \quad (13)$$

откуда имеем

$$\frac{dP_r}{d\delta} = \pm \frac{[\mp K_2 (T_r^3 \mp 3\alpha_r^2 + 5\beta_r^4) + D_r P_r^2] K_1 P_r \xi_p - 2K_2 D_r P_r \beta_r^2 \xi_p}{[\mp K_1 (T_r^3 \mp 3\beta_r^2 + 5P_r^4) + D_r \beta_r^2] [\mp K_2 (T_r^3 \mp 3\alpha_r^2 + 5\beta_r^4) + D_r P_r^2] - 4D_r^2 P_r^2 \beta_r^2}$$

$$\frac{d\beta}{d\delta} = \pm \frac{[\mp K_1 (T_r^3 \mp 3\beta_r^2 + 5P_r^4) + D_r \beta_r^2] K_2 \beta_r \xi_p - 2K_1 D_r \beta_r P_r^2 \xi_p}{[\mp K_1 (T_r^3 \mp 3\beta_r^2 + 5P_r^4) + D_r \beta_r^2] [\mp K_2 (T_r^3 \mp 3\alpha_r^2 + 5\beta_r^4) + D_r P_r^2] - 4D_r^2 P_r^2 \beta_r^2} \quad (14)$$

где ξ_p и ξ_β являются постоянными, характеризующими механические свойства каждой из подсистем. Как обычно, знак плюс используется в случае фазовых переходов второго рода и минус - первого рода. При смешанном переходе величина D_r отрицательна. Таким образом, величина пьезомодуля каждой из подсистем зависит существенным образом также от физических характеристик другой подсистемы. Второе слагаемое в каждой из формул (14) является смешанным пьезомодулем, характеризующим это взаимодействие.

Аналогично представим также остальные физические характеристики системы. Например, энтропия

$$\Delta S_r = \pm K_1 M_1 P_r^2 \quad \text{и} \quad \Delta S_r = \pm K_2 M_2 \beta_r^2, \quad (15)$$

где

$$M_1 = \frac{\partial T_r^p}{\partial T}, \quad M_2 = \frac{\partial T_r^3}{\partial T}$$

В таблицах III, IV и V приведено поведение основных свойств анализируемой системы в случае всех возможных вариантов фазовых переходов каждой из подсистем. В таблице использованы обозначения

$$T_r^p = \frac{\alpha r}{\beta^2}, \quad T_r^3 = \frac{Ac}{B^2}, \quad P_r^2 = \rho^2 \left| \frac{r}{\rho} \right|, \quad \beta_r^2 = \beta^2 \left| \frac{c}{B} \right|,$$

$$E_r = \frac{1}{2} E \gamma^{3/2} |\rho|^{-5/2}, \quad H_r = \frac{1}{2} H c^{3/2} |\beta|^{-5/2}, \quad D_r = D \frac{|\beta \rho|}{\gamma c}, \quad K_1 = \left| \frac{\beta^3}{\gamma^2} \right|, \quad K_2 = \left| \frac{\beta^3}{c^2} \right|$$

Таблица II

Характеристики системы	Фазовые переходы обеих подсистем являются фазовыми переходами второго рода
Термодинамический потенциал	$\Phi = \Phi_0 + \kappa_1 \left(T_r^p + \frac{1}{2} p_r^2 + \frac{1}{3} p_r^3 - \frac{E_r}{p_r} z \right) p_r^2 + \kappa_2 \left(T_r^3 + \frac{1}{2} z^2 + \frac{1}{3} z^3 - \frac{H_r}{z} z \right) z^2 + D_r p_r^2 z^2$
Параметры упорядочения	$\kappa_1 (T_r^p p_r + p_r^3 - E_r) + D_r z^2 p_r = 0 \quad \kappa_2 (T_r^3 z + z^3 - H_r) + D_r p_r^2 z = 0$
Реакция системы на внешние поля	$\epsilon_r^p = \frac{2\pi}{T_r^p + 3p_r^2 + 5p_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} z^2} \quad \epsilon_r^z = \frac{2\pi}{T_r^3 + 3z^2 + 5z^4 + \frac{D_r}{\kappa_2} p_r^2} \quad \epsilon_r^{pz} = \frac{\kappa_1 \pi}{D_r p_r z} \quad \epsilon_r^{zr} = \frac{\pi \kappa_2}{D_r p_r z}$
<p>Нелинейность</p> <p>$N = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{d\Phi}$</p> <p>$N$ - характеристика,</p> <p>Ψ - поле</p>	$N_{rE}^p = -2 \frac{(3 + 10p_r^2) p_r + \frac{D_r}{\kappa_1} (T_r^p + 3p_r^2 + 5p_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} z^2)}{[T_r^p + 3p_r^2 + 5p_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} z^2]^2}$ $N_{rH}^p = -2 \frac{\frac{3 + 10p_r^2}{2D_r z} \kappa_2 + \frac{D_r z}{\kappa_1 (T_r^3 + 3z^2 + 5z^4 + \frac{1}{\kappa_2} p_r^2 D_r)}}{T_r^p + 3p_r^2 + 5p_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} z^2}$ $N_{rE}^z = -2 \frac{(3 + 10z^2) z + \frac{D_r}{\kappa_2} (T_r^3 + 3z^2 + 5z^4 + \frac{D_r}{\kappa_2} p_r^2)}{[T_r^3 + 3z^2 + 5z^4 + \frac{D_r}{\kappa_2} p_r^2]^2}$ $N_{rE}^z = -2 \frac{\kappa_1 (3 + 10z^2) / 2D_r p_r + D_r p_r / (\kappa_2 [T_r^p + 3p_r^2 + 5p_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} z^2])}{(T_r^3 + 3z^2 + 5z^4 + \frac{D_r}{\kappa_2} p_r^2)}$ $N_{rE}^{pz} = N_{rE}^{zr} = -\frac{1}{p_r z} \left[\frac{z}{T_r^p + 3p_r^2 + 5p_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} z^2} + \frac{\kappa_1}{2D_r z} \right]$ $N_{rH}^{pz} = N_{rH}^{zr} = -\frac{1}{p_r z} \left[\frac{p_r}{T_r^3 + 3z^2 + 5z^4 + \frac{D_r}{\kappa_2} p_r^2} + \frac{\kappa_2}{2D_r p_r} \right]$

<p>Реакция системы на механические воздействия</p> <p>$d = \frac{dM}{d\delta}$</p> <p>δ - величина воздействия,</p> <p>$\xi_p = \frac{dT_r^p}{d\delta}$</p> <p>$\xi_{\Sigma} = \frac{dT_r^{\Sigma}}{d\delta}$</p>	$d_r^p = \frac{2K_2 D_r \Xi_r^2 \xi_{\Sigma} - [D_r P_r^2 + K_2 (T_r^{\Sigma} + 3\Xi_r^2 + 5\Xi_r^4)] K_1 \xi_p}{[K_1 (T_r^p + 3P_r^2 + 5P_r^4) + D_r \Xi_r^2] [K_2 (T_r^{\Sigma} + 3\Xi_r^2 + 5\Xi_r^4) + D_r P_r^2] - 4D_r^2 P_r^2 \Xi_r^2} P_r$ $d_r^{\Sigma} = \frac{2K_1 D_r P_r^2 \xi_p - [D_r \Xi_r^2 + K_1 (T_r^p + 3P_r^2 + 5P_r^4)] K_2 \xi_{\Sigma}}{[K_1 (T_r^p + 3P_r^2 + 5P_r^4) + D_r \Xi_r^2] [K_2 (T_r^{\Sigma} + 3\Xi_r^2 + 5\Xi_r^4) + D_r P_r^2] - 4D_r^2 P_r^2 \Xi_r^2} \Xi_r$
<p>Энтродия</p> <p>$M_1 = \frac{\partial T_r^p}{\partial t}$ $M_2 = \frac{\partial T_r^{\Sigma}}{\partial t}$</p> <p>$t$ - температура</p>	$\Delta S_r^p = K_1 M_1 P_r^2$ $\Delta S_r^{\Sigma} = K_2 M_2 \Xi_r^2$

Таблица IV

Характеристики системы	Фазовые переходы обеих подсистем являются фазовыми переходами первого рода
Термодинамический потенциал	$\Phi = \Phi_0 - \kappa_1 \left(T_r^p - \frac{1}{2} P_r^2 + \frac{1}{3} P_r^3 - \frac{E_r}{P_r} \right) P_r^2 - \kappa_2 \left(T_r^3 - \frac{1}{2} \mathcal{E}_r^2 + \frac{1}{3} \mathcal{E}_r^3 - \frac{H_r}{\mathcal{E}_r} \right) \mathcal{E}_r^2 + D_r \mathcal{E}_r^2 P_r^2$
Параметры упорядочения	$\kappa_1 (T_r^p P_r - P_r^3 + P_r^5 - E_r) - D_r \mathcal{E}_r^2 P_r = 0 \quad \kappa_2 (T_r^3 \mathcal{E}_r - \mathcal{E}_r^3 + \mathcal{E}_r^5 - H_r) - D_r P_r^2 \mathcal{E}_r = 0$
Реакция системы на внешние поля	$\mathcal{E}_r^p = \frac{2\pi}{T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_1} \mathcal{E}_r^2} \quad \mathcal{E}_r^3 = \frac{2\pi}{T_r^3 - 3\mathcal{E}_r^2 + 5\mathcal{E}_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2} \quad \mathcal{E}_r^{p3} = \frac{\pi \kappa_1}{D_r P_r \mathcal{E}_r} \quad \mathcal{E}_r^{3p} = \frac{\pi \kappa_2}{D_r P_r \mathcal{E}_r}$
Нелинейность $N = \frac{1}{\beta} \frac{dM}{d\psi}$ M - характеристика ψ - поле	$N_{rE}^p = 2 \frac{(3 - 10P_r^2)P_r + \mathcal{E}_r \frac{D_r}{\kappa_1} (T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_1} \mathcal{E}_r^2)}{(T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_1} \mathcal{E}_r^2)^2}$ $N_{rH}^p = 2 \frac{\frac{10P_r^2 - 3}{2D_r \mathcal{E}_r} \kappa_1 + \frac{D_r \mathcal{E}_r}{\kappa_1 (T_r^3 - 3\mathcal{E}_r^2 + 5\mathcal{E}_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2)}}{(T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_1} \mathcal{E}_r^2)}$ $N_{rE}^{p3} = N_{rE}^{3p} = -\frac{4}{P_r \mathcal{E}_r} \left[\frac{\mathcal{E}_r}{T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_1} \mathcal{E}_r^2} - \frac{\kappa_1}{2D_r \mathcal{E}_r} \right]$ $N_{rH}^3 = 2 \frac{(3 - 10\mathcal{E}_r^2)\mathcal{E}_r + P_r \frac{D_r}{\kappa_2} (T_r^3 - 3\mathcal{E}_r^2 + 5\mathcal{E}_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2)}{(T_r^3 - 3\mathcal{E}_r^2 + 5\mathcal{E}_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2)^2}$ $N_{rE}^3 = 2 \frac{\frac{10\mathcal{E}_r^2 - 3}{2D_r P_r} \kappa_1 + \frac{D_r P_r}{\kappa_2 (T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_1} \mathcal{E}_r^2)}}{(T_r^3 - 3\mathcal{E}_r^2 + 5\mathcal{E}_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2)}$ $N_{rH}^{p3} = N_{rH}^{3p} = -\frac{4}{P_r \mathcal{E}_r} \left[\frac{P_r}{T_r^3 - 3\mathcal{E}_r^2 + 5\mathcal{E}_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2} - \frac{\kappa_2}{2D_r P_r} \right]$

<p>Реакция системы на механические воздействия</p> <p>$d = \frac{dM}{d\sigma}$</p> <p>σ — величина воздействия</p> <p>$\int p = \frac{dT_r^p}{d\sigma}$</p> <p>$\int J = \frac{dT_r^J}{d\sigma}$</p>	$d_r^p = \frac{[D_r P_r^2 - K_2(T_r^3 - 3\alpha_r^2 + 5\beta_r^4)] K_1 \xi_p - 2K_2 D_r \alpha_r^2 \xi_p}{[D_r \alpha_r^2 - K_1(T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4)][D_r P_r^2 - K_2(T_r^3 - 3\alpha_r^2 + 5\beta_r^4)] - 4D_r^2 P_r^2 \alpha_r^2} P_r$ $d_r^{\beta} = \frac{[D_r \beta_r^2 - K_1(T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4)] K_2 \xi_{\beta} - 2K_1 D_r P_r^2 \xi_p}{[D_r \alpha_r^2 - K_1(T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4)][D_r P_r^2 - K_2(T_r^3 - 3\alpha_r^2 + 5\beta_r^4)] - 4D_r^2 P_r^2 \alpha_r^2} \beta_r$
<p>Энтродия</p> <p>$M_2 = \frac{\partial T_r^3}{\partial T_r^p}$</p> <p>$M_1 = \frac{\partial T_r^p}{\partial T}$</p> <p>t — температура</p>	$\Delta S_r^p = -K_1 M_1 P_r^2$ $\Delta S_r^{\beta} = -K_2 M_2 \beta_r^2$

Характеристики системы	Фазовый переход одной подсистемы (Р) является фазовым переходом первого рода, а фазовый переход другой подсистемы является фазовым переходом второго рода
Термодинамический потенциал	$\Phi_1 \Phi_2 - \kappa_1 \left(T_r^P - \frac{1}{2} P_r^2 + \frac{1}{3} P_r^3 - \frac{E_r}{P_r} \right) P_r^2 + \kappa_2 \left(T_r^3 + \frac{1}{2} Z_r^2 + \frac{1}{3} Z_r^3 - \frac{H_r}{Z_r} \right) Z_r^2 - D_r P_r^2 Z_r^2$
Параметры упорядочения	$\kappa_1 (T_r^P P_r - P_r^3 + P_r^5 - E_r) + D_r Z_r^2 P_r = 0 \quad \kappa_2 (T_r^3 Z_r + Z_r^3 + Z_r^5 - H_r) - D_r P_r^2 Z_r = 0$
Реакция системы на внешние поля	$\epsilon_r^P = \frac{2\pi}{T_r^P - 3P_r^2 + 5P_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} Z_r^2} \quad \epsilon_r^Z = \frac{2\pi}{T_r^3 + 3Z_r^2 + 5Z_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2} \quad \epsilon_r^{PZ} = \frac{\pi \kappa_1}{D_r P_r Z_r} \quad \epsilon_r^{\Delta P} = \frac{\pi \kappa_2}{D_r Z_r P_r}$
<p>Нелинейность</p> <p>$N = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{d\psi}$</p> <p>$\mu$ - характеристика</p> <p>ψ - поле</p>	$N_{rE}^P = 2 \frac{(3 - 10P_r^2) P_r - \frac{D_r}{\kappa_1} Z_r (T_r^P - 3P_r^2 + 5P_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} Z_r^2) / (T_r^3 + 3Z_r^2 + 5Z_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2)}{(T_r^P - 3P_r^2 + 5P_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} Z_r^2)^2}$ $N_{rH}^P = 2 \frac{\frac{10P_r^2 - 3}{2D_r Z_r} \kappa_2 - \frac{D_r Z_r}{\kappa_1 (T_r^3 + 3Z_r^2 + 5Z_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2)}}{T_r^P - 3P_r^2 + 5P_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} Z_r^2}$ $N_{rH}^Z = -2 \frac{(3 + 10Z_r^2) Z_r - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r (T_r^3 + 3Z_r^2 + 5Z_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2) / (T_r^P - 3P_r^2 + 5P_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} Z_r^2)}{(T_r^3 + 3Z_r^2 + 5Z_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2)^2}$ $N_{rE}^Z = -2 \frac{\frac{3 + 10Z_r^2}{2D_r P_r} \kappa_1 - \frac{D_r P_r}{\kappa_2 (T_r^P - 3P_r^2 + 5P_r^4 + \frac{D_r}{\kappa_1} Z_r^2)}}{T_r^3 + 3Z_r^2 + 5Z_r^4 - \frac{D_r}{\kappa_2} P_r^2}$

$$N_{rE}^{p3} = N_{rE}^{3p} = -\frac{1}{P_r \xi_r} \left[\frac{\xi_r}{T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4 + \frac{D_r \xi_r^2}{K_1}} + \frac{K_1}{2D_r \xi_r} \right]$$

$$N_{rH}^{p3} = N_{rH}^{3p} = -\frac{1}{P_r \xi_r} \left[\frac{P_r}{T_r^3 - 3\xi_r^2 + 5\xi_r^4 - \frac{D_r}{K_2} P_r^2} - \frac{K_2}{2D_r P_r} \right]$$

Реакция системы на механические воздействия

$$d_r^p = \frac{2K_2 D_r \xi_r^2 \xi_3 + K_1 \xi_p [D_r P_r^2 - K_2 (T_r^3 + 3\xi_r^2 + 5\xi_r^4)]}{[K_1 (T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4) + D_r \xi_r^2] [K_2 (T_r^3 + 3\xi_r^2 + 5\xi_r^4) - D_r P_r^2] + 4D^2 P_r^2 \xi_r^2}$$

$$d = \frac{dM}{d\delta}$$

δ - величина воздействия

$$d_r^3 = -\frac{2K_1 D_r P_r^2 \xi_p + K_2 \xi_3 [D_r \xi_r^2 + K_1 (T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4)]}{[K_1 (T_r^p - 3P_r^2 + 5P_r^4) + D_r \xi_r^2] [K_2 (T_r^3 + 3\xi_r^2 + 5\xi_r^4) - D_r P_r^2] + 4D^2 P_r^2 \xi_r^2}$$

$$\xi_p = \frac{dT_r^p}{d\delta} \quad \xi_3 = \frac{dT_r^3}{d\delta}$$

Энтропия

$$M_1 = \frac{\partial T_r^p}{\partial t} \quad M_2 = \frac{\partial T_r^3}{\partial t}$$

$$\Delta S_r^p = -K_1 M_1 P_r^2$$

$$\Delta S_r^3 = K_2 M_2 \xi_r^2$$

t - температура

В общем случае поведение основных коэффициентов термодинамического разложения при наименьших степенях параметров упорядочения можно представить в виде

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha'_0 (T - T_0^P) \quad \text{и} \quad A = A_0 + A'_0 (T - T_0^P), \quad (16)$$

откуда легко получить формулу пересчета от приведенных температур к обычной температуре в зависимости от индивидуальных характеристик каждой из подсистем

$$\frac{\alpha_0 + \alpha'_0 (T - T_0^P)}{A_0 + A'_0 (T - T_0^P)} = \frac{T_0^P}{T_0^B} \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \cdot \frac{c}{r} \left(\frac{\pm \beta}{\pm B} \right), \quad (17)$$

В заключение важно отметить, что полученные результаты могут быть без изменения применены к любым системам, имеющим две квазинезависимые подсистемы и реагирующие путем обычного взаимодействия с внешними полями. Примером такой системы могут служить сегнетоферромагнитные кристаллы, имеющие сегнетоэлектрическую и ферромагнитную подсистемы. Однако надо быть осторожным в применении данных результатов к системам, имеющим особенности во взаимодействии с внешними полями, например, в случае сверхпроводимости. В этом случае влияние внешнего поля несколько своеобразно, так как оно не проникает в систему в целом, а имеет более сложный характер воздействия на подсистему, характеризующую сверхпроводимость. По этой причине полученные результаты могут быть полностью использованы для описания кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами и сверхпроводимостью одновременно. Однако при таком подходе в принципе нельзя анализировать эффекты, характеризующие влияние внешнего магнитного поля на физические свойства анализируемой системы, т.е. величина H всегда равна нулю (для конкретности — подсистема, характеризующая параметром упорядочения Z описывает сверхпроводимость).

Влияние внешнего магнитного поля на систему, обладающую активной подсистемой, характеризующей сверхпроводимость, представляет собой самостоятельный интерес и будет исследовано авторами позднее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юревич В.Ф., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамический потенциал и условия устойчивости фаз двухкомпонентных систем. - "Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1976, т. 256. Размытые фазовые переходы, вып.8, с.51-82.
2. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971, с. 3-225.
3. Юревич В.Ф., Ролов Б.Н. Влияние внешнего электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности фазового перехода первого рода. - "Учен. зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1974, т. 206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.128-165.

ЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В СЕГНЕТОАКТИВНЫХ СИСТЕМАХ

Предлагаемая работа представляет собой дальнейшее изучение систем, обладающих несколькими параметрами упорядочения и является продолжением работы /1/. Основной проблемой изучения ставится задача взаимовлияния сегнетоэлектрической подсистемы (параметр упорядочения связывается с величиной поляризации P) и подсистемы, обладающей свойством сверхпроводимости (параметр упорядочения Ψ связывается с плотностью сверхпроводящих электронов n_s путем соотношения $n_s = \Psi^2$) друг на друга. В случае отсутствия внешнего магнитного поля задача была решена в работе /1/. Влияние поля сводится не только к количественному изменению параметра упорядочения подсистемы, описывающей сверхпроводимость, но и к некоторому распределению упорядочения в зависимости от координат в самой анализируемой системе, так как внешнее магнитное поле в сверхпроводнике выталкивается /2,3/. Это приводит к тому, что в системе имеется не только градиент параметра упорядочения, характеризующего явление сверхпроводимости, но и распределение поляризации. По этой причине, учитывая результаты /2,3/, термодинамический потенциал такой системы можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_* + \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m} | -i\hbar \text{grad} \psi - \frac{e}{c} \hat{L} \psi |^2 - k^2 | \text{grad} P |^2, \quad (1)$$

где H - постоянное магнитное поле, \hat{L} - векторный потенциал приложенного поля, e - заряд электрона, \hbar - постоянная Планка. Величина Φ_* описывает термодинамический потенциал данной системы в случае отсутствия внешних полей без учета

анизотропии

$$\Phi_x = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{3} P^6 + A \Psi^2 + \frac{B}{2} \Psi^4 + \frac{C}{3} \Psi^6 + D P^2 \Psi^2, \quad (2)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал парафазы, когда $P^2 = \Psi^2 = 0$. Для равновесного состояния на основе (1) и (2) легко получить уравнения для определения поведения параметров упорядочения каждой из подсистем. Для конкретности проанализируем одномерный случай, когда сверхпроводимость наблюдается для $z > 0$, а для $z < 0$ - имеет место нормальная фаза. Постоянное внешнее магнитное поле направлено вдоль оси y , а ток \vec{j} и векторный потенциал L - вдоль оси x . Получаем

$$\frac{d^2 L}{dz^2} = \frac{4\pi e^2}{mc^2} \Psi^2 L, \quad \frac{d^2 \Psi}{dz^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \left[\left(A + \frac{e^2}{2mc^2} L^2 \right) \Psi + B \Psi^3 + C \Psi^5 + D P^2 \Psi \right], \quad (3)$$

$$\frac{d^2 P}{dz^2} = \frac{1}{\kappa^2} [\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 + D \Psi^2 P].$$

Для проведения дальнейших исследований представляется удобным перейти к приведенным переменным

$$\alpha \rightarrow \Gamma_r^P = \frac{\alpha \gamma}{\beta^2}, \quad A \rightarrow \Gamma_r^\Psi = \frac{Ac}{B^2}, \quad P^2 \rightarrow P_r^2 = \frac{|\gamma|}{\beta} P^2, \quad \Psi^2 \rightarrow \Psi_r^2 = \frac{C}{B} \Psi^2,$$

$$D \rightarrow D_r = \left| \frac{\beta B}{\gamma C} \right| D, \quad z^2 \rightarrow z_r^2 = \frac{m}{4\pi} \left(\frac{C}{e} \right)^2 \frac{C}{|B|} z^2, \quad L^2 \rightarrow L_r^2 = \frac{1}{2\pi m} \left(\frac{e}{C} \right)^2 \frac{C}{B^2} L^2, \quad (4)$$

$$\kappa_\Psi^2 = \frac{|B|}{2\pi} \left(\frac{mc}{e\hbar} \right)^2, \quad \kappa_P^2 = \frac{m}{\pi} \left(\frac{C}{2\kappa e} \right)^2 \frac{C}{\gamma} \left| \frac{\beta}{B} \right|, \quad \kappa_1 = \frac{|\beta^3|}{\gamma^2}, \quad \kappa_2 = \frac{|B^3|}{C^2}.$$

Как видно из (4) система уравнений (3) будет зависеть от характера фазовых переходов в каждой из подсистем. Всего может быть 4 набора; а) в обеих подсистемах имеет место фазовый переход второго рода; б) в обеих подсистемах имеет место фазовый переход первого рода; в) в сегнетоэлектрической подсистеме фазовый переход первого рода, а в подсистеме, характеризующейся сверхпроводимостью, наблюдается фазовый переход второго рода; г) в сегнетоактивной подсистеме имеется фазовый переход второго рода, а в сверхпроводящей подсистеме - первого рода. Таким образом, система уравнений (3) имеет вид

$$a) \frac{d^2 L_r}{dz^2} = \psi_r^2 L_r,$$

$$б) \frac{d^2 L_r}{dz^2} = \psi_r^2 L_r,$$

$$\frac{d^2 \psi_r}{dz^2} = \kappa_\psi^2 [(T_r^\psi + L_r^2) \psi_r + \psi_r^3 + \psi_r^5 + \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2 \psi_r], \quad \frac{d^2 \psi_r}{dz^2} = \kappa_\psi^2 [(T_r^\psi + L_r^2) \psi_r - \psi_r^3 + \psi_r^5 - \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2 \psi_r],$$

$$\frac{d^2 P_r}{dz^2} = \kappa_p^2 [T_r^p P_r + P_r^3 + P_r^5 + \frac{1}{\kappa_4} D_r \psi_r^2 P_r]; \quad \frac{d^2 P_r}{dz^2} = -\kappa_p^2 [T_r^p P_r - P_r^3 + P_r^5 - \frac{1}{\kappa_4} D_r \psi_r^2 P_r] \quad (5)$$

$$в) \frac{d^2 L_r}{dz^2} = \psi_r^2 L_r,$$

$$г) \frac{d^2 L_r}{dz^2} = \psi_r^2 L_r,$$

$$\frac{d^2 \psi_r}{dz^2} = \kappa_\psi^2 [(T_r^\psi + L_r^2) \psi_r + \psi_r^3 + \psi_r^5 - \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2 \psi_r], \quad \frac{d^2 \psi_r}{dz^2} = \kappa_\psi^2 [(T_r^\psi + L_r^2) \psi_r - \psi_r^3 + \psi_r^5 + \frac{1}{\kappa_2} D_r P_r^2 \psi_r],$$

$$\frac{d^2 P_r}{dz^2} = -\kappa_p^2 [T_r^p P_r - P_r^3 + P_r^5 + \frac{1}{\kappa_4} D_r \psi_r^2 P_r]; \quad \frac{d^2 P_r}{dz^2} = \kappa_p^2 [T_r^p P_r + P_r^3 + P_r^5 - \frac{1}{\kappa_4} D_r \psi_r^2 P_r]$$

в зависимости от характера фазовых переходов в каждой из подсистем. В случае отсутствия постоянного внешнего магнитного поля левые части во всех системах уравнений (5) обращаются в нуль и получаем обычные системы уравнений по определению параметров упорядочения $|I|$. По этой причине рассмотрим влияние поля как некоторую поправку к обычному решению, т.е.

$$\psi_r = \psi_0 + \varphi, \quad |\varphi| \ll |\psi_0|, \quad P_r = P_0 + \rho, \quad |\rho| \ll |P_0|. \quad (6)$$

Величины ψ_0 и P_0 описывают основное решение системы ($H=0$), а φ и ρ - поправки. Проанализируем решение системы (5а). Ограничиваясь линейным приближением получаем

$$\frac{d^2 L_r}{dz^2} = \psi_0^2 L_r, \quad \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \kappa_\psi^2 [L_r^2 \psi_0 + 2\psi_0^2 (1 + 2\psi_0^2) \varphi + \frac{2D_r}{\kappa_2} \psi_0 P_0 \rho], \quad (7)$$

$$\frac{d^2 \rho}{dz^2} = \kappa_p^2 [2P_0^2 (1 + 2P_0^2) \rho + \frac{2D_r}{\kappa_4} \psi_0 P_0 \varphi].$$

Важным вопросом при решении системы уравнений (7) являются граничные условия. Из физических соображений ясно, что наиболее сильное влияние постоянное внешнее магнитное поле будет оказывать на рассматриваемую систему недалеко от поверхности, так как из сверхпроводника магнитное поле выталкивается. По этой причине можно установить условия

$$\begin{aligned} H = L = 0, \quad P_r \rightarrow P_0, \quad \psi_r \rightarrow \psi_0, \quad z \rightarrow \infty \\ H = H_0 \cdot \frac{d\psi_r}{dz_r} = 0, \quad \frac{dP_r}{dz_r} = 0, \quad z \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Из первого уравнения системы (7) с учетом граничных условий получаем

$$L_r = -H_0 e^{-\psi_0 z}, \quad (9)$$

где H_0 - описывает величину постоянного магнитного поля на поверхности системы. Полученные результаты позволяют свести систему трех дифференциальных уравнений (7) к системе двух дифференциальных уравнений с граничными условиями (8)

$$\ddot{\varphi} - k\varphi - l\rho = R, \quad \ddot{\rho} - m\rho - n\varphi = 0, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} k = 2\kappa_\psi^2 \psi_0^2 (1 + 2\psi_0^2), \quad l = 2 \frac{D_r}{\kappa_2} \kappa_\psi^2 \psi_0 P_0, \\ R = \kappa_\psi^2 \psi_0 H_0^2 e^{-2\psi_0 z}, \quad m = 2\kappa_P^2 P_0^2 (1 + 2P_0^2), \quad n = 2 \frac{D_r}{\kappa_1} \kappa_P^2 \psi_0 P_0. \end{aligned} \quad (11)$$

Для определения общих решений системы (10), когда правые части уравнений равны нулю, необходимо разрешить обычный определитель второго порядка, что дает

$$S^4 - (k+m)S^2 - (ln - km) = 0, \quad (12)$$

откуда частные решения для функций φ и ρ могут быть представлены в виде

$$\varphi = C_1 e^{-S_1 z} + C_2 e^{-S_2 z}, \quad \rho = t_1 C_1 e^{-S_1 z} + t_2 C_2 e^{-S_2 z}, \quad (13)$$

где C_1 и C_2 , а также t_1 и t_2 постоянные коэффициенты, определяемые из граничных условий (8), а также системы уравнений (10). Показатели S_1 и S_2 равны

$$S_{1,2} = \left[\left\{ \kappa_\psi^2 \psi_0^2 (1+2\psi_0^2) + \kappa_p^2 \rho_0^2 (1+2\rho_0^2) \right\} \pm \sqrt{\left\{ \kappa_\psi^2 \psi_0^2 (1+2\psi_0^2) + \kappa_p^2 \rho_0^2 (1+2\rho_0^2) \right\}^2 + 4 \kappa_\psi^2 \kappa_p^2 \rho_0^2 \psi_0^2 \left\{ \frac{D_r^2}{\kappa_1 \kappa_2} - (1+2\psi_0^2)(1+2\rho_0^2) \right\}} \right]^{1/2} \quad (14)$$

Учитывая условия устойчивости системы /I/, очевидно, что остальные корни уравнения (12) ведут к расходящимся на бесконечности решениям, которые по определению не могут быть в согласии с граничными условиями. Коэффициенты t_1 и t_2 могут быть определены на основе одного из уравнений системы (10). Получаем

$$t_{1,2} = \frac{S_{1,2} - \kappa}{\ell} = \left\{ 2 \frac{D_r}{\kappa_2} \kappa_\psi^2 \rho_0^2 \psi_0 \right\}^{-1} \left[\left\{ \kappa_p^2 \rho_0^2 (1+2\rho_0^2) - \kappa_\psi^2 \psi_0^2 (1+2\psi_0^2) \right\} \pm \sqrt{\left\{ \kappa_\psi^2 \psi_0^2 (1+2\psi_0^2) + \kappa_p^2 \rho_0^2 (1+2\rho_0^2) \right\}^2 + 4 \kappa_\psi^2 \kappa_p^2 \rho_0^2 \psi_0^2 \left\{ \frac{D_r^2}{\kappa_1 \kappa_2} - (1+2\psi_0^2)(1+2\rho_0^2) \right\}} \right] \quad (15)$$

Частные решения системы (10) ищем в виде

$$\psi = C_3 e^{-2\psi_0 z}, \quad \rho = C_4 e^{-2\rho_0 z}, \quad (16)$$

откуда получаем систему уравнений по определению коэффициентов C_3 и C_4

$$(4\psi_0^2 - \kappa) C_3 - \ell C_4 = R_0, \quad (4\rho_0^2 - m) C_4 - r C_3 = 0, \quad (17)$$

где величина R_0 описывает коэффициент при экспоненте в формуле (11). Из системы (17) имеем

$$\left. \begin{aligned}
 C_4 &= \frac{\pi R_0}{(4\psi_0^2 - \kappa)(4\psi_0^2 - \pi) - \ell\pi} = \\
 &= \frac{\frac{D_r}{2\kappa_1} \kappa_p^2 \kappa_\psi^2 P_0}{[2 - \kappa_\psi^2(1 + 2\psi_0^2)][2\psi_0^2 - \kappa_p^2 P_0^2(1 + 2P_0^2)] - \frac{D_r^2}{\kappa_1 \kappa_2} \kappa_\psi^2 \kappa_p^2 P_0^2} H_0^2 = C_4^0 H_0^2, \\
 C_3 &= \frac{(4\psi_0^2 - \pi) R_0}{(4\psi_0^2 - \kappa)(4\psi_0^2 - \pi) - \ell\pi} = \\
 &= \frac{1/2 [2\psi_0^2 - \kappa_p^2(1 + 2P_0^2)] P_0^2 \kappa_\psi^2 \frac{1}{\psi_0}}{[2 - \kappa_\psi^2(1 + 2\psi_0^2)][2\psi_0^2 - \kappa_p^2 P_0^2(1 + 2P_0^2)] - \frac{D_r^2}{\kappa_1 \kappa_2} \kappa_\psi^2 \kappa_p^2 P_0^2} H_0^2 = C_3^0 H_0^2.
 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Общее решение системы (10) имеет вид

$$\psi - \psi_0 + c_1 e^{-s_1 z} + c_2 e^{-s_2 z} + c_3 e^{-2\psi_0 z}, \quad P_r - P_0 + c_1 t_1 e^{-s_1 z} + c_2 t_2 e^{-s_2 z} + c_4 e^{-2\psi_0 z} \quad (19)$$

Остается ещё определить коэффициенты c_1 и c_2 , что можно сделать на основе граничных условий (8):

$$s_1 c_1 + s_2 c_2 + 2\psi_0 c_3 = 0, \quad s_1 t_1 c_1 + s_2 t_2 c_2 + 2\psi_0 c_4 = 0, \quad (20)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned}
 C_1 &= \frac{\psi_0^2 \ell \kappa_\psi^2}{s_1} \frac{(s_2^2 - \kappa)(4\psi_0^2 - \pi) - \ell\pi}{(4\psi_0^2 - \kappa)(4\psi_0^2 - \pi) - \ell\pi} \frac{H_0^2}{\sqrt{(\kappa + \pi)^2 + (\ell\pi - \kappa\pi)}} = C_1^0 H_0^2, \\
 C_2 &= \frac{\psi_0^2 \ell \kappa_\psi^2}{s_2} \frac{(\kappa - s_1^2)(4\psi_0^2 - \pi) + \pi}{(4\psi_0^2 - \kappa)(4\psi_0^2 - \pi) - \ell\pi} \frac{H_0^2}{\sqrt{(\kappa + \pi)^2 + (\ell\pi - \kappa\pi)}} = C_2^0 H_0^2.
 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

В рассмотренном приближении, поведение основных характеристик системы на границе ($z = 0$) имеет вид

$$L_r^0 = -H_0, \quad \psi_r^0 = \psi_0 + C_1 + C_2 + C_3 \quad \text{и} \quad P_r^0 = P_0 + C_1 t_1 + C_2 t_2 + C_4, \quad (22)$$

откуда из полученных выше соотношений видно, что соотношения (22) пропорциональны квадрату внешнего постоянного магнитного поля.

Проведенный расчет может быть при необходимости уточнен путем следующих аппроксимаций, используя полученный результат в качестве нулевого приближения. Так, например, следующая поправка к величине L_r с учетом полученных выше соотношений может быть определена из уравнения

$$\frac{d^2 \Delta L_r}{dz^2} = 2\psi_0 \varphi L_r + \psi_0^2 \Delta L_r \quad (23)$$

с граничными условиями (8). Получаем

$$L_r = -H_0 e^{-\psi_0 z} + \Delta L_r = -\frac{H_0}{\psi_0} e^{-\psi_0 z} + H_0 \left[F_1^0 e^{-(s_1 + \psi_0)z} + F_2^0 e^{-(s_2 + \psi_0)z} - \frac{2C_3^0}{15\psi_0} e^{-3\psi_0 z} + F_3^0 e^{-\psi_0 z} \right], \quad (24)$$

где

$$F_1^0 = -\frac{2\psi_0 C_1^0}{s_1(s_1 + 2\psi_0)}, \quad F_2^0 = -\frac{2\psi_0 C_2^0}{s_2(s_2 + 2\psi_0)},$$

$$F_3^0 = 2 \left[\frac{(s_1 + \psi_0)C_1^0}{s_1(s_1 + 2\psi_0)} + \frac{(s_2 + \psi_0)C_2^0}{s_2(s_2 + 2\psi_0)} + \frac{C_3^0}{5\psi_0} \right]. \quad (25)$$

Вводя обычным образом величину глубины проникновения постоянного внешнего магнитного поля δ

$$\delta = \frac{1}{H_0} \int_0^{\infty} H dz = \frac{1}{H_0} |L_r^0| \quad (26)$$

получаем

$$\delta = \left| -\frac{1}{\psi_0} + H^2 (F_1^0 + F_2^0 + F_3^0 - \frac{2C_3^0}{15\psi_0}) \right| \quad (27)$$

Из проведенного анализа видно взаимовлияние сегнетоэлектрической подсистемы и подсистемы, характеризующейся сверхпроводимостью. Особенно это взаимовлияние наглядно проявляется при воздействии внешнего магнитного поля, вызывающего согласно проведенному исследованию пространственное распределение не только параметра упорядочения сверхпроводящей подсистемы, но и поляризации, что является принципиально новым эффектом.

Далее необходимо отметить, что работы в области сегнетоэлектрических, сегнетополупроводниковых, сегнетоферромагнитных и антисегнетоэлектрических твердых растворов /4,5/ показали влияние концентрации примеси на поведение физических характеристик упомянутых систем. Основной же эффект заключается в том, что концентрация примеси может существенным образом изменять температуру фазового перехода системы. Это позволяет расширить возможные рамки применения сегнетоактивных материалов в техническом отношении и дает также определенную надежду, что в некоторых твердых растворах, имеющих сегнетоэлектрическую и сверхпроводящую подсистемы, можно будет также в ограниченных пределах варьировать температуру фазовых переходов каждой из подсистем. Открытие же сверхпроводимости в кристалле Sr TiO_3 /6/ овещает высказанную гипотезу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Основы термодинамического описания систем с двумя параметрами упорядочения с учётом анизотропии. - См. настоящий сборник, с. 3-38.
2. Lynton E.A. Superconductivity. London, 1967, p.49-62.
3. Haar D.ter. Men of Physics L.D.Landau. Oxford-London-Edinburg-New York-Paris-Frankfurt. Pergamon Press, 1971, vol.1, p.138-167.
4. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Отв. ред. Смоленский Г.А. Л., "Наука", 1971. 476 с.
5. Ambler E., Colwell J.H., Hosler W.R. Magnetization and Critical Fields of Superconducting $SrTiO_3$. - "Phys.Rev.", 1966, vol.148, No.1, p.282-286.

ТЕРМОДИНАМИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ
МАЛОГО ОБЪЕМА

§1. Введение

Определение основных закономерностей поведения физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов малого объема представляет собой как самостоятельный интерес, так и чисто технический, позволяющий расширить различные приложения сегнетоэлектрических материалов. Подобная задача была поставлена /1-4/ и успешно решена /5-8/ для ферромагнитных материалов. Авторам данной работы представляется целесообразным использовать для разрешения проблемы сегнетоэлектрических кристаллов малого объема более простой и наглядный метод, основанный на основных принципах термодинамики и статистики, что позволяет по сравнению с работами /5-8/, где данная проблема решена для ферромагнитных кристаллов, избежать расчета внутренних полей в кристаллах, представляющего весьма сложную самостоятельную проблему, а также избежать громоздких численных расчетов на ЭВМ. Решение поставленной задачи проведено в рамках модифицированной теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира (Л-Г-Д).

§2. Термодинамический потенциал и условия устойчивости

Как это типично для термодинамического рассмотрения, основной проблемой при решении поставленной задачи является построение термодинамического потенциала. В случае малых частиц своеобразие заключается в необходимости учета поверхностной энергии, которая при определенных размерах имеет преобладающее значение. Следова-

тельно, термодинамический потенциал в общем случае можно представить в виде двух слагаемых

$$\varphi = V\rho_v + S\rho_s, \quad (1)$$

характеризующих вклад объемной и поверхностной энергий. Величины V и S характеризуют объем и поверхность кристалла соответственно, а ρ_v и ρ_s - плотность объемной и поверхностной энергии. Таким образом, для построения термодинамического потенциала в этом случае необходимо решить вопрос о представлении плотности поверхностной энергии кристалла. Согласно исследованиям данного вопроса на примере ферромагнитных кристаллов /5-8/, поверхностная плотность энергии существенным образом зависит от формы кристалла, характеризуемого единичным вектором нормали к поверхности $\vec{n} = n_1\vec{i} + n_2\vec{j} + n_3\vec{k}$ и ориентацией вектора упорядочения системы (для ферромагнетиков это спонтанная намагниченность $\vec{M} = M_1\vec{i} + M_2\vec{j} + M_3\vec{k}$, для сегнетоэлектриков - спонтанная поляризация $\vec{P} = P_1\vec{i} + P_2\vec{j} + P_3\vec{k}$). Для кубических кристаллов /5-8/, плотность поверхностной энергии приближенно может быть представлена согласно /7/ в виде $\rho_s \sim (\vec{n} \cdot \vec{M})^2$, т.е. пропорционально квадрату параметра упорядочения. Отсюда следует, что для более точного рассмотрения физических характеристик кристалла необходимо учитывать более высокие степени параметра упорядочения, а для решения проблемы сегнетоэлектрических кристаллов малого объема можно использовать основные положения теории Л-Г-Д /9/. Следовательно, термодинамический потенциал кристалла малого объема можно представить в виде

$$\begin{aligned} \varphi = & R^3 \left\{ \varphi_0^v + \alpha^v P^2 + \frac{\beta^v}{2} P^4 + \beta_1^v (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{\delta^v}{3} P^6 + \right. \\ & \left. + \gamma_1^v [P_x^2 P_y^2 (P_x^2 + P_y^2) + P_y^2 P_z^2 (P_y^2 + P_z^2) + P_z^2 P_x^2 (P_z^2 + P_x^2)] + \gamma_2^v P_x^2 P_y^2 P_z^2 \right\} + \\ & + R^2 \left\{ \varphi_0^s + \alpha^s P^2 + \frac{\beta^s}{2} P^4 + \beta_1^s (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{\delta^s}{3} P^6 + \right. \\ & \left. + \gamma_1^s [P_x^2 P_y^2 (P_x^2 + P_y^2) + P_y^2 P_z^2 (P_y^2 + P_z^2) + P_z^2 P_x^2 (P_z^2 + P_x^2)] + \gamma_2^s P_x^2 P_y^2 P_z^2 \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где α , β^1 , β_1 , γ ; γ_1 и γ_2 являются коэффициентами термодинамического разложения, величина R характеризует радиус сферической частицы, а символы "V" или "S" соответствуют объему или поверхности соответственно. Термодинамический потенциал представляется в форме (2) только для частиц сферической формы, так как в этом случае форма частиц наиболее симметрична и вклад поверхностной энергии определяется лишь симметрией кристалла. При более сложной форме частицы необходимо принимать во внимание также симметрию частицы, что сводится к введению в термодинамический потенциал дополнительных параметров. Это прежде всего параметры самой частицы, характеризующие объем и поверхность анализируемого кристалла, а также коэффициенты термодинамического разложения, описывающие симметрию параметра упорядочения по осям x , y и z . Например, для эллипсоида вращения вокруг оси z отдельные части термодинамического потенциала, характеризующие вклад по поверхностной энергии, будут преобразованы к следующему виду:

$$\beta_1 (p_x^2 p_y^2 + p_y^2 p_z^2 + p_z^2 p_x^2) \rightarrow \beta_1^0 p_x^2 p_y^2 + \beta_1^1 (p_y^2 p_z^2 + p_z^2 p_x^2)$$

$$\gamma_1 [p_x^2 p_y^2 (p_x^2 + p_y^2) + p_y^2 p_z^2 (p_y^2 + p_z^2) + p_z^2 p_x^2 (p_z^2 + p_x^2)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \gamma_1^0 p_x^2 p_y^2 (p_x^2 + p_y^2) + \gamma_1^1 [p_y^2 p_z^2 (p_y^2 + p_z^2) + p_z^2 p_x^2 (p_z^2 + p_x^2)], \quad (3)$$

так как нет полной симметрии по осям x , y и z . Симметрия определяется формой кристалла.

Из формулы (2) видно, что при достаточно больших значениях R (кристалл больших размеров) можно пренебречь поверхностными эффектами и анализировать лишь объемную часть термодинамического потенциала. В общем случае выражение (2) может быть преобразовано к более простому виду

$$\begin{aligned} \Phi = R^2 \{ & (R\varphi_0^y + \varphi_0^s) + (R\alpha^y + \alpha^s)P^2 + \frac{1}{2}(R\beta^y + \beta^s)P^4 + \\ & + (R\beta_1^y + \beta_1^s)(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{1}{3}(R\gamma^y + \gamma^s)P^6 + \\ & + (\gamma_1^s + R\gamma_1^y)[P_x^2 P_y^2 (P_x^2 + P_y^2) + P_y^2 P_z^2 (P_y^2 + P_z^2) + \\ & + P_z^2 P_x^2 (P_x^2 + P_z^2)] + (R\gamma_2^y + \gamma_2^s)P_x^2 P_y^2 P_z^2 \}. \end{aligned} \quad (4)$$

§3. Основные физические характеристики

На основе общего вида термодинамического потенциала можно получить основные характеристики кристалла. Проведем анализ влияния размеров сегнетоэлектрического кристалла на эти характеристики. Весьма важно также исследовать минимальное значение радиуса частицы, при котором еще существует упорядочение в кристалле. Для этой цели проанализируем поведение параметра упорядочения и условия устойчивости для каждой из фаз. При данных размерах частицы экстремальные значения параметров упорядочения могут быть найдены из системы уравнений

$$\left\{ \begin{aligned} P_x \{ & (R\alpha^y + \alpha^s) + (R\beta^y + \beta^s)P^2 + (R\beta_1^y + \beta_1^s)(P_y^2 + P_z^2) + (R\gamma^y + \gamma^s)P^4 + \\ & + (R\gamma_1^y + \gamma_1^s)[P_y^2(2P_x^2 + P_z^2) + P_z^2(2P_x^2 + P_z^2)] + (R\gamma_2^y + \gamma_2^s)P_y^2 P_z^2 \} = 0 \\ P_y \{ & (R\alpha^y + \alpha^s) + (R\beta^y + \beta^s)P^2 + (R\beta_1^y + \beta_1^s)(P_x^2 + P_z^2) + (R\gamma^y + \gamma^s)P^4 + \\ & + (R\gamma_1^y + \gamma_1^s)[P_x^2(2P_y^2 + P_z^2) + P_z^2(2P_y^2 + P_x^2)] + (R\gamma_2^y + \gamma_2^s)P_x^2 P_z^2 \} = 0, \\ P_z \{ & (R\alpha^y + \alpha^s) + (R\beta^y + \beta^s)P^2 + (R\beta_1^y + \beta_1^s)(P_y^2 + P_x^2) + (R\gamma^y + \gamma^s)P^4 + \\ & + (R\gamma_1^y + \gamma_1^s)[P_x^2(2P_z^2 + P_y^2) + P_y^2(2P_z^2 + P_x^2)] + (R\gamma_2^y + \gamma_2^s)P_x^2 P_y^2 \} = 0 \end{aligned} \right. \quad (5)$$

откуда вытекает естественным образом возможность четырех различных фаз:

1. $P_x = P_y = P_z = 0$;
2. $P_x \neq 0, P_y = P_z = 0$;
3. $P_x \neq 0, P_y \neq 0, P_z = 0$;
4. $P_x \neq 0, P_y \neq 0, P_z \neq 0$;

каждая из которых имеет свои уравнения для определения параметров упорядочения. Кроме того, система должна находиться в состоянии устойчивого равновесия по всем переменным, т.е. по P_x , P_y и P_z , так как частица всегда имеет постоянный, заранее фиксированный размер. Требование минимума термодинамического потенциала по всем проекциям параметра упорядочения имеет вид /9/:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_x} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_x} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_y} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_y} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_z} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2} \end{vmatrix} > 0, \quad (7)$$

и включает пять условий или неравенств, отмеченных в (7) сплошными и штриховыми линиями. Для простоты дальнейшего изложения удобно выписать элементы детерминанта (7), что дает:

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2} \right)_{P_x \neq 0} &= -4 P_x^2 [(R\beta^V + \beta^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_y^2 + P_z^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2} \right)_{P_y \neq 0} &= -4 P_y^2 [(R\beta^V + \beta^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_x^2 + P_z^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2} \right)_{P_z \neq 0} &= -4 P_z^2 [(R\beta^V + \beta^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_x^2 + P_y^2)], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x^2} \right)_{P_x = 0} &= -2[(R\alpha^V + \alpha^S) + \{R(\beta^V + \beta_1^V) + (\beta^S + \beta_1^S)\}]P^2 + (R\gamma^V + \gamma^S)P^4 + (R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_y^2 + P_z^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_y^2 P_z^2, \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y^2} \right)_{P_y = 0} &= 2[(R\alpha^V + \alpha^S) + \{R(\beta^V + \beta_1^V) + (\beta^S + \beta_1^S)\}]P^2 + (R\gamma^V + \gamma^S)P^4 + (R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_x^2 + P_z^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_x^2 P_z^2, \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z^2} \right)_{P_z = 0} &= 2[(R\alpha^V + \alpha^S) + \{R(\beta^V + \beta_1^V) + (\beta^S + \beta_1^S)\}]P^2 + (R\gamma^V + \gamma^S)P^4 + (R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_x^2 + P_y^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_x^2 P_y^2 \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_y} \right) &= 4 P_x P_y [(R\beta^V + \beta_1^V)R + (\beta^S + \beta_1^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_x^2 + P_y^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_z^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_x} \right) &= 4 P_y P_x [(R\beta^V + \beta_1^V)R + (\beta^S + \beta_1^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_y^2 + P_x^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_z^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_x \partial P_z} \right) &= 4 P_x P_z [(R\beta^V + \beta_1^V)R + (\beta^S + \beta_1^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_z^2 + P_x^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_y^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_x} \right) &= 4 P_x P_z [R(\beta^V + \beta_1^V) + (\beta^S + \beta_1^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_x^2 + P_z^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_y^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_z \partial P_y} \right) &= 4 P_y P_z [R(\beta^V + \beta_1^V) + (\beta^S + \beta_1^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_y^2 + P_z^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_x^2], \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P_y \partial P_z} \right) &= 4 P_y P_z [R(\beta^V + \beta_1^V) + (\beta^S + \beta_1^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 + 2(R\gamma_1^V + \gamma_1^S)(P_y^2 + P_z^2) + (R\gamma_2^V + \gamma_2^S)P_x^2], \end{aligned} \right. \quad (8)$$

откуда легко провести последовательный анализ решений системы (5) и условий устойчивости каждой из фаз. В наиболее простом случае парафазы получаем

$$R\alpha^V + \alpha^S > 0. \quad (9)$$

Для тетрагональной фазы эти условия приобретают вид

$$(R\beta^V + \beta^S) + 2(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 > 0 \quad (R\beta_1^V + \beta_1^S) + (R\gamma_1^V + \gamma_1^S)P^2 > 0, \quad (10)$$

а поведение параметра упорядочения может быть представлено соотношением

$$P^2 = \frac{-(R\beta^V + \beta^S) + \sqrt{(R\beta^V + \beta^S)^2 - 4(R\alpha^V + \alpha^S)(R\gamma^V + \gamma^S)}}{2(R\gamma^V + \gamma^S)}. \quad (11)$$

Термодинамический потенциал в состоянии равновесия равен

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0 + R^2 \left\{ (R\alpha^V + \alpha^S)P^2 + \frac{1}{2}(R\beta^V + \beta^S)P^4 + \frac{1}{3}(R\gamma^V + \gamma^S)P^6 \right\} = \\ &= \varphi_0 + R^2 \left\{ \frac{1}{2}P^2 [(R\alpha^V + \alpha^S) - \frac{1}{3}(R\gamma^V + \gamma^S)P^4] \right\} = \\ &= \varphi_0 + R^2 \left\{ -P^4 \left[\frac{1}{2}(R\beta^V + \beta^S) + \frac{2}{3}(R\gamma^V + \gamma^S)P^2 \right] \right\} = \\ &= \varphi_0 + R^2 \left\{ \frac{P^2}{3} [2(R\alpha^V + \alpha^S) + \frac{1}{2}(R\beta^V + \beta^S)P^2] \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Как уже было отмечено выше, при обычных размерах кристалла поверхностные эффекты незначительно влияют на поведение основных физических характеристик кристалла и в рамках теории Л-Г-Д ими можно пренебречь. При малых объемах системы это влияние приобретает преимущественное значение. Рассмотрим роль поверхностной энергии кристалла на поведение системы в окрестности точки фазового перехода (ФП) и начнем описание с наиболее простого случая ФП второго рода, когда параметр упорядочения изменяется непрерывным образом и в точке ФП со стороны кубической фазы равен нулю. В этом случае неравенство (10) с учетом (11) преобразуется к виду

$$R\alpha^V + \alpha^S < 0. \quad (13)$$

Из (13) видно, что ФП наступит при нарушении данного условия, т.е. в точке ФП величина коэффициента в разложении термодинамического потенциала при квадрате поляризации обращается в нуль. Аналогичные условия имеют место, когда поверхностная энергия пренебрежимо мала, а основную роль играет объемная энергия. В этом наиболее простом случае

$$\alpha^V = \alpha'_0 (T - T_0^V) - \frac{2\pi}{C_w} (T - T_0^V), \quad (14)$$

где C_w - постоянная Кюри-Вейсса, а T_0^V - температура ФП кристалла при больших размерах системы. Это позволяет записать условие ФП частицы малого объема в виде

$$R\alpha'_0 (T - T_0^V) + \alpha^S = 0, \quad (15)$$

откуда температура ФП частицы равна

$$T_0(R) = T_0^V - \frac{\alpha^S}{R\alpha'_0} = T_0^V - \frac{C_w}{2\pi R} \alpha^S. \quad (16)$$

Следовательно, температура ФП сегнетоэлектрической частицы малого объема весьма чувствительна к размерам и при уменьшении радиуса частицы очень быстро растет или падает в зависимости от знака α^S . Попробуем сейчас дать анализ

коэффициентов термодинамического разложения, характеризующих вклад поверхностной энергии (α^s , β^s и γ^s). Для этой цели рассмотрим с энергетической точки зрения наиболее выгодный объем сегнетоэлектрической частицы и поведение параметра упорядочения в окрестности точки ФП второго рода. Минимизируя термодинамический потенциал как по проекциям поляризации, так и по радиусу частицы, получаем следующую систему уравнений в случае тетрагональной фазы в окрестности температуры ФП второго рода:

$$\begin{cases} R(\alpha^V + \beta^V P^2 + \gamma^V P^4) + (\alpha^S + \beta^S P^2 + \gamma^S P^4) = 0, \\ R(3\alpha^V + \frac{3}{2}\beta^V P^2 + \gamma^V P^4) + (2\alpha^S + \beta^S P^2 + \frac{2}{3}\gamma^S P^4) = 0. \end{cases} \quad (17)$$

Отсюда, пренебрегая более высокими степенями разложения по квадрату поляризации, получаем следующее уравнение, характеризующее поведение параметра упорядочения

$$\alpha^V \alpha^S + (2\alpha^V \beta^S - \frac{1}{2} \alpha^S \beta^V) P^2 + (\frac{1}{2} \beta^V \beta^S - \alpha^S \gamma^V - \frac{7}{3} \alpha^V \gamma^S) P^4 + \dots = 0. \quad (18)$$

Из уравнения (18) видно, что с энергетической точки зрения при ФП второго рода системе выгодно иметь размеры, при которых поверхностные эффекты не влияют на температуру ФП кристалла, так как условием ФП системы является требование $\alpha^V \alpha^S = 0$. Учитывая, что α^S - постоянная величина, не зависящая от температуры, можно утверждать, что в этом случае ФП системы произойдет при температуре T_0^V , а следовательно, согласно соотношению (16) система имеет значительные размеры, когда

$$R \gg \frac{c_w}{2\pi \tau_0^V} |\alpha^S|. \quad (19)$$

Действительно, из системы уравнений (17) в окрестности точки ФП второго рода получаем следующее значение для энергетически наиболее выгодных размеров кристалла

$$R_{\text{EXTR}} = - \frac{\alpha^S}{\alpha^V} \frac{\alpha^V \alpha^S - \frac{1}{2} \alpha^S \beta^V}{2\alpha^V \alpha^S - \frac{3}{2} \alpha^S \beta^V}, \quad (20)$$

которое непосредственно вблизи точки ФП второго рода можно представить в виде

$$R_{\text{крит}} \rightarrow -\frac{4}{3} \frac{\alpha^3}{\alpha^V} \quad (21)$$

Соотношение (21) позволяет сделать тот важный вывод, что в случае ФП второго рода ФП происходит сразу во всем объеме кристалла, а не отдельно в её малых, ограниченных частях. Кроме того, учитывая, что в тетрагональной фазе $\alpha^V < 0$ можно заключить, что $\alpha^S > 0$. Следовательно, согласно (16) при уменьшении объема сегнетоэлектрической частицы, когда начинают играть роль поверхностные эффекты (в случае ФП второго рода), температура ФП кристалла падает.

С другой стороны известно, что существует определенный предел размера частицы, ниже которого в принципе не может существовать упорядоченное состояние системы /10/. Эту оценку легко провести на основе неравенств (10), первое из которых с учетом (11) можно преобразовать к виду

$$\sqrt{(R\beta^V + \beta^S)^2 - 4(R\alpha^V + \alpha^S)(R\gamma^V + \gamma^S)} > 0 \quad (22)$$

или

$$\begin{aligned} R^2(\beta^V{}^2 - 4\alpha^V\gamma^V) + 2R[\beta^V\beta^S - 2(\alpha^V\gamma^S + \alpha^S\gamma^V)] + (\beta^S{}^2 - 4\alpha^S\gamma^S) &\approx \\ \approx 2R[\beta^V\beta^S - 2(\alpha^V\gamma^S + \alpha^S\gamma^V)] + (\beta^S{}^2 - 4\alpha^S\gamma^S) > 0, \end{aligned} \quad (23)$$

так как при малых значениях радиуса частицы $R^2 \ll R$. Принимая во внимание предельный переход $R \rightarrow 0$ в условии (23), можно заключить, что

$$\beta^S{}^2 - 4\alpha^S\gamma^S < 0, \quad (24)$$

а следовательно, коэффициент $\gamma^S > 0$, так как $\alpha^S > 0$. На основе (23) критическое значение радиуса сегнетоэлектрической частицы может быть записано как

$$R_{\min} = - \frac{\beta^5 - 4\alpha^3 \gamma^5}{2[\beta^5 \beta^V - 2(\alpha^V \gamma^5 + \alpha^3 \gamma^V)]}, \quad (25)$$

что позволяет сделать вывод относительно коэффициента β^5 . Учитывая (24) и требование $R_{\min} > 0$, получаем $\beta^5 > 0$. Таким образом, подводя итог проведенному анализу, коэффициенты термодинамического разложения, характеризующие вклад поверхностной энергии в случае ФП второго рода, имеют следующие знаки

$$\alpha^5 > 0, \quad \beta^5 > 0, \quad \gamma^5 > 0, \quad (26)$$

а система в целом имеет ещё одну степень свободы, описывающую размеры частицы - в нашем случае радиус сегнетоэлектрической сферической частицы. Следовательно, изменение размеров частицы может изменять фазовое состояние системы. Размеры кристалла, при которых система переходит из упорядоченного состояния в парафазу, может быть представлена в виде

$$R_0(T) = \frac{C_w}{2\pi} \frac{\alpha^5}{T_0^V - T}, \quad (27)$$

т.е. если кристалл находится в тетрагональной фазе, а затем дробится, то частички сферической формы уже будут в парафазе, если их размеры будут меньше значения (27) - причем чем в более далекой области температур будет находиться система (более низкая температура), тем более меньшим должен быть радиус частицы, чтобы вызвать ФП. Проведенный анализ относится лишь к случаю ФП второго рода. Кроме того, как видно из (23), соотношение (25) получено и верно лишь для малых размеров частиц, в общем же случае необходимо пользоваться формулой (27).

Подобный анализ можно провести для ФП первого рода, когда параметр упорядочения меняется в точке ФП скачкообразно, а термодинамический потенциал непрерывным образом. Это позволяет найти ряд дополнительных соотношений в том

ке ФП /I2/:

$$3(R\rho^V + \rho^S)^2 = 16(R\alpha_0^V + \alpha_0^S)(R\gamma^V + \gamma^S), \quad (28)$$

откуда получаем

$$3\rho^{V^2} = 16\alpha_0^V\gamma^V, \quad 3\rho^{S^2} = 16\alpha_0^S\gamma^S, \quad 3\rho^V\rho^S = 8(\alpha_0^V\gamma^S + \alpha_0^S\gamma^V), \quad (29)$$

что может быть представлено в виде

$$\frac{\gamma^S}{\gamma^V} = \frac{\rho^S}{\rho^V} = \frac{\alpha_0^S}{\alpha_0^V}. \quad (30)$$

В случае ФП первого рода при больших размерах кристалла, когда, влияние поверхностных эффектов незначительно,

$$\alpha^V = \alpha_0^V + \alpha_0^V (\tau - \tau_0^V), \quad (31)$$

где α^V описывает поведение коэффициента α^V в точке ФП. Величина α_0^S в формулах (28)-(30) характеризует влияние поверхностной энергии на коэффициент α^V в точке ФП, а общий вид $R\alpha^V + \alpha^S$ может быть представлен как

$$R\alpha_0^V + \alpha_0^S + R\alpha_0^V (\tau - \tau_0^V) + \alpha^S. \quad (32)$$

Первые два слагаемые в (32) характеризуют поведение основных характеристик кристалла непосредственно в точке ФП, а остальные - сдвиг температуры ФП системы под влиянием поверхностных эффектов.

Учитывая, что $\rho^V < 0$, $\alpha_0^V > 0$ и $\gamma^V > 0$, на основе соотношений (28)-(30) можно заключить, что α_0^S и γ^S имеют одинаковые знаки между собой, а ρ^S имеет противоположный знак по сравнению с α_0^S или γ^S . Величина $(\alpha_0^V + \alpha_0^S)$ сохраняет тот же знак, что и коэффициент α_0^V и γ^S . Этот результат вытекает из поведения параметра упорядочения (II), а также из условий термодинамического равновесия в тетрагональной фазе (IO). Аналогичным образом можно показать, что $R\rho^V + \rho^S < 0$ и $R\gamma^V + \gamma^S > 0$.

Аналогично случаю ФП второго рода, как было показано выше, для ФП первого рода в принципе есть столь же стро-

гие ограничения на поведение коэффициентов термодинамического разложения. Так, согласно экспериментальным данным /Ю, II/, для кристаллов $BaTiO_3$ температура ФП кристалла с уменьшением объема растет, а следовательно, α^s в этом случае является отрицательной величиной. По сравнению с ФП второго рода, при ФП первого рода изменение размеров кристалла ведет к обратному эффекту. Следовательно, изменение температуры ФП системы с уменьшением её размеров может давать определенную информацию о характере ФП в кристалле в целом, в зависимости от того увеличивается или уменьшается температура ФП.

Таким образом, как для ФП первого рода, так и для ФП второго рода изменение размеров кристалла может изменять фазовое состояние системы, причем величина размеров системы, при которой имеет место ФП, может быть представлена в виде (27). Непосредственно в кристалле $BaTiO_3$ будет иметь место интересное явление. Если кристалл достаточно больших размеров находится в парафазе, а затем дробится, то частички сферической формы (если радиус не будет меньше критического значения, когда в принципе при данной температуре не может существовать упорядочение в системе) уже будут не в парафазе, а в упорядоченном состоянии - причем чем в более далекой парафазе будет находиться вся система (более высокая температура), тем более меньшим должен быть радиус частицы, чтобы вызвать ФП в упорядоченное состояние. Естественно, что при достаточно высокой температуре вернуть систему в упорядоченное состояние невозможно в принципе, так как радиус частицы должен был бы быть слишком малым по сравнению с R_{min} .

Для ФП первого рода соотношение (23), позволяющее рассчитать минимальное значение объема кристалла, при котором может существовать упорядочение, представляется в виде

$$2R [\beta^v \rho^s - 4\alpha_v^v r^0 - \frac{4\pi}{c_w} r^s (T - T_0^v) - 2\alpha^s \gamma^v] + [\frac{1}{4} \beta^{s^2} - 4\alpha^s r^s] > 0. \quad (33)$$

откуда

$$R_{\min} = \frac{2\alpha^s \gamma^s - 1/8 \beta^s{}^2}{\beta^v \beta^s - 4\alpha_0^v \gamma^s - 2\alpha^s \gamma^v - \frac{4\pi}{C_w} \gamma^s (T - T_0^v)} = \frac{C_1}{C_2 - \frac{4\pi}{C_w} \gamma^s (T - T_0^v)} \quad (34)$$

Результат (34), как видно из (23), имеет место лишь для частиц малого объема, однако основное следствие заключается в том, что $\gamma^s < 0$. Следовательно, согласно полученным ранее результатам (30) в случае ФП первого рода

$$\alpha_0^s < 0, \quad \gamma^s < 0, \quad \beta^s > 0, \quad \alpha^s < 0. \quad (35)$$

Последнее из неравенств (35) непосредственно вытекает из (33) при $R \rightarrow 0$.

На основе соотношения (27) можно получить верхнюю границу по температуре, выше которой систему невозможно вернуть из парафазы в сегнетофазу,

$$T_{\max} = T_0^v - \frac{C_w}{2\pi} \frac{\alpha^s}{R_{\min}}, \quad R_{\min} = \frac{C_1 + 2\gamma^s \alpha^s}{C_2} \quad (36)$$

Поведение параметра упорядочения в точке ФП первого рода при малых размерах частицы может быть представлено с учетом (30) в виде

$$P_0^2 = -\frac{3}{4} \frac{R\beta^v + \beta^s}{R\gamma^v + \gamma^s} = -\frac{3\beta^v}{4\gamma^v} \frac{R + \frac{\beta^s}{\beta^v}}{R + \frac{\gamma^s}{\gamma^v}} = -\frac{3}{4} \frac{\beta^v}{\gamma^v}, \quad (37)$$

откуда следует важный результат, что P_0^2 практически не зависит от радиуса частицы. Этот эффект может создавать впечатление при проведении эксперимента, что величина упорядочения при изменении размеров кристалла вообще не изменяется, а остается постоянной величиной /10, II/. Это имеет место лишь непосредственно в точке ФП. Возможно, что вблизи температуры ФП эта зависимость будет проявляться более "четко" формулой (II.). Получаем

$$P^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{R\beta^V + \beta^S}{R\gamma^V + \gamma^S} - \sqrt{\frac{1}{4} \frac{(R\beta^V + \beta^S)^2}{(R\gamma^V + \gamma^S)^2} - \frac{R\alpha_0 [T - T_0(R)]}{R\gamma^V + \gamma^S}} \right] =$$

$$= -\frac{\beta^V}{2\gamma^V} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\beta^V}{\gamma^V}\right)^2 - \frac{2\pi [T - T_0(R)]}{C_w (\gamma^V + 1/R \gamma^S)}}, \quad (38)$$

откуда видно, что влияние размеров сегнетоэлектрического кристалла характеризуется в (38) соотношением

$$\frac{2\pi}{C_w} \cdot \frac{T - T_0(R)}{\gamma^V + 1/R \gamma^S} \quad (39)$$

При уменьшении R , как видно из (16), значительно растет температура ФП. Однако по такому же закону растет и знаменатель в (39), что в конечном итоге в отдельных случаях может приводить к суммарному эффекту, когда величина параметра упорядочения весьма незначительно будет зависеть от размеров системы также и в окрестности точки ФП. Этот результат полностью совпадает с экспериментальными результатами, полученными В.Кенцигом /10, II/.

Следовательно, влияние размеров кристалла будет заметно на поведении параметра упорядочения при изменении радиуса сегнетоэлектрической частицы лишь вначале, когда только начинают влиять поверхностные эффекты. При дальнейшем уменьшении размеров системы поведение параметра упорядочения незначительно зависит от радиуса частицы, так как

$$\lim_{R \rightarrow 0} \frac{2\pi}{C_w} \cdot \frac{T - T_0(R)}{\gamma^V + 1/R \gamma^S} \rightarrow \frac{\alpha^S}{\gamma^S}, \quad (40)$$

откуда

$$P^2 = -\frac{\beta^V}{2\gamma^V} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\beta^V}{2\gamma^V}\right)^2 - \frac{\alpha^S}{\gamma^S}}, \quad (41)$$

т.е. величина параметра упорядочения системы становится постоянной величиной, не зависящей ни от температуры, ни от размеров кристалла вплоть до температуры ФП.

Рассмотрим далее наиболее выгодный с энергетической точки зрения размер сегнетоэлектрического кристалла, а также поведение квадрата поляризации в окрестности точки

ФП первого рода. Учитывая (17), получаем

$$R_{\text{EXTR}} = \frac{1/3 \gamma^3 P_{\text{EXTR}}^4 - (\alpha_0^S + \alpha^S)}{2[\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] + 1/2 \beta^V P_{\text{EXTR}}^2}, \quad (42)$$

где параметр упорядочения в этом случае представляется в виде

$$P_{\text{EXTR}}^2 = \frac{1/2 (\alpha_0^S + \alpha^S) \beta^V - 2 \beta^S [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)]}{2 \{ 1/2 \beta^V \beta^S - \gamma^V (\alpha_0^S + \alpha^S) - 1/3 \gamma^S [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] \}} + \quad (43)$$

$$\frac{\sqrt{\{ 1/2 (\alpha_0^S + \alpha^S) \beta^V - 2 \beta^S [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] \}^2 - 4 (\alpha_0^S + \alpha^S) [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] \{ 1/2 \beta^V \beta^S - \gamma^V (\alpha_0^S + \alpha^S) - 1/3 \gamma^S [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] \}}}{2 \{ 1/2 \beta^V \beta^S - \gamma^V (\alpha_0^S + \alpha^S) - 1/3 \gamma^S [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] \}}$$

Учитывая (30), выражение (43) преобразуется к виду

$$P_{\text{EXTR}}^2 = \frac{1/2 \beta^V (\alpha^S - 3 \alpha_0^S) - 2 \beta^S \alpha_0^V (T - T_0^V)}{2 \{ 1/2 \beta^V \beta^S - \frac{10}{3} \gamma^S \alpha_0^V - \gamma^V \alpha^S - 1/3 \gamma^S \alpha_0^V (T - T_0^V) \}} + \quad (44)$$

$$\frac{\sqrt{\{ 1/2 \beta^V (\alpha^S - 3 \alpha_0^S) - 2 \beta^S \alpha_0^V (T - T_0^V) \}^2 - 4 (\alpha_0^S + \alpha^S) [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] \{ 1/2 \beta^V \beta^S - \frac{10}{3} \gamma^S \alpha_0^V - \gamma^V \alpha^S - 1/3 \gamma^S \alpha_0^V (T - T_0^V) \}}}{2 \{ 1/2 \beta^V \beta^S - \frac{10}{3} \gamma^S \alpha_0^V - \gamma^V \alpha^S - 1/3 \gamma^S \alpha_0^V (T - T_0^V) \}}$$

Из полученных соотношений видно, что величины R_{EXTR} и P_{EXTR}^2 являются функциями температуры. Существует определенный предел по размерам кристалла, ниже которого не может существовать упорядочение. Это позволяет определить величину параметра упорядочения (43) в точке ФП. Учитывая (42) и условия устойчивости (10), получаем

$$R_{\text{EXTR}}^{\text{min}} = \frac{1/3 \gamma^3 P_*^4 - (\alpha_0^S + \alpha^S)}{2 [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] + 1/2 \beta^V P_*^2} = - \frac{\beta^S \cdot 2 \gamma^3 P_*^2}{\beta^V + 2 \gamma^V P_*^2}, \quad (45)$$

откуда

$$P_*^2 \approx \frac{2 \beta^S [\alpha_0^V + \alpha_0^V (T - T_0^V)] - \beta^V (\alpha_0^S + \alpha^S)}{2 (\alpha_0^S \gamma^V - \alpha_0^S \gamma^V) - 4 \alpha_0^V (T - T_0^V) \gamma^S - 1/2 \beta^V \beta^S} \quad (46)$$

Таким образом, величина квадрата поляризации в точке ФП при наиболее выгодных с энергетической точки зрения размерах кристалла представляется соотношением (46) и является функцией температуры T , при которой имеет место дан-

ный ФП. Результат (46) применим для области температур не выше T_{\max} (36).

Аналогичным образом можно провести анализ также для более сложных случаев, когда две или даже три компоненты вектора упорядочения не равны нулю (6). Рассмотрим более подробно решение 3 из совокупности (6). В этом случае уравнение для определения параметра упорядочения может быть представлено в виде

$$(R\alpha^v + \alpha^s) + [(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2}(R\beta_1^v + \beta_1^s)]P^2 + [(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{3}{4}(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]P^4 = 0, \quad (47)$$

откуда

$$P^2 = \frac{-(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2}(R\beta_1^v + \beta_1^s) + \sqrt{[(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2}(R\beta_1^v + \beta_1^s)]^2 - 4(R\alpha^v + \alpha^s)[(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{3}{4}(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]}}{2[(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{3}{4}(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]} \quad (48)$$

а термодинамический потенциал в равновесном состоянии с учетом (47) имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + R^2 \{ (R\alpha^v + \alpha^s)P^2 + \frac{1}{2}[(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2}(R\beta_1^v + \beta_1^s)]P^4 + \frac{1}{2}[(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{3}{4}(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]P^6 \} = \\ &= \Phi_0 + R^2 \frac{P^2}{2} \{ (R\alpha^v + \alpha^s) - \frac{1}{2}[(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{3}{4}(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]P^4 \} = \\ &= \Phi_0 - R^2 P^4 \{ \frac{1}{2}[(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2}(R\beta_1^v + \beta_1^s)] + \frac{1}{2}[(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{3}{4}(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]P^2 \} = \\ &= \Phi_0 + R^2 \frac{P^2}{3} \{ 2(R\alpha^v + \alpha^s) + \frac{1}{2}[(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2}[(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2}(R\beta_1^v + \beta_1^s)]P^2] \} \quad (49) \end{aligned}$$

Условия термодинамической устойчивости системы в этом случае имеют вид

$$(R\beta^v + \beta^s) + [2(R\gamma^v + \gamma^s) + (R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]P^2 > 0, \quad (R\beta_1^v + \beta_1^s) > \frac{1}{2}[(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) - (R\gamma_2^v + \gamma_2^s)]P.$$

$$\{ [2(R\beta^v + \beta^s) + (R\beta_1^v + \beta_1^s)] + [4(R\gamma^v + \gamma^s) + 3(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]P^2 \} [(R\beta_1^v + \beta_1^s) + (R\gamma_1^v + \gamma_1^s)]P^2 < 0 \quad (50)$$

Размер сегнетоэлектрической частицы, а также квадрат поляризации с точки зрения наиболее выгодного энергетического состояния могут быть определены из системы уравнений

$$\begin{cases} R[\alpha^v + (\beta^v + 1/2 \beta_1^v)P^2 + (\gamma^v + 3/4 \gamma_1^v)P^4] + [\alpha^s + (\beta^s + 1/2 \beta_1^s)P^2 + (\gamma^s + 3/4 \gamma_1^s)P^4] = 0 \\ R[3\alpha^v + 3/2(\beta^v + 1/2 \beta_1^v)P^2 + (\gamma^v + 3/4 \gamma_1^v)P^4] + [2\alpha^s + (\beta^s + 1/2 \beta_1^s)P^2 + 3/2(\gamma^s + 3/4 \gamma_1^s)P^4] = 0 \end{cases} \quad (51)$$

откуда получаем

$$R_{\text{EXT}} = \frac{1/3(\gamma^s + 3/4 \gamma_1^s)P_{\text{EXT}}^4 - \alpha^s}{2\alpha^v + 1/2(\beta^v + 1/2 \beta_1^v)P_{\text{EXT}}^2} \quad (52)$$

Поведение параметра упорядочения в этом случае определяется уравнением

$$\alpha^v \alpha^s + [2\alpha^v(\beta^s + 1/2 \beta_1^s) - 1/2 \alpha^s(\beta^v + 1/2 \beta_1^v)]P^2 + [1/2(\beta^v + 1/2 \beta_1^v)(\beta^s + 1/2 \beta_1^s) - \alpha^s(\gamma^v + 3/4 \gamma_1^v) - 7/3 \alpha^v(\gamma^s + 3/4 \gamma_1^s)]P^4 = 0 \quad (53)$$

Для ромбоэдрической фазы аналитические соотношения, характеризующие сегнетоэлектрическую микросистему, более громоздки по сравнению с предельными решениями. Параметр упорядочения определяется из уравнения

$$(R\alpha^v + \alpha^s) + [(R\beta^v + \beta^s) + 2/3(R\beta_1^v + \beta_1^s)]P^2 + [(R\gamma^v + \gamma^s) + 3/2(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + 1/6(R\gamma_2^v + \gamma_2^s)]P^4 = 0 \quad (54)$$

откуда имеем

$$P^2 = \frac{-(R\beta^v + \beta^s) + 2/3(R\beta_1^v + \beta_1^s) + \sqrt{[(R\beta^v + \beta^s) + 2/3(R\beta_1^v + \beta_1^s)]^2 - 4(R\alpha^v + \alpha^s)[(R\gamma^v + \gamma^s) + 3/2(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + 1/6(R\gamma_2^v + \gamma_2^s)]}}{2[(R\gamma^v + \gamma^s) + 3/2(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + 1/6(R\gamma_2^v + \gamma_2^s)]} \quad (55)$$

Термодинамический потенциал в этом случае определяется соотношением

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + R^2 \{ (R\alpha^v + \alpha^s)P^2 + [(R\beta^v + \beta^s) + 2/3(R\beta_1^v + \beta_1^s)] \frac{P^4}{2} + \frac{1}{3} [(R\gamma^v + \gamma^s) + 3/2(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + 1/6(R\gamma_2^v + \gamma_2^s)] P^6 \} = \\ = \Phi_0 + R^2 \frac{P^2}{2} \{ (R\alpha^v + \alpha^s) - 1/3 [(R\gamma^v + \gamma^s) + 3/2(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + 1/6(R\gamma_2^v + \gamma_2^s)] P^4 \} = \\ = \Phi_0 - R^2 P^4 \{ 1/2 [(R\beta^v + \beta^s) + 2/3(R\beta_1^v + \beta_1^s)] + 2/3 [(R\gamma^v + \gamma^s) + 3/2(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + 1/6(R\gamma_2^v + \gamma_2^s)] P^2 \} = \\ = \Phi_0 + R^2 \frac{P^2}{3} \{ 2(R\alpha^v + \alpha^s) + 1/2 [(R\beta^v + \beta^s) + 2/3(R\beta_1^v + \beta_1^s)] P^2 \}, \end{aligned} \quad (56)$$

p	φ	p ²
<p>$P_x \neq 0$ $P_y = 0$ $P_z = 0$</p>	$\varphi = \varphi_0 + R^2 \left[(R\alpha^x + \alpha^x) P^2 + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^y) P^4 + \frac{1}{3} (R\gamma^z + \gamma^z) P^6 \right] - \varphi_0 + R^2 \left[\frac{1}{2} P^2 [(R\alpha^x + \alpha^x) - \frac{1}{3} (R\gamma^z + \gamma^z) P^4] - \varphi_0 + R^2 (-P^4) \left[\frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^y) + \frac{2}{3} (R\gamma^z + \gamma^z) P^2 \right] \right] - \varphi_0 + R^2 \left[\frac{P^2}{3} [2(R\alpha^x + \alpha^x) + \frac{1}{2} (R\beta^y + \beta^y) P^2] \right]$	$(R\alpha^x + \alpha^x) + (R\beta^y + \beta^y) P^2 + (R\gamma^z + \gamma^z) P^4 = 0$
<p>$P_x \neq 0$ $P_y \neq 0$ $P_z = 0$</p>	$\varphi = \varphi_0 + R^2 \left[(R\alpha^x + \alpha^x) P^2 + \frac{1}{2} [(R\beta^y + \beta^y) + \frac{1}{2} (R\beta_1^y + \beta_1^y)] P^4 + \frac{1}{3} [(R\gamma^z + \gamma^z) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^z + \gamma_1^z)] P^6 \right] - \varphi_0 + R^2 \left[(R\alpha^x + \alpha^x) - \frac{1}{3} [(R\gamma^z + \gamma^z) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^z + \gamma_1^z)] P^4 \right] \frac{P^2}{2} - \varphi_0 - R^2 P^4 \left[\frac{1}{2} [(R\beta^y + \beta^y) + \frac{1}{2} (R\beta_1^y + \beta_1^y)] + \frac{2}{3} [(R\gamma^z + \gamma^z) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^z + \gamma_1^z)] P^2 \right] = \varphi_0 + R^2 \frac{P^2}{3} [2(R\alpha^x + \alpha^x) + \frac{1}{2} [(R\beta^y + \beta^y) + \frac{1}{2} (R\beta_1^y + \beta_1^y)] P^2]$	$(R\alpha^x + \alpha^x) + [(R\beta^y + \beta^y) + \frac{1}{2} (R\beta_1^y + \beta_1^y)] P^2 + [(R\gamma^z + \gamma^z) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^z + \gamma_1^z)] P^4 = 0$
<p>$P_x \neq 0$ $P_y \neq 0$ $P_z \neq 0$</p>	$\varphi = \varphi_0 + R^2 \left\{ (R\alpha^x + \alpha^x) P^2 + [(R\beta^y + \beta^y) + \frac{2}{3} (R\beta_1^y + \beta_1^y)] \frac{P^4}{2} + \frac{1}{3} [(R\gamma^z + \gamma^z) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^z + \gamma_1^z)] \frac{P^6}{2} \right\} - \varphi_0 + R^2 \frac{P^2}{2} \left\{ (R\alpha^x + \alpha^x) - \frac{1}{3} [(R\gamma^z + \gamma^z) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^z + \gamma_1^z)] + \frac{1}{3} [(R\beta_1^y + \beta_1^y)] P^2 \right\} - \varphi_0 + R^2 \frac{P^2}{3} \left\{ 2(R\alpha^x + \alpha^x) + \frac{1}{2} [(R\beta^y + \beta^y) + \frac{2}{3} (R\beta_1^y + \beta_1^y)] P^2 \right\}$	$(R\alpha^x + \alpha^x) + [(R\beta^y + \beta^y) + \frac{2}{3} (R\beta_1^y + \beta_1^y)] P^2 + [(R\gamma^z + \gamma^z) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^z + \gamma_1^z)] P^4 = 0$

Продолжение таблицы I

Условия равновесия	P_{EXTR}	R_{EXTR}
$(R\beta^v + \beta^s) + 2(R\gamma^v + \gamma^s) P^2 > 0$ $(R\beta_1^v + \beta_1^s) + (R\gamma_1^v + \gamma_1^s) P^2 > 0$	$\alpha^s \alpha^v + (2\alpha^v \beta^s - \frac{1}{2} \alpha^s \beta^v) P^2 +$ $+(\frac{1}{2} \beta^v \beta^s - \alpha^s \gamma^v - \frac{3}{2} \alpha^v \gamma^s) P^4 = 0$	$R_{EXTR} = \frac{\frac{1}{3} \beta^s \beta_{EXTR}^4 - \alpha^s}{2\alpha^v + \frac{1}{2} \beta^v P_{EXTR}^2}$
$(R\beta^v + \beta^s) + [2(R\gamma^v + \gamma^s) + (R\gamma_1^v + \gamma_1^s)] P^2 > 0$ $(R\beta_1^v + \beta_1^s) > \frac{1}{2} [(R\gamma_1^v + \gamma_1^s) - (R\gamma_2^v + \gamma_2^s)] P^2$ $\{ [2(R\beta^v + \beta^s) + (R\beta_1^v + \beta_1^s)] + [4(R\gamma^v + \gamma^s) + 3(R\gamma_1^v + \gamma_1^s)] P^2 \} \times$ $\times [(R\beta_1^v + \beta_1^s) + (R\gamma_1^v + \gamma_1^s) P^2] < 0$	$\alpha^v \alpha^s + [2\alpha^v (\beta^s + \frac{1}{2} \beta_1^s) - \frac{1}{2} \alpha^s (\beta^v +$ $+ \frac{1}{2} \beta_1^v)] P^2 + [\frac{1}{2} (\beta^v + \frac{1}{2} \beta_1^v) \times$ $\times (\beta^s + \frac{1}{2} \beta_1^s) - \alpha^s (\gamma^v + \frac{3}{4} \gamma_1^v) -$ $- \frac{7}{3} \alpha^v (\gamma^s + \frac{5}{4} \gamma_1^s)] P^4 = 0$	$R_{EXTR} = \frac{\frac{1}{3} (\gamma^s + \frac{3}{4} \gamma_1^s) P_{EXTR}^4 - \alpha^s}{2\alpha^v + \frac{1}{2} (\beta^v + \frac{1}{2} \beta_1^v) P_{EXTR}^2}$
$\{ [(R\beta^v + \beta^s) + \frac{1}{2} (R\beta_1^v + \beta_1^s)] + 2[(R\gamma^v + \gamma^s) +$ $+ \frac{2}{3} (R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + \frac{1}{12} (R\gamma_2^v + \gamma_2^s)] P^2 \} \times$ $\times [(R\beta_1^v + \beta_1^s) + \frac{1}{2} (R\gamma_2^v + \gamma_2^s) P^2] < 0$ $[3(R\beta^v + \beta^s) + 2(R\beta_1^v + \beta_1^s)] + 6[(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{2}{3} \times$ $\times (R\gamma_1^v + \gamma_1^s) + \frac{1}{6} (R\gamma_2^v + \gamma_2^s)] P^2 > 0$ $(R\beta^v + \beta^s) + 2[(R\gamma^v + \gamma^s) + \frac{2}{3} (R\gamma_1^v + \gamma_1^s)] P^2 > 0$	$\alpha^s \alpha^v + [2\alpha^v (\beta^s + \frac{2}{3} \beta_1^s) - \frac{1}{2} \alpha^s (\beta^v +$ $+ \frac{2}{3} \beta_1^v)] P^2 + [\frac{1}{2} (\beta^v + \frac{2}{3} \beta_1^v) \times$ $\times (\beta^s + \frac{2}{3} \beta_1^s) - \alpha^s (\gamma^v + \frac{2}{3} \gamma_1^v + \frac{1}{9} \gamma_2^v) -$ $- \frac{7}{3} \alpha^v (\gamma^s + \frac{2}{3} \gamma_1^s + \frac{1}{9} \gamma_2^s)] P^4 = 0$	$R_{EXTR} = \frac{\frac{1}{3} (\gamma_1^s + \frac{2}{3} \gamma_2^s + \frac{1}{9} \gamma_2^s) P_{EXTR}^4 - \alpha^s}{2\alpha^v + \frac{1}{2} (\beta^v + \frac{2}{3} \beta_1^v) P_{EXTR}^2}$

а условия термодинамического равновесия имеют вид

$$(R\rho^v \rho^s) + 2[(R\gamma^v \gamma^s) + \frac{2}{3}(R\gamma_1^v \gamma_1^s)] P^2 > 0,$$

$$[(R\rho_1^v \rho_1^s) + \frac{1}{3}(R\gamma_2^v \gamma_2^s) P^2] \{ [(R\rho^v \rho^s) + \frac{1}{2}(R\rho_1^v \rho_1^s)] + 2[(R\gamma^v \gamma^s) + \frac{2}{3}(R\gamma_1^v \gamma_1^s) + \frac{1}{12}(R\gamma_2^v \gamma_2^s)] P^2 \} < 0$$

$$[3(R\rho^v \rho^s) + 2(R\rho_1^v \rho_1^s)] + 6[(R\gamma^v \gamma^s) + \frac{2}{3}(R\gamma_1^v \gamma_1^s) + \frac{1}{9}(R\gamma_2^v \gamma_2^s)] P^2 > 0. \quad (57)$$

Энергетически наиболее выгодный размер сегнетоэлектрической частицы и поведение параметра упорядочения определяются системой уравнений

$$\left\{ \begin{aligned} & R[\alpha^v + (\beta^v + \frac{2}{3}\beta_1^v) P^2 + (\gamma^v + \frac{2}{3}\gamma_1^v + \frac{1}{9}\gamma_2^v) P^4] + \\ & + [\alpha^s + (\beta^s + \frac{2}{3}\beta_1^s) P^2 + (\gamma^s + \frac{2}{3}\gamma_1^s + \frac{1}{9}\gamma_2^s) P^4] = 0 \\ & R[3\alpha^v + \frac{2}{3}(\beta^v + \frac{2}{3}\beta_1^v) P^2 + (\gamma^v + \frac{2}{3}\gamma_1^v + \frac{1}{9}\gamma_2^v) P^4] + \\ & + [2\alpha^s + (\beta^s + \frac{2}{3}\beta_1^s) P^2 + \frac{2}{3}(\gamma^s + \frac{2}{3}\gamma_1^s + \frac{1}{9}\gamma_2^s) P^4] = 0 \end{aligned} \right. \quad (58)$$

откуда

$$R_{\text{EXTR}} = \frac{\frac{1}{3}(\gamma^s + \frac{2}{3}\gamma_1^s + \frac{1}{9}\gamma_2^s) P_{\text{EXTR}}^4 - \alpha^s}{2\alpha^v + \frac{1}{2}(\beta^v + \frac{2}{3}\beta_1^v) P_{\text{EXTR}}^2}, \quad (59)$$

а квадрат поляризации может быть определен из уравнения

$$\alpha^v \alpha^s + [2\alpha^s(\beta^s + \frac{2}{3}\beta_1^s) - \frac{1}{2}\alpha^s(\beta^v + \frac{2}{3}\beta_1^v)] P^2 + \\ + [\frac{1}{2}(\beta^v + \frac{2}{3}\beta_1^v)(\beta^s + \frac{2}{3}\beta_1^s) - \alpha^s(\gamma^v + \frac{2}{3}\gamma_1^v + \frac{1}{9}\gamma_2^v) - \frac{2}{3}\alpha^s(\gamma^s + \frac{2}{3}\gamma_1^s + \frac{1}{9}\gamma_2^s)] P^4 = 0. \quad (60)$$

Основные аналитические результаты анализа сегнетоэлектрических микросистем приведены в таблице I.

§4. Фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу

Начнем анализ с наиболее простого случая ФП второго рода. Для дальнейшего изложения удобно рассматривать плотность термодинамического потенциала в виде

$$\varphi = \varphi_0 + (\alpha^v + \frac{\alpha^s}{R}) P^2 + \frac{1}{2} \beta^v (1 + \frac{1}{R} \cdot \frac{\beta^s}{\beta^v}) P^4 - PE, \quad (61)$$

где E - напряженность внешнего постоянного электрического поля. Из условия минимума термодинамического потенциала (61) для области температур, когда

$$E^2 < \frac{2}{\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v})} \left[\frac{4\pi}{3c_w} \{T_0(R) - T\} \right] = \Delta, \quad (62)$$

поведение параметра упорядочения может быть представлено в виде

$$P(T, R) = \sqrt{\frac{2\pi \{T_0(R) - T\}}{3c_w \beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v})}} \cdot \frac{E}{\sqrt{\Delta}} \cos \delta, \quad (63)$$

где

$$\delta = \frac{1}{3} \arccos \frac{E}{\Delta} \sqrt{\beta^v (1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v}) \left[\frac{3c_w}{2\pi \{T_0(R) - T\}} \right]^3} \quad (64)$$

Для области

$$E^2 > \Delta \quad (65)$$

получаем

$$P(T, R) = \sqrt{\frac{E}{4\beta^v (1 + \frac{\beta^s}{R\beta^v})}} + A + \sqrt{\frac{E}{4\beta^v (1 + \frac{\beta^s}{R\beta^v})} - A}, \quad (66)$$

где

$$A = \sqrt{\left[\frac{E}{4\beta^v (1 + \frac{\beta^s}{R\beta^v})} \right]^2 + \left[\frac{2\pi \{T - T_0(R)\}}{3c_w \beta^v \left[1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v} \right]} \right]^3} \quad (67)$$

Из полученных соотношений видно, что уменьшение размеров сегнетоэлектрической частицы не только изменяет температуру ФП системы, но и уменьшает параметр упорядочения. На одном и том же расстоянии от температуры ФП системы поляризация кристалла с уменьшением размеров будет уменьшаться, так как $\beta^S > 0$. При наличии внешнего постоянного электрического поля в случае ФП II рода теряется понятие температуры ФП в её классическом понимании и требуется новое определение. Согласно [12], такое определение может быть связано с точкой перегиба T_D^* кривой параметра упорядочения и имеет вид

$$T_D^* - T_0 = \frac{\alpha^S}{2\pi} \frac{C_w}{R} + \frac{0,43}{\pi} \left[\beta^V \left(1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^S}{\beta^V} \right) \right]^{1/3} C_w E^{2/3} \quad (68)$$

Таким образом, уменьшение размеров кристалла при ФП второго рода уменьшает, а увеличение напряженности постоянного внешнего электрического поля увеличивает температуру ФП системы. В некоторых случаях возможна компенсация влияний. Ей соответствует

$$E = \frac{(\alpha^S)^{3/2}}{0,79 R^{3/2} \left[\beta^V \left(1 + \frac{\beta^S}{\beta^V} \frac{1}{R} \right) \right]^{1/2}} \quad (69)$$

Полученное соотношение может быть использовано для определения размеров сегнетоэлектрических микросистем.

Наличие постоянного внешнего электрического поля приводит также к качественному изменению поведения кривой диэлектрической проницаемости. В точке ФП второго рода диэлектрическая проницаемость становится конечной величиной, равной

$$\epsilon_{\text{max}} = \frac{4\pi}{3} E^{2/3} \frac{1}{\left[\beta^V \left(1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^S}{\beta^V} \right) \right]^{1/3}} \quad (70)$$

Откуда вытекает, что с уменьшением размеров кристалла диэлектрическая проницаемость также падает. Общее поведение кривой диэлектрической проницаемости в случае (62) имеет вид

$$\varepsilon(T, R) = \frac{C_w}{2[T_0(R) - T]} \frac{2}{4 \cos^2 \delta - 1} \quad (71)$$

В области температур (65) получаем

$$\varepsilon(T, R) = \frac{\pi}{3A\beta^v(1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v})} \left[\sqrt[3]{\frac{E}{4\beta^v(1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v})} + A} - \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta^v(1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v})} - A} \right] \quad (72)$$

Интересно отметить, что отношение значения диэлектрической проницаемости без влияния постоянного внешнего электрического поля, но в точке, где имеет место максимальное значение диэлектрической проницаемости при наличии поля к самому этому значению остается постоянной величиной, равной двум,

$$\frac{\varepsilon_{E=0}(T_1^*)}{\varepsilon_{\max}} = 2. \quad (73)$$

Однако в то же время уменьшение радиуса сегнетоэлектрической частицы приводит при наличии внешнего электрического поля к увеличению размытия ФП. Так для кривой диэлектрической проницаемости с учетом /12/ получаем

$$\Delta T(R) = \Delta T_0 \left(1 + \frac{1}{R} \frac{\beta^s}{\beta^v}\right)^{1/3}, \quad (74)$$

где

$$\Delta T_0 = \frac{1,857}{\pi} \beta^v \frac{1}{3} E^{2/3} C_w \quad (75)$$

характеризует величину размытия ФП при больших размерах кристалла, когда поверхностные эффекты незначительны.

Анализ поведения нелинейности, пьезомодуля, энтропии, теплоемкости и других характеристик кристалла в окрестности точки ФП второго рода при уменьшении размеров кристалла приводит к подобным же результатам, т.е. так же как и постоянное внешнее электрическое поле, уменьшение радиуса сегнетоэлектрической частицы приводит к понижению абсолютной величины фазических характеристик в

точке ФП, а сам ФП становится более размытым.

Подобный анализ можно провести для ФП первого рода. В этом случае

$$\Phi = \Phi_0 + \left[\frac{2\pi}{c_w} (\tau - \tau_0(\kappa)) + \alpha_0^v \left(1 + \frac{1}{R} \xi\right) \right] P^2 + \frac{1}{2} \beta^v \left(1 + \frac{1}{R} \xi\right) P^4 + \frac{1}{3} \gamma^v \left(1 + \frac{1}{R} \xi\right) P^6 - P E, \quad (76)$$

где согласно (30) и (35)

$$\xi = \frac{\alpha_0^s}{\alpha_0^v} = \frac{\beta^s}{\beta^v} = \frac{\gamma^s}{\gamma^v} \quad (77)$$

Величина ξ является отрицательной. Следовательно, уменьшение размеров сегнетоэлектрической частицы по абсолютной величине уменьшает коэффициенты термодинамического разложения. Из условия минимума получаем уравнение по определению поведения параметра упорядочения:

$$\left[\alpha_0^v \left(1 + \frac{\xi}{R}\right) + \frac{2\pi}{c_w} (\tau - \tau_0(\kappa)) \right] P + \beta^v \left(1 + \frac{\xi}{R}\right) P^3 + \gamma^v \left(1 + \frac{\xi}{R}\right) P^5 - \frac{E}{2} = 0 \quad (78)$$

Как было показано (38), при отсутствии постоянного внешнего электрического поля поляризация в точке ФП первого рода является постоянной величиной, не зависящей от размеров кристалла, а в её окрестности слабо зависящей функцией от радиуса частицы. Диэлектрическая проницаемость в этом случае будет также расти ($\alpha^v \left(1 + \frac{\xi}{R}\right)$ уменьшается), а сама кривая по своей форме будет приближаться к кривой диэлектрической проницаемости при ФП второго рода.

Подобный анализ можно провести для случая ФП первого рода в общем случае /12/. Так вводя безразмерную температуру, поляризацию и внешнее электрическое поле согласно выражениям

$$T_r = \frac{\alpha_0^v \left(1 + \frac{\xi}{R}\right) + \frac{2\pi}{c_w} [\tau - \tau_0(\kappa)]}{\beta^v} \cdot \frac{\alpha_0^v \gamma^v}{\beta^v} + \frac{2\pi}{c_w} \cdot \frac{\gamma^v}{\beta^v} \cdot \frac{[\tau - \tau_0(\kappa)]}{1 + \frac{1}{R}} \cdot P_r = P(T_r) \left[-\frac{\gamma^v}{\beta^v} \right]^{1/2}, E_r = E \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma^v}{\beta^v} \right)^{1/2} \frac{1}{1 + \frac{1}{R}} \quad (79)$$

уравнение (78) можно привести к виду

$$P_r^5 - P_r^3 + T_r P_r - E_r = 0 \quad (80)$$

В работе /12/ проведен численный расчет основных физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов в окрестности точки ФП первого рода в приведенном виде. Влияние поверхностных эффектов будет сводиться лишь к изменению масштабных коэффициентов, не меняя основных качественных законов поведения кристалла. Основной характеристикой в этом случае будет температура. Из (79) получаем

$$T = T_0(R) - \left[T_r - \frac{\alpha_0^v \delta^v}{\beta^v} \right] \cdot \frac{C_w}{2\pi} \frac{\beta^v}{\delta^v} \left(1 + \frac{\xi}{R} \right) \quad (81)$$

выражение, позволяющее охарактеризовать изменение масштаба по температурной оси. Из (81) видно, что уменьшение размеров сегнетоэлектрической частицы приводит к значительному сокращению ($\frac{\xi}{R} < 0$) масштабов по температурной оси в случае ФП первого рода. В этом смысле влияние постоянного внешнего электрического поля и уменьшение размеров кристалла является взаимно обратными воздействиями на поведение сегнетоэлектрической системы, так как электрическое поле размывает ФП, а уменьшение размеров сегнетоэлектрической частицы наоборот делает ФП более точечным. Из (79) видно также, что поведение параметра упорядочения в приведенном виде не включает в себя зависимости от размеров кристалла и таким образом, изменение радиуса сегнетоэлектрической частицы будет изменять поведение поляризации лишь через температурную зависимость (изменяется масштаб температурной оси), откуда очевидно, что в точке ФП первого рода величина поляризации остается постоянной величиной, не зависящей от размеров системы (37).

Анализ поведения основных физических характеристик кристалла в окрестности ФП первого рода, рассчитанных авторами в работе /12/: диэлектрической проницаемости, нелинейности, пьезомодуля

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \epsilon(T, R) \frac{\beta^v}{\delta^v} \left(1 + \frac{\xi}{R} \right), & N_r &= N(T, R) \frac{(-\beta^v)^{5/2}}{(\delta^v)^{3/2}} \left(1 + \frac{\xi}{R} \right), \\ \alpha_r &= d(T, R) \frac{(-\beta^v)^{3/2}}{\alpha(\delta^v)^{1/2}} \left(1 + \frac{\xi}{R} \right), \end{aligned} \quad (82)$$

также других свойств системы показывает, что изменение размеров сегнетоэлектрических кристаллов (уменьшение радиуса частицы) увеличивает масштаб по оси физических свойств системы. Учитывая изменение по температурной оси (8I), можно сделать вывод, что в этом случае физические характеристики кристалла будут более четко выраженными в окрестности точки ФП первого рода, а по своему виду напоминает поведение кристалла в окрестности ФП второго рода.

Таким образом, проведенный анализ дает достаточно полную информацию о различии в поведении сегнетоэлектрической системы при уменьшении размеров системы в случае ФП первого или второго рода, что может быть использовано для определения характера ФП.

Отсутствие детальных экспериментальных исследований на сегнетоэлектрических системах малого объема лишает возможности сравнения полученных теоретических результатов с экспериментом. Имеющиеся экспериментальные результаты носят качественный характер /IО, II/ и согласуются с полученными выше результатами.

§5. Основные выводы

Проведенный анализ поведения сегнетоэлектрических микросистем позволяет сформулировать следующие основные выводы:

1. Размеры сегнетоэлектрического кристалла существенным образом влияют на поведение основных физических характеристик системы и могут изменить фазовое состояние системы, т.е. вызвать ФП.

2. Поведение коэффициентов разложения, характеризующих вклад поверхностной энергии в общий термодинамический потенциал сегнетоэлектрической системы зависит от характера ФП: для ФП второго рода

$$\alpha^s > 0, \quad \beta^s > 0, \quad \gamma^s > 0,$$

для ФП первого рода

$$\alpha^s < 0, \quad \gamma^s < 0, \quad \beta^s > 0, \quad \alpha^s < 0,$$

и кроме того, существует связь

$$\frac{\alpha_0^s}{\alpha_0^v} = \frac{\beta^s}{\beta^v} = \frac{\delta^s}{\delta^v}$$

3. Температура ФП системы при значительном уменьшении её геометрических размеров уменьшается при ФП второго рода и увеличивается при ФП первого рода.

4. Рассмотрено наиболее выгодное с энергетической точки зрения состояние объема сегнетоэлектрической системы и её параметра упорядочения (табл. I).

5. Получено аналитическое выражение для минимального объема сегнетоэлектрической микросистемы, при котором может существовать упорядочение.

6. При ФП второго рода ФП переходит сразу непосредственно во всем объеме ($R \rightarrow \infty$), тогда как при ФП первого рода лишь в ограниченной области (для энергетически наиболее выгодного объема кристалла R ограничено).

7. Поведение параметра упорядочения в окрестности точки ФП первого рода при значительном уменьшении размеров кристалла является слабо зависящей функцией от температуры и радиуса частицы.

8. При ФП второго рода параметр упорядочения (на одном и том же расстоянии от температуры ФП) уменьшается с уменьшением размеров кристалла.

9. Увеличение постоянного внешнего электрического поля, воздействующего на сегнетоэлектрическую микросистему, вызывает рост температуры ФП кристалла, в то время как уменьшение её размеров ведет к обратному явлению, что может привести к эффекту, когда эти оба воздействия компенсируют друг друга.

10. Наличие внешнего постоянного электрического поля приводит к конечному значению диэлектрической проницаемости в точке ФП второго рода. Уменьшение размеров кристалла ведет к дальнейшему уменьшению диэлектрической проницаемости в точке ФП.

II. Изменение размеров сегнетоэлектрического кристалла не изменяет "закона двойки" отношения значения диэлектрической проницаемости без влияния постоянного внешнего электрического поля при температуре, где имеет место максимальное значение диэлектрической проницаемости при наличии поля к самому этому значению.

12. Для ФП второго рода при наличии внешнего постоянного электрического поля уменьшение размеров кристалла ведет к увеличению степени размытия ФП.

13. Уменьшение размеров сегнетоэлектрической микросистемы в целом для всех свойств значительно понижает по абсолютному значению экстремальные значения физических характеристик (при наличии постоянного внешнего электрического поля все характеристики системы в окрестности и в точке ФП второго рода конечны) в точке ФП, а сам ФП становится более размытым.

14. В случае отсутствия внешнего электрического поля параметр упорядочения в точке ФП первого рода является постоянной величиной, независимой от размеров кристалла.

15. Диэлектрическая проницаемость в окрестности точки ФП первого рода в случае отсутствия постоянного внешнего электрического поля при уменьшении размеров сегнетоэлектрического кристалла растет.

16. При ФП первого рода уменьшение размеров сегнетоэлектрического кристалла приводит к изменению температурной зависимости всех физических характеристик кристалла в том смысле, что температурная ось сохраняется по масштабу, а ось физических свойств по масштабу увеличивается, т.е. температурная ось сохраняется, а ось свойств удлиняется.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить проф. В.Кенцига за постоянный интерес к работе и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frenkel Y.I., Dorfman Y.G. Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies. - "Nature", 1930, vol. 126, pp. 274-275.
2. Kittel C. Теория структуры ферромагнитных областей в пленках и малых частицах . - "Phys. Rev.", 1946, vol. 70, pp. 965-969.
3. Neel L. Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins. - "Compt. Rend.", 1947, vol. 224, No. 21, pp. 1488-1490.
4. Вонсовский С.В. Магнетизм. М., "Наука", 1971. 1032 с.
5. Кондорский Е. Однодоменная структура в ферромагнетиках и магнитные свойства мелкодисперсных веществ. - "ДАН СССР", 1950, т. 70, № 2, с. 215-218.
6. Кондорский Е. Однодоменная структура в ферромагнетиках и магнитные свойства мелкодисперсных веществ. - "ДАН СССР", 1950, т. 74, № 2, с. 213-216.
7. Brown W.F. Micromagnetics. Interscience publishers. 1963, pp. 34-40.
8. Strikman S., Treves D. Micromagnetics. - In the book Magnetism, edited by George T. Rado and Harry Suhl, Academic Press, 1963, pp. 345-414.
9. Оркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1974, с. 3-184.
10. Anlicer M., Brugger H.R., Künzig W. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika III, Bariumtitanat BaTiO_3 . - "Helv. Phys. Acta", 1954, vol. 27, pp. 99-124.
11. Jaccard C., Künzig W., Peter M. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika I, Kaliumphosphat KH_2PO_4 . - "Helv. Phys. Acta", 1953, vol. 26, pp. 521-544.
12. Оркевич В.Э., Ролов Б.Н. Влияние внешнего электрического поля на физические характеристики сегнетоэлектрических и сегнетополупроводниковых твердых растворов в окрестности фазового перехода первого рода. - "Учен. зап. Латв. гос. ун-та", 1974, т. 206. Размытые фазовые переходы, вып. 6, с. 128-165.

КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Открытие сегнетоэлектрических кристаллов положило начало бурному и плодотворному использованию этих кристаллов в различных автоматических системах. Однако при решении технических вопросов большое значение приобретает вопрос размеров оборудования, а также области измеряемых параметров (температура, давление или объем), при которых будет использоваться данная автоматическая система. По этой причине приобретает важное значение как в чисто теоретическом, так и в прикладном отношении проблема влияния размеров сегнетоэлектрического кристалла на поведение его основных физических характеристик.

Экспериментальные работы такого плана были проведены в 1953/54 годах В.Кенцигом /1,2/ на примерах типичных сегнетоэлектриков: BaTiO_3 и KN_2PO_4 . Исследования проводились методом дифракции рентгеновских лучей, дифракции электронов, электронной микроскопии и непосредственно диэлектрическими измерениями. Работа носила в основном качественный характер и показала, что:

- 1) при достаточно малых размерах кристалла (KN_2PO_4 меньше по диаметру чем 4 000 Å) влияние поверхностных эффектов значительно;
- 2) температура фазового перехода кристалла с уменьшением диаметра частицы растет очень быстро и может превышать обычную температуру кристалла (120°C) на несколько сот градусов;
- 3) величина параметра упорядочения в точке фазового перехода не зависит от размеров кристалла;
- 4) существует минимальный размер сегнетоэлектрической частицы, при которой ещё может существовать упорядо-

чение. Ниже этих размеров упорядочение не может существовать в принципе. Критический размер частицы для $BaTiO_3$ представляет собой порядка 100 Å, что совпадает с размерами областей Кенцига, в теории размытых фазовых переходов, предложенной авторами /3/;

5) фазовый переход всей системы (эксперименты проводились на коллоидном растворе сегнетоэлектрических частиц) с уменьшением размеров частицы становится более и более размытым.

Теоретический анализ первых четырех результатов дан авторами в работе /4/. Данная работа представляет собой дальнейшее изучение данной проблемы и описание системы коллоидного раствора сегнетоэлектрических частиц.

Анализ коллоидного раствора сегнетоэлектрических частиц может быть проведен на основе модели двухфазового равновесия /5/, практически совпадающей с разработанной авторами модели областей Кенцига /6/. Основные положения данного приближения могут быть сформулированы на основе статистической физики. Для этой цели рассмотрим систему, характеризующуюся давлением p , температурой T , объемом V и предположим, что она состоит из n молекул. Вероятность того, что данная система находится в состоянии, определяемом объемом V , равна

$$f(V) = \frac{\rho(n, V, T) e^{-P V / k T}}{\sum \rho(n, V, T) e^{-P V / k T}}, \quad (1)$$

где функция $\rho(n, V, T)$ - плотность вероятности. При макроскопических размерах системы величина $f(V)$ согласно (1) будет характеризоваться δ -образной зависимостью, отличной от нуля лишь для определенного объема. Вероятность найти систему при других значениях объема практически равна нулю. Несколько другая ситуация наблюдается для микрочастиц, когда флуктуация объема системы приобретает значительное влияние, а графическая интерпретация функции (1) отличается от δ -функции, так как имеется вероятность отличия от нуля, что система имеет не объем V , а близкий к величине V . Проведенное рассуждение правомерно лишь для области переменных, когда си-

стема находится вдали от точки фазового перехода (ФП), так как непосредственно в точке ФП любая флуктуация переменных переведет систему либо в фазу А с объемом V_A , либо в фазу В с объемом V_B . Следовательно, в этом случае функции $f_i(V)$ будет иметь два всплеска: один для фазы А и другой для фазы В. Вероятность найти систему непосредственно в точке ФП будет незначительна и практически равна нулю. Таким образом, система будет находиться либо в одной, либо в другой фазе, а её размеры будут влиять лишь на поведение функции $f(V)$ в каждой из фаз.

Коллоидный раствор сегнетоэлектрических частиц малого объема представляет собой в этом случае статистический ансамбль отдельных систем, каждая из которых находится в одной из фаз, а сам ансамбль в области ФП представляет собой суперпозицию фазы А и В. Предположим, что ансамбль включает N отдельных систем, из которых N_A находится в фазе А, а N_B - в фазе В. Тогда термодинамический потенциал всего ансамбля с учетом энтропийного члена имеет вид

$$\Phi = N_A F_A + N_B F_B - kT \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}, \quad (2)$$

где F_A и F_B термодинамический потенциал одной системы в фазе А и В соответственно. Учитывая, что величина $N = N_A + N_B$ достаточно велика, после минимизации (2) получаем основное соотношение, позволяющее характеризовать фазовое состояние всего ансамбля

$$\eta = \frac{N_B}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\Delta F/kT}}, \quad \Delta F = F_A - F_B, \quad 1 - \eta = \frac{N_A}{N} = \frac{e^{-\frac{\Delta F}{kT}}}{1 + e^{-\Delta F/kT}} \quad (3)$$

Таким образом, величина η характеризует какая часть ансамбля находится в новой фазе В. Часть $(1 - \eta)$ по-прежнему находится в старой фазе А. Соотношение (3) позволяет представить термодинамический потенциал (2) в виде

$$\Phi = NF = N \{ \eta F_B + (1 - \eta) F_A + kT \ln [\eta \ln \eta + (1 - \eta) \ln (1 - \eta)] \} \quad (4)$$

где F - средний термодинамический потенциал, приходящийся

ся на одну систему. Учитывая, что производная от термодинамического потенциала по давлению p при постоянных n и T , есть объем системы, а также предполагая, что каждая система представляет собой сферическую частицу с радиусом R , получаем

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial p}\right)_{n,T} = V_A = \frac{4\pi}{3} R_A^3, \quad \left(\frac{\partial F_B}{\partial p}\right)_{n,T} = V_B = \frac{4\pi}{3} R_B^3. \quad (5)$$

Принимая также во внимание, что с учетом (3)

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_{n,T} = -\left(\frac{\partial}{\partial p}(1-\eta)\right)_{n,T} = \frac{4\pi}{3kT}(R_A^3 - R_B^3)\eta(1-\eta), \quad (6)$$

средний объем системы может быть представлен в виде

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{n,T} = v = \frac{4\pi}{3} [\eta R_B^3 + (1-\eta) R_A^3] = \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (7)$$

или

$$R^3 = \eta R_B^3 + (1-\eta) R_A^3. \quad (8)$$

Следовательно, средний объем системы, а таким образом, и объем всего ансамбля является простой линейной комбинацией объемов ансамбля в фазах А и В соответственно. Аналогичным образом на основе (4) легко ввести понятие среднего химического потенциала одной молекулы

$$\varphi = \frac{F}{n} = \eta \varphi_B + (1-\eta) \varphi_A + \frac{kT}{n} [\eta \ln \eta + (1-\eta) \ln (1-\eta)]. \quad (9)$$

Непосредственно в точке ФП первого рода термодинамический потенциал различных фаз становится одинаковым ($\Delta\varphi = 0$), а функция η (назовем её функцией включения) будет равна половине, откуда соотношение (9) приобретает вид

$$\varphi = \varphi_A - \frac{kT}{n} \ln 2, \quad (10)$$

а объем системы становится равным

$$V = \frac{1}{2} (V_A + V_B) \quad (11)$$

Наряду со средним химическим потенциалом системы (9), для анализа ФП удобно ввести понятие локального (дифференциального) химического потенциала

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{P,T} = \eta \mu_B + (1-\eta) \mu_A, \quad (12)$$

где μ - есть дифференциальный химический потенциал системы, а μ_A и μ_B - дифференциальные потенциалы фазы А и В соответственно. В точке ФП согласно (12) получаем

$$\mu = 1/2 (\mu_A + \mu_B). \quad (13)$$

Приведенные результаты позволяют сформулировать ряд полезных соотношений. Так, например, учитывая соотношение (11), можно утверждать, что отрезок $OB = OC$ (рис. 1а). Это позволяет в свою очередь на экспериментальной кривой размытого ФП определять величину p_0 (точку ФП по оси давления). Аналогичная картина будет иметь место, если вместо давления рассматривать температуру. Следовательно, точка ФП определяется как точка пересечения экспериментальной кривой с прямой, параллельной оси V , когда отрезки этой прямой, расположенные между определяемой точкой и экстраполированными кривыми объемов каждой из фаз равны между собой (рис. 1а). Естественно, что в качестве переменной может выступать как давление, так и температура, так как функция включения может быть функцией обоих аргументов.

Кроме того, важно отметить, что заштрихованная площадь AOB на рис. 1а равна заштрихованной площади COD , так как равенство

$$\int_{P_A}^{P_0} (V_A - V) dp = \int_{P_0}^{P_D} (V - V_B) dp \quad (14)$$

можно записать в виде

$$\int_{P_A}^{P_0} V_A dp + \int_{P_0}^{P_D} V_B dp = \int_{P_A}^{P_0} V dp, \quad (15)$$

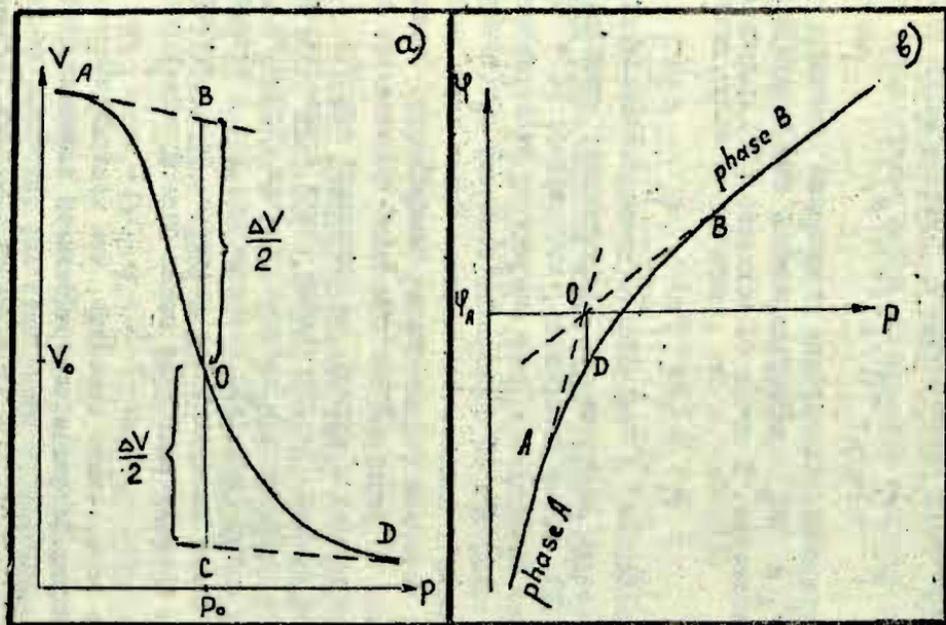


Рис. I. Фазовая диаграмма при фазовом переходе первого рода.

откуда получаем

$$F_A(p_0) - F_A(p_A) + F_B(p_0) - F_B(p_0) - F(p_D) - F(p_A). \quad (16)$$

Согласно предыдущему утверждению, термодинамические потенциалы различных фаз в точке ФП первого рода равны, то есть $F_A(p_0) = F_B(p_0)$. С другой стороны, согласно соотношению (4) в точке А, где $\eta = 0$, имеет место равенство $F(p_A) = F_A(p_A)$. Аналогично в точке D имеем $F_B(p_D) = F(p_D)$, что в совокупности доказывает равенство (16), а следовательно, и равенство площадей AOB и COD на рис. I.а. Если заменить сейчас переменную p на температуру, то из (14) сразу видно, что в этом случае равенство площадей не имеет места в общем случае.

Поведение среднего химического потенциала (9) может быть графически представлено в общем случае рис. I.б, откуда видно, что в точке ФП величина φ будет тем ближе к значению φ_A (напомним, что в точке ФП $\varphi_A = \varphi_B$), а сам процесс ФП, следовательно, более точечный, чем больше система, т.е. при $n \rightarrow \infty$ (10). Таким образом, $OP = \frac{\kappa T}{n} \ln 2$ (рис. I.б).

Рассмотрим далее более детально зависимость объема системы от давления. Дифференцируя соотношение (7), получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} = (1-\eta) \left(\frac{\partial V_A}{\partial p}\right)_{n,T} + \eta \left(\frac{\partial V_B}{\partial p}\right)_{n,T} - \frac{\eta(1-\eta)}{\kappa T} (V_A - V_B)^2, \quad (17)$$

откуда в точке ФП зависимость удельного объема одной молекулы от давления может быть представлена в виде

$$\frac{\partial V}{\partial p} \approx - \frac{\eta}{4\kappa T_0} (V_A - V_B)^2, \quad (18)$$

где V - средний объем молекулы системы, а V_A и V_B объемы молекул А и В соответственно. Соотношение (18) позволяет определить также зависимость радиуса системы от величины давления в точке ФП:

$$\frac{\partial R}{\partial p} \approx - \frac{\pi}{8\kappa T_0} \left[\frac{R_A^3 - R_B^3}{R} \right]^2. \quad (19)$$

Соотношение (19) приближенно и верно лишь для достаточно больших значений n , когда в соотношении (17) можно пренебречь двумя первыми слагаемыми. Поведение энтропии системы с учетом (4) может быть представлено в виде

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, n} = (1-\eta) S_A + \eta S_B - k [(1-\eta) \ln(1-\eta) + \eta \ln \eta], \quad (20')$$

где

$$S_A = \left(\frac{\partial F_A}{\partial T} \right)_{p, n} \quad \text{и} \quad S_B = \left(\frac{\partial F_B}{\partial T} \right)_{p, n}$$

В точке ФП формула (20) приводит к виду

$$S = \frac{1}{2} (S_A + S_B) + k \ln 2, \quad (21)$$

откуда видно, что в этом случае соотношения площадей и отрезков кривых рис. 1а не имеют места, так как имеется дополнительное слагаемое $k \ln 2$. Однако при достаточно больших n , последнее слагаемое пренебрежимо мало, так как S порядка $n k$.

Представляется полезным дополнительный анализ соотношений типа Клапейрона-Клаузиуса для рассматриваемого статистического ансамбля. Прежде всего необходимо учесть, что в точке ФП первого рода термодинамический потенциал обеих фаз один и тот же, т.е. $F_A = F_B$, а следовательно, и $dF_A = dF_B$. Согласно классической термодинамике имеем

$$dF = -SdT + Vdp + \mu dn, \quad (22)$$

откуда

$$d[n(\varphi - \mu)] = -SdT + Vdp - nd\mu. \quad (23)$$

Следовательно, с учетом соотношения

$$(\varphi - \mu) dn = -SdT + Vdp - nd\varphi = -SdT + Vdp - dF \quad (24)$$

термодинамический потенциал системы может быть представлен в виде

$$dF = -SdT + Vdp + (\mu - \varphi) dn, \quad (25)$$

откуда равенство приращений термодинамического потенциала различных фаз в точке ФП сводится к соотношению

$$-(S_A - S_B) dT + (V_A - V_B) dp + (M_A - M_B) dn = 0. \quad (26)$$

При получении результата (26) учтено, что в точке ФП имеет место равенство $\varphi_A = \varphi_B$. Результат (26) позволяет получить ряд полезных соотношений

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta S}{\Delta V} - \frac{3}{4\pi} \frac{\Delta S}{(R_A^3 - R_B^3)}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_p = \frac{\Delta M}{\Delta S}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T = -\frac{\Delta M}{\Delta V} - \frac{3}{4\pi} \frac{\Delta M}{(R_A^3 - R_B^3)}, \quad (27)$$

первое из которых представляет собой обычное соотношение Клапейрона-Клаузиуса, а последние два типичны лишь для анализируемого статистического ансамбля. Следовательно, с учетом (18) и (27) в дополнении к классическому уравнению Клапейрона-Клаузиуса в точке ФП первого рода имеем следующие соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_n \propto -\frac{n}{4\kappa T} \Delta V^2, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T = -\frac{\Delta M}{\Delta V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_p = \frac{\Delta M}{\Delta S}. \quad (28)$$

Как видно из проведенного анализа, основной характеристикой статистического ансамбля в этом случае является функция η , поведение которой в окрестности точки ФП рассмотрим ниже. В общем случае термодинамический потенциал для каждой из фаз можно разложить в ряд в окрестности точки ФП по температуре, давлению или другому, интересующему нас параметру. Так предполагая, что ФП происходит при давлении p_0 , получаем

$$F_A = F_A(p_0) + \left(\frac{\partial F_A}{\partial p}\right)_{p_0} (p - p_0) + \dots = F_A^0 + V_A(p - p_0) + \dots \quad (29)$$

Учитывая, что для фазы В имеем аналогичное соотношение, а также принимая во внимание, что $F_A^0 = F_B^0$, функция включения будет иметь вид

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(V_A - V_B)}{\kappa T} (p_0 - p)\right]} \quad (30)$$

Аналогичным образом для температуры

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{q}{kT T_0} (T_0 - T) \right]}, \quad (31)$$

где q - определяет теплоту ФП для перевода системы из фазы А в фазу В. Таким образом, в общем случае функция включения может быть представлена в виде

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp [A V (y_0 - y)]}, \quad (32)$$

где A - постоянная, а $Y = p$ или T . В первом случае $A = \frac{\Delta V}{kT}$,

где ΔV - изменение объема всего ансамбля, а во втором случае $A = \frac{q}{kT T_0}$, где q - теплота ФП единицы объема. Следова-

тельно, размеры системы существенным образом влияют на поведение функции включения, а таким образом и всех физических характеристик кристалла в окрестности ФП. Можно ввести количественную характеристику размытия, связанную с поведением функции включения. Так производная от η по T связана /3/ с теплоемкостью системы и представляет собой колоколообразную зависимость. Область температур, при которой теплоемкость вдвойне уменьшается по сравнению с максимальным значением непосредственно в точке ФП определяет полуширину кривой. Согласно /3/, с учетом (32) получаем

$$\Delta T = \frac{3.52}{\Delta V} \sim \frac{1}{V}, \quad (33)$$

т.е. размытие обратно пропорционально объему системы.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить проф. В.Кенцига за внимание к работе и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anlicher M., Brugger H.R., Känzig W. Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika III, Bariumtitanat BaTiO_3 . - "Helv. Acta Phys.", 1954, vol.27, S.99-124.
2. Faccard C., Känzig W., Peter M. Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika I, Kaliumphosphat K_2PO_4 . - "Helv. Acta Phys.", 1953, vol.26, S.521-544.
3. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972, 312 с.
4. Бркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамика сегнетоэлектрических кристаллов малого объема. - См. настоящий сборник, с.40-48.
5. Hill T.L. Thermodynamics of small systems, New York, Amsterdam, 1963, p.1-163.
6. Ролов Б.Н. Аномальная часть коэффициента теплового расширения вблизи точки размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Физика твердого тела", 1969, т. II, с.1056-1058.

К АКСИОМАТИКЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ В МОДЕЛЬНЫХ ТЕОРИЯХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

I. Введение

При изучении кооперативных явлений, зависящих от времени, в качестве модельных систем, испытывающих фазовый переход, в литературе [1-4] рассматриваются модели, общим для которых является тот факт, что переменные $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$, необходимые для задания возможных конфигураций решетки, состоящей из N узлов, не являются динамическими переменными. Кинетика описывается с помощью основного кинетического уравнения

$$\frac{d}{dt} P(\vec{\sigma}, t) = \sum_{\vec{\sigma}'} [x(\vec{\sigma}'|\vec{\sigma}) P(\vec{\sigma}', t) - x(\vec{\sigma}|\vec{\sigma}') P(\vec{\sigma}, t)], \quad (1)$$

где вектор $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ задает состояние системы, $P(\vec{\sigma}, t)$ - вероятность встретить в момент времени t состояние системы $\vec{\sigma}$, $x(\vec{\sigma}'|\vec{\sigma})$ - вероятность перехода в единицу времени из состояния $\vec{\sigma}'$ в $\vec{\sigma}$. Условие детального баланса

$$\frac{x(\vec{\sigma}'|\vec{\sigma})}{x(\vec{\sigma}|\vec{\sigma}')} = \frac{p(\vec{\sigma})}{p(\vec{\sigma}')}, \quad (2)$$

где $p(\vec{\sigma})$ - равновесная функция распределения не определяет однозначно вероятности перехода $x(\vec{\sigma}'|\vec{\sigma})$.

В данной работе рассматривается как общий способ получения основного кинетического уравнения, исходя из представлений о конкретном механизме упорядочения в системе, так и сформулированы дополнительные требования при аксио-

матике моделей, зависящих от времени, устраняющие указанную неоднозначность.

2. Кинетическое уравнение

Процесс изменения состояния системы $\vec{\sigma}$ со временем считаем последовательностью случайных элементарных событий. Понятие элементарное событие зависит от природы рассматриваемой системы. В ферромагнитном варианте модели Изинга элементарным событием упорядочения следует считать изменение значения одной из переменных σ_i при фиксированном состоянии других узлов решетки, в модели бинарного сплава — обмен местами двух атомов, являющихся ближайшими соседями. Одному событию упорядочения при этом соответствует изменение двух проекций вектора $\vec{\sigma}$. События разделены интервалами времени, являющимися случайной величиной. С точки зрения изменения вектора $\vec{\sigma}$ при розыгрыше события рассматриваемая проблема эквивалентна задаче о случайном блуждании. Дискретный марковский процесс (индекс n нумерует шаги, или последовательность событий) полностью определяется вероятностью перехода за один шаг $R(\vec{\sigma}'/\vec{\sigma})$:

$$P_{n+1}(\vec{\sigma}') = \sum_{\vec{\sigma}} R(\vec{\sigma}'/\vec{\sigma}) P_n(\vec{\sigma}), \quad (3)$$

где $P_n(\vec{\sigma})$ есть функция распределения, т.е. вероятность встретить при n -том розыгрыше события состояние $\vec{\sigma}$. Функция $R(\vec{\sigma}'/\vec{\sigma})$ удовлетворяет условию

$$\sum_{\vec{\sigma}'} R(\vec{\sigma}'/\vec{\sigma}) = 1. \quad (4)$$

Событие в (3) понимается в достаточно широком смысле, т.е. не только как изменение вектора $\vec{\sigma}$, но и как сохранение предыдущего значения.

Эффективное время t можно ввести, используя представление о среднем времени между двумя событиями в системе $\Delta t \sim \frac{\tau}{N}$, где параметр τ , имеющий размерность

времени, определяет временную шкалу. Физический смысл величины τ лучше выясняется при рассмотрении конкретной задачи. Определяем

$$t = \Delta t \cdot n, \quad (5)$$

$$p(\vec{\sigma}, t) = P_n(\vec{\sigma}). \quad (6)$$

Используя разложение

$$P_{n+1}(\vec{\sigma}) = p(\vec{\sigma}, t + \Delta t) = p(\vec{\sigma}, t) + \frac{dP}{dt}(\vec{\sigma}, t) \Delta t + \dots, \quad (7)$$

получим из разностного уравнения (5) дифференциальное уравнение (1), где

$$X(\vec{\sigma} | \vec{\sigma}') = \frac{1}{\Delta t} R(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'). \quad (8)$$

При выводе используется условие (4). Таким образом, для получения основного кинетического уравнения необходимо определить $R(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}')$. Дополнительное требование отсутствия в теории других параметров, кроме τ , имеющих размерность времени и, следовательно, характеризующих кинетику процесса, позволяет дать однозначное определение вероятности $R(\vec{\sigma} | \vec{\sigma}')$. Вначале рассмотрим модели типа ферромагнитного варианта модели Изинга, где упорядочение происходит без диффузии.

3. Упорядочение без диффузии.

Розыгрыш события, описываемый вероятностью перехода за один шаг $R(\vec{\sigma} | \vec{\sigma}')$, должен содержать следующие этапы:

1. Розыгрыш места события. Поскольку все узлы решетки эквивалентны, вероятность произойти событию в любом узле равна $1/N$.

2. Розыгрыш типа события в выбранном узле.

Учитывая определение элементарного акта упорядочения с помощью символов Кронекера $\delta_{\sigma_i, \sigma'_i}$ можем написать

общее выражение для $R(\vec{\sigma}|\vec{\sigma}')$

$$R(\vec{\sigma}|\vec{\sigma}') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{U(\sigma_i|\sigma'_i)}{\delta_{\sigma_i \sigma'_i}} \cdot \prod_{j=1}^N \delta_{\sigma_j \sigma'_j} \quad (9)$$

Вероятности перехода в одном узле $U(\sigma_i/\sigma'_i)$ удовлетворяют условию

$$\sum_{\sigma_i} U(\sigma_i/\sigma'_i) = 1. \quad (10)$$

Рассмотрим процесс упорядочения при условии, что состояние всех узлов в системе, кроме i -го, остается фиксированным. Пусть $p_n(\sigma_i)$ есть вероятность иметь значение σ_i при n -ом шаге. Опуская индекс i , имеем

$$P_{n+1}(\sigma) = \sum_{\sigma'} U(\sigma/\sigma') p_n(\sigma'). \quad (11)$$

Пусть также $q^\alpha(\sigma)$ есть собственный вектор, отвечающий собственному значению λ_α уравнения

$$\sum_{\sigma'} U(\sigma/\sigma') q^\alpha(\sigma') = \lambda_\alpha q^\alpha(\sigma). \quad (12)$$

Тогда из (11) можно получить, что

$$P_n(\sigma) = \sum_{\alpha} \lambda_\alpha^n C_\alpha(\sigma); \quad (13)$$

где коэффициенты $C_\alpha(\sigma)$ в общем выражаются через $q^\alpha(\sigma)$ и значения $P_n(\sigma)$ при $n=0$. Для оценки собственных значений λ_α можно использовать теорему /5/

$$|\lambda_\alpha| \leq \sum |U(\sigma/\sigma')| = 1 \quad (14)$$

поскольку $U(\sigma/\sigma') \geq 0$ и выполняется (10). Нетрудно убедиться, что $\lambda_1 = 1$ является собственным значением уравнения (12). Для доказательства достаточно просуммировать (12) по переменной σ . Поскольку при $n \rightarrow \infty$ в системе должно устанавливаться равновесное состояние, описываемое нормированной на единицу вероятностью $f(\sigma)$

$$f(\sigma) = \lim_{n \rightarrow \infty} p_n(\sigma), \quad (15)$$

то

$$P_n(\sigma) = f(\sigma) + \sum_{\alpha > 1} \lambda_\alpha^n C_\alpha(\sigma). \quad (16)$$

Формула (16) фактически описывает процесс установления локально равновесного состояния. Величины λ_α и $C_\alpha(\sigma)$ для $\alpha > 1$ не могут быть получены с помощью положений равновесной статистической физики. Они описывают в (16) память системы, т.е. как долго система помнит начальное состояние $P_0(\sigma)$. Знание λ_α для $\alpha > 1$ эквивалентно наличию информации о деталях приближения системы к равновесному состоянию, задаваемых набором времен релаксации $\tau_\alpha = -\tau / \ln |\lambda_\alpha|$. Устранить эту неопределенность можно таким определением понятия события в системе, которое предполагает установление локально равновесного состояния на каждом шаге. Это определение для $\alpha > 1$ дает $\lambda_\alpha = 0$, $\tau_\alpha = 0$, и однозначно определяет матрицу перехода

$$U(\sigma/\sigma') = f(\sigma). \quad (17)$$

Полагая $\Delta t = \frac{\tau}{N}$, где τ - среднее время между двумя событиями, происходящими в одном узле решетки, с помощью (9) и (17) кинетическое уравнение (1) перепишем в виде

$$\tau \frac{d}{dt} P(\vec{\sigma}, t) = \sum_i [f(\sigma) \sum_{\sigma_i} p(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N; t) - p(\vec{\sigma}, t)]. \quad (18)$$

Для системы с гамильтонианом $H(\vec{\sigma})$

$$f(\sigma) = \gamma \exp(-\beta H(\vec{\sigma})), \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (19)$$

а величина γ находится из условия нормировки

$$\sum_{\sigma} f(\sigma) = 1. \quad (20)$$

Для модели Изинга

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,k=1}^N a_{ik} \sigma_i \sigma_k - mH \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \sigma_i = \pm 1, \quad (21)$$

где $a_{ik} = 1$ для ближайших соседей и равны нулю в остальных случаях

$$f(\sigma) = \frac{1}{2} (1 + \sigma_i \tanh \beta E_i), \quad (22)$$

$$E_i = J \sum_k a_{ik} \sigma_k + mH. \quad (23)$$

Подстановка (22) в (18) дает кинетическое уравнение, предложенное Сузуки и Кубо [2]. Нетрудно убедиться, что по смыслу τ есть время релаксации невзаимодействующих спинов. Применение изложенного метода к модели [4] приводит к использованному в [4] кинетическому уравнению.

4. Диффузионное упорядочение

Гамильтониан бинарного сплава в приближении взаимодействия ближайших соседей

$$\hat{H}(\vec{\sigma}) = \text{const} - \frac{\omega}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \sigma_i \sigma_k - h \sum_i \sigma_i, \quad (24)$$

где значение $\sigma_i = +1$ отвечает наличию в узле решетки атома сорта a , а $\sigma_i = -1$ - атома сорта b , параметры

$$\omega = \frac{2\varepsilon_{ab} - \varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}}{4}, \quad (25)$$

$$h = \frac{3}{2} (\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{aa}) \quad (26)$$

выражаются через энергии взаимодействия атомов различных сортов ε_{aa} , ε_{bb} и ε_{ab} .

Вероятность перехода за один шаг $R(\vec{\sigma} / \vec{\sigma}')$ учитывает следующие этапы розыгрыша события.

I. Розыгрыш места события, т.е. выбор пары ближайших соседей. Если $z = \sum_k a_{ik}$ есть координационное число

решетки, то вероятность выпадания места события есть $\frac{2}{ZN}$.

2. Розыгрыш типа события в выбранном месте.

Общее выражение для $R(\vec{\sigma} / \vec{\sigma}')$ есть

$$R(\vec{\sigma} / \vec{\sigma}') = \frac{2}{ZN} \frac{1}{2} \sum_{l,k} a_{lk} \cdot U(\sigma_l \sigma_k | \sigma'_l \sigma'_k) \frac{1}{\delta \sigma_l \sigma'_l \delta \sigma_k \sigma'_k} \prod_{j=1}^N \delta \sigma_j \sigma'_j. \quad (27)$$

Причем

$$\sum_{\sigma_i \sigma_k} U(\sigma_i \sigma_k | \sigma'_i \sigma'_k) = 1. \quad (28)$$

Поскольку событие представляет собой обмен атомами или сохранение атомами прежних положений, то матричные элементы $U(\sigma_i \sigma_k / \sigma'_i \sigma'_k)$ должны быть пропорциональны или $\delta \sigma_i \sigma'_i \cdot \delta \sigma_k \sigma'_k$, или $\delta \sigma_i \sigma'_k \cdot \delta \sigma_k \sigma'_i$. Для определения этих матричных элементов рассмотрим предварительно процесс упорядочения в узлах решетки, являющихся ближайшими соседями (переменные σ_1 и σ_2), при условии, что состояние остальных узлов фиксировано. Как и в предыдущем разделе рассматривается процесс установления локально равновесного состояния, который описывается уравнением

$$P_{n+1}(\sigma_1, \sigma_2) = \sum_{\sigma'_1 \sigma'_2} U(\sigma_1 \sigma_2 | \sigma'_1 \sigma'_2) P_n(\sigma'_1, \sigma'_2). \quad (29)$$

Если при $n = 0$ величины $P_n(\sigma_1, \sigma_2)$ описывают смешанное состояние

$$\begin{aligned} P_0(+1, +1) &= y_{++}, \quad P_0(-1, -1) = y_{--}, \\ P_0(+1, -1) + P_0(-1, +1) &= y_{+-} = y_{-+}, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_n(\sigma_i, \sigma_k) = y_{\sigma_i \sigma_k} \cdot \Psi_{ik}(\sigma_i, \sigma_k), \quad (31)$$

где $\Psi_{ik}(\sigma_i, \sigma_k)$ - нормированная на единицу равновесная вероятность найти в узле i значение σ_i , а в узле k -

Ω_K при условии что сорта упорядочивающихся атомов заданы. Явный вид $\Psi_{iK}(\delta_i, \delta_K)$ есть

$$\Psi_{iK}(\delta_i, \delta_K) = \frac{\exp \theta (E_i^K \delta_i + E_K^i \delta_K)}{\exp \theta (E_i^K \delta_i + E_K^i \delta_K) + \exp \theta (E_i^K \delta_K + E_K^i \delta_i)}, \quad (32)$$

$$E_i^K = E_i - \delta_K, \quad E_i = \sum_j \alpha_{ij} \delta_j, \quad \theta = \beta \omega. \quad (33)$$

Аналогично предыдущему разделу можно записать решение (29) в виде

$$P_n(\delta_1, \delta_2) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^n C_{\alpha}(\delta_1, \delta_2), \quad (34)$$

где λ_{α} есть собственные значения уравнения

$$\sum_{\delta'_1, \delta'_2} U(\delta_1, \delta_2 | \delta'_1, \delta'_2) g^{\alpha}(\delta'_1, \delta'_2) = \lambda_{\alpha} g^{\alpha}(\delta_1, \delta_2), \quad (35)$$

а коэффициенты $C_{\alpha}(\delta_1, \delta_2)$ в (34) выражаются через собственные вектора $g^{\alpha}(\delta_1, \delta_2)$ уравнения (35) и начальные значения $P_0(\delta_1, \delta_2)$. Значение $\lambda_1 = 1$ является собственным значением. Таким образом, мы снова сталкиваемся с проблемой, рассмотренной в предыдущем разделе. Накладывая требование $\lambda_{\alpha} = 1, \alpha > 1$, т.е. предполагая, что события в кинетической модели определены таким образом, что при каждом разрыве события устанавливается локальное равновесие и система забывает предыдущее состояние, можем выписать явный вид матрицы перехода

$$U(\delta_i \delta_K | \delta'_i \delta'_K) = \Psi_{iK}(\delta_i, \delta_K) (\delta_{\delta'_i \delta'_K} \delta_{\delta_K \delta'_K} + \delta_{\delta'_i \delta'_K} \delta_{\delta_i \delta'_K}). \quad (36)$$

Определяя $\Delta t = \frac{2\tau}{zN}$ и подставляя (36) в (27), можно выписать кинетическое уравнение, описывающее процесс установления равновесного состояния в бинарном сплаве:

$$\tau \frac{d}{dt} P(\vec{\delta}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i,K} \alpha_{iK} \left[\sum_{\delta'_i \delta'_K} U(\delta_i \delta_K | \delta'_i \delta'_K) P(\delta_1, \dots, \delta'_i, \dots, \delta'_K, \dots, \delta_K, t) - P(\vec{\delta}, t) \right] \quad (37)$$

С помощью параметров

$$s_i = \sum_{\vec{\sigma}} \sigma_i P(\vec{\sigma}, t) \quad (38)$$

выражаются локальные концентрации атомов в узлах решетки

$$C_i^a = \frac{1}{2} (1 + s_i), \quad (39)$$

$$C_i^b = \frac{1}{2} (1 - s_i) = 1 - C_i^a.$$

Параметры s_i удовлетворяют уравнению

$$\tau \frac{ds_i}{dt} = \sum_{\kappa} \alpha_{i\kappa} \left[\sum_{\vec{\sigma}} \sigma_i \sum_{\sigma'_i \sigma'_\kappa} U(\sigma_i \sigma_\kappa | \sigma'_i \sigma'_\kappa) P(\sigma_1, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma'_\kappa, \dots, \sigma_N; t) - s_i \right] \quad (40)$$

Приближенное решение (40) получим, используя следующую аппроксимацию в правой части уравнения

$$P(\vec{\sigma}, t) = \prod_{i=1}^N P_i^{(i)}(\sigma_i), \quad (41)$$

где $P_i^{(i)}(\sigma_i)$ - одночастичная функция распределения

$$P_i^{(i)}(\sigma_i) = \frac{1}{2} (1 + \sigma_i s_i). \quad (42)$$

Подстановка (41) в (40) дает

$$\tau \frac{ds_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \alpha_{i\kappa} [(s_\kappa - s_i) + (1 - s_i s_\kappa) \langle \tanh(\epsilon_i^K - \epsilon_\kappa^K) \rangle_0], \quad (43)$$

где среднее $\langle \dots \rangle_0$ вычисляется с помощью (41) и представляет собой довольно громоздкое выражение. Удобные для исследования формулы получаются в приближении типа коллоидного поля, когда среднее в (43) заменяется на

$$\tanh \langle (\epsilon_i^K - \epsilon_\kappa^K) \rangle_0. \quad (44)$$

Это приближение используется в дальнейших выкладках. Нетрудно получить, что для хаотического распределения атомов $\delta_i = \bar{\delta}$ и $\frac{d\bar{\delta}}{dt} = 0$. Этот результат соответствует сохранению состава системы.

Рассмотрим далее устойчивость системы. Обозначая

$$\delta_i - \bar{\delta} = v_i, \quad (45)$$

и считая малыми величинами, произведем линеаризацию уравнения (43):

$$v \frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_k \alpha_{ik} [(v_k - v_i) + \theta(1 - \bar{\delta}^2)(F_i^k - F_k^i)], \quad (46)$$

$$F_i^k = \sum_j \alpha_{ij} v_j - v_k. \quad (47)$$

Рассмотрим для определенности простую кубическую решетку, заданную набором $\vec{l} = (l_1, l_2, l_3)$, где l_1, l_2, l_3 - целые числа ($z = 6$). Ищем решение в виде

$$v_k = v_{\vec{l}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} e^{i\vec{q}\vec{l}} v(\vec{q}, t) d\vec{q}, \quad d\vec{q} = dq_1 dq_2 dq_3 \quad (48)$$

Имеем

$$v_{\vec{l}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} e^{i\vec{q}\vec{l} - \frac{t}{\tau} \omega(\vec{q})} v(\vec{q}, 0) d\vec{q}, \quad (49)$$

где

$$\omega(\vec{q}) = (z - \kappa(\vec{q})) [1 - \theta(1 - \bar{\delta}^2)(1 + 2\kappa(\vec{q}))], \quad (50)$$

$$\kappa(\vec{q}) = \sum_{\alpha=1}^3 \cos q_{\alpha}. \quad (51)$$

Смысл величины v можно понять, рассматривая поведение (49) для больших t , при начальном условии $v_{\vec{l}} \sim \delta_{\vec{l}, \vec{0}}$ и $\bar{\delta} = \pm 1$ (это отвечает ситуации, когда в начальный момент времени в точку $\vec{l} = 0$ решетки, заполненной атомами одного сорта, добавляется атом другого сорта). Интегрируя вблизи $\vec{q} = 0$, получим асимптотику

$$U_{\vec{r}} \sim \frac{1}{\alpha_0^3} \cdot \frac{1}{(\sqrt{4\pi D_0 t})^3} \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{4 D_0 t}\right), \quad (52)$$

где

$$D_0 = \frac{\alpha_0^2}{2\tau}, \quad (53)$$

а α_0 - постоянная решетки ($\vec{r} = \alpha_0 \vec{e}$). Выражение (52) представляет собой решение уравнения диффузии для бесконечной изотропной системы с точечным источником. Таким образом, D_0 есть коэффициент диффузии этой системы, температурная зависимость которого, а, следовательно, и величины τ , предполагается известной.

При фиксированной температуре T бинарный сплав неустойчив относительно флуктуаций концентраций с таким "волновым" вектором $\vec{\varphi}$, для которого $\omega(\vec{\varphi}) < 0$. Сплав, расслаивающийся при низких температурах имеет $\omega > 0$ ($\theta > 0$). Он теряет устойчивость относительно флуктуаций с $\vec{\varphi} \rightarrow 0$ при $T < T_0 = \frac{7(1-\bar{s}^2)}{\kappa} \omega$. При приближении к точке фазового перехода (точке расщепления на две фазы) использованные приближения дают следующую оценку температурного поведения коэффициента диффузии

$$D = D_0 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right). \quad (54)$$

Сплав с $\omega < 0$ ($\theta < 0$) теряет устойчивость относительно флуктуаций с $\vec{\varphi} = (\pm\pi, \pm\pi, \pm\pi)$ при $T = T_0 = \frac{5(1-\bar{s}^2)}{\kappa} \omega$. Эти значения $\vec{\varphi}$ отвечают образованию при низких температурах двух подрешеток. Если рассмотреть состояние, в котором значение параметра S_i в одной подрешетке равно S , а в другой S' ($s + s' = 2\bar{s}$), то кинетика в этом состоянии описывается уравнением, следующим из (43):

$$\tau \frac{ds}{dt} = 3 [(s' - s) - (1 - ss') \operatorname{th} 5\theta (s - s')]. \quad (55)$$

Для бинарного сплава с $\bar{s} = 0$ ($c^a = c^b = 1/2$) имеем $s = -s'$
и

$$\tau \frac{ds}{dt} = 3 \left[-2s + (1+s^2) \operatorname{th} \frac{2sT_0}{T} \right]. \quad (56)$$

В монографии /6/ спинодальный распад твердых растворов исследовался с помощью феноменологической теории, основанной на уравнениях Онзагера. Полученные нами результаты подтверждают приведенное в /6/ разложение функции $\omega(\vec{\varphi})$ по степеням $\vec{\varphi}$ вблизи $\vec{\varphi} = 0$. Однако для сплавов, упорядочивающихся при низких температурах, уравнения /6/ не могут быть использованы, так как поведение $\omega(\vec{\varphi})$ для больших $\vec{\varphi}$ не определено.

Заключение

Изложенная схема получения кинетических уравнений в модельных теориях фазовых переходов обладает тем достоинством, что описание кинетики системы по сравнению со статистикой требует введения всего одного дополнительного параметра (постоянной τ). Модельные теории фазовых переходов обычно строятся по принципу использования минимума параметров, необходимых для описания явления. Этому принципу удовлетворяют кинетические модели, сформулированные на основе аксиоматики данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawasaki K. Diffusion Constants near the Critical Point for Time-Dependent Ising Models. - "Phys.Rev.", 1966, vol.145, p.224-230; vol.148, p.374-381; vol.150, p.285-290.
2. Suzuki M., Kubo R. Dynamics of the Ising Model near the Critical Point. - "Journ.Phys.Soc.Jap.", 1968, vol.24, p.51-60.
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., "Мир", 1973, с.377-385.
4. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Релаксация полярных областей в сегнетоэлектриках группы триглицинсульфата. - "Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки", 1976, т. 256. Размытые фазовые переходы, вып.8, с.40-50.
5. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., "Наука", 1968, с.386.
6. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., "Наука", 1974, с.63-79.

О ПОВЕДЕНИИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ
ВТОРОГО РОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЛУЧАЙНОЙ НАГРУЗКИ

Предложенный Л.Д.Ландау подход /1/ для описания фазового перехода второго рода (ФП II), основанный на разложении термодинамического потенциала по степеням параметра упорядочения, использовался также в целом ряде последующих работ, например, /2-4/. Подробный анализ пределов применимости теории фазовых переходов Л.Д.Ландау содержится, в частности, в работах /5-7/. Однако реальные фазовые переходы часто происходят не при одной строго определенной температуре, а в некотором температурном интервале, что приводит к понятию размытых фазовых переходов, которые не могут быть описаны в рамках классической термодинамики /7-9/, где переход считается существенно точечным.

Основными причинами размытия фазовых переходов могут являться присутствие примесей, неоднородность физического состояния рассматриваемой системы, флуктуации и образование новой фазы /8/. Воздействие на рассматриваемую систему внешних полей (магнитных, силовых, поля приложенных нагрузок и т.п.) так же способствует размытию фазового перехода.

Основной задачей данной работы является описание методами релаксационной термодинамики деформации ползучести при ФП II в случае, когда приложенное напряжение σ является случайной величиной, распределенной по нормальному закону с плотностью распределения

$$\rho(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_\sigma}} \exp \left[-\frac{(\sigma - M\sigma)^2}{2 D_\sigma} \right], \quad (I)$$

где $M\sigma$ - математическое ожидание напряжения, $D\sigma$ - дисперсия напряжения.

Следуя методу, изложенному в работах /2-4/, плотность термодинамического потенциала

$$g(T, \sigma, \xi) = U - TS - E\sigma,$$

где U - плотность внутренней энергии, S - плотность энтропии, E - деформация (при одноосном растяжении) полимерного материала, σ - приложенное напряжение (нагрузка) и T - температура, раскладывается по степеням внутреннего параметра ξ , являющегося /10/ степенью незавершенности (или завершенности) релаксационного процесса, происходящего при деформации E полимерного материала с вязкоупругими свойствами.

Содержащаяся в представлении $g(T, \sigma, \xi)$, где

$$dg = -E d\sigma - S dT - A d\xi, \quad (2)$$

степень независимости (неполноты) релаксационного процесса ξ , определяющая изменение структурно-механического состояния полимерного материала, является обычно безразмерной величиной, нормированной так, что $0 \leq \xi \leq 1$ или $-\frac{1}{2} \leq \xi \leq \frac{1}{2}$. Степень незавершенности ξ имеет конкретный физико-механический смысл, например, степени кристалличности, параметра неупорядоченности, коэффициента диссимметричности структурно-механического состояния /11/, степени неполноты химической реакции и др. Представление $g(T, \sigma, \xi)$ по степеням ξ имеет вид /4/:

$$g(T, \sigma, \xi) = g(T, 0, 0) - \frac{1}{2} J_0 \sigma^2 - \eta \sigma \xi - \alpha \sigma \Delta T + \frac{1}{2} \beta \xi^2 + \frac{1}{4} \gamma \xi^4, \quad (3)$$

где $g(T, 0, 0) = g(T_0, 0, 0) - 1/2 \frac{C\sigma}{T} (\Delta T)^2$,

$C\sigma$ - удельная теплоёмкость единицы объёма при постоянном

напряжении σ . Обобщенная сила (родство) A определяется соотношением

$$A = - \left(\frac{\partial q}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = - \eta \sigma + \beta \xi + \gamma \xi^3, \quad (4)$$

а деформация

$$\varepsilon = - \left(\frac{\partial q}{\partial \sigma} \right)_{T, \xi} = J_0 \sigma + \eta \xi + \alpha \Delta T, \quad (5)$$

Первые два члена формулы (5) совпадают с выражением

$$\varepsilon = J_0 \sigma + \eta \xi,$$

где J_0 - коэффициент упругой податливости и η - коэффициент двойникования, равный относительной деформации при переходе коэффициента диссимметричности ξ состояния материала от значения $-1/2$ до $+1/2$, модели структурно-механического состояния полимерного материала /II/. Условие равновесия при ФП II для напряжения σ есть $A = 0$ или

$$\beta \xi + \gamma \xi^3 = \eta \sigma. \quad (6)$$

Предполагается /4/, что $\gamma > 0$ и $\beta = \alpha (T - T_c)$, $\alpha > 0$, T_c - температура фазового перехода. Значение $\xi = \xi_0$ соответствует случаю, когда нагрузка $\sigma = \sigma_0 = 0$. Тогда формула (6) даёт /4/

$$\xi_0 [\gamma \xi_0^2 - \alpha (T_c - T)] = 0. \quad (7)$$

Значение ξ_0 , обеспечивающее минимум функции q , есть

$$\xi_0 = \begin{cases} [\alpha (T_c - T) / \gamma]^{1/2}, & T < T_c, \\ 0, & T > T_c. \end{cases} \quad (8)$$

При достаточно малой величине приложенной нагрузки σ имеет место /4/

$$\dot{\xi} - \dot{\xi}_0 = \begin{cases} \frac{\eta \sigma}{2\alpha(T_c - T)}, & T < T_c, \\ \frac{\eta \sigma}{\alpha(T - T_c)}, & T > T_c. \end{cases} \quad (9)$$

Линейризованное кинетическое уравнение релаксационного процесса по ξ принимает вид

$$\dot{\xi} = \mathcal{L} A, \quad (10)$$

причём кинетический коэффициент \mathcal{L} вблизи точки T_c считается постоянным. Исследование поведения в окрестности точки перехода T_c времени релаксации τ_{ξ} степени незавершенности ξ релаксационного процесса приводит к выражениям

$$\tau_{\xi}^{-1} = \begin{cases} 2\mathcal{L}\alpha(T_c - T), & T < T_c, \\ \mathcal{L}\alpha(T - T_c), & T > T_c. \end{cases} \quad (11)$$

Подстановка выражения (II) в формулу (9) с учетом модели структурно-механического состояния полимерного материала /II/ приводит к следующему основному соотношению

$$\epsilon = J_u \sigma + \tau_{\xi} \eta^2 \sigma \mathcal{L} \quad (12)$$

или

$$\delta J = J - J_u = \frac{\epsilon}{\sigma} - J_u = \tau_{\xi} \eta^2 \mathcal{L}, \quad (13)$$

где J - коэффициент податливости.

Для времени релаксации τ_{ξ} степени незавершенности (неполноты) ξ релаксационного процесса имеет место формула Александрова, Гуревича и Лазуркина /12/

$$\tau_{\xi} = \tau_{\xi}^{\circ} \exp \left[\frac{U_0 - \gamma' \delta}{kT} \right], \quad (14)$$

где τ_{ξ}° - постоянная ($\sim 10^{-12}$ сек), примерно равная периоду колебаний кинетической единицы (структурного элемента) около временного положения равновесия; U_0 - энергия активации рассматриваемого процесса; γ' - некоторый структурный коэффициент.

Рассматривая в выражении (12) ε как случайную функцию аргумента δ , можно определить математическое ожидание деформации при ФПД под действием случайной нагрузки с распределением, заданным формулой (1). Математическое ожидание деформации ползучести имеет следующий вид.

$$\begin{aligned} M\varepsilon &= \int_0^{\delta^*} \varepsilon \rho(\delta) d\delta = \int_0^{\delta^*} \left[J_U \delta + \alpha \eta^2 \tau_{\xi}^{\circ} \delta \exp \left(\frac{U_0 - \gamma' \delta}{kT} \right) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times \\ &\times \frac{1}{\sqrt{D_{\delta}}} \exp \left[- \frac{(\delta - M\delta)^2}{2 D_{\delta}} \right] d\delta \end{aligned} \quad (15)$$

После интегрирования выражения (15) и ряда преобразований имеет место выражение

$$\begin{aligned} M\varepsilon &= J_U (M\delta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\delta^*} e^{-\frac{t^2}{2}} dt + \frac{J_U}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{D_{\delta}} \exp \left[- \frac{(M\delta)^2}{2 D_{\delta}} \right] \left\{ 1 - \right. \\ &\left. - \exp \left[- \frac{(\delta^*)^2 - 2(M\delta)\delta^*}{2 D_{\delta}} \right] \right\} + \end{aligned}$$

$$+ e^{\left(\frac{\delta'}{\kappa T}\right)^2 \frac{D_0}{2}} \mathcal{L} \eta^2 \tau_{\xi}^0 (M_0) e^{\frac{U_0 - \delta' (M_0)}{\kappa T}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta^*} \exp(-y^2) dy +$$

$$+ e^{\left(\frac{\delta'}{\kappa T}\right)^2 \frac{D_0}{2}} \mathcal{L} \eta^2 \tau_{\xi}^0 \left(-\frac{D_0 \delta'}{\sqrt{\pi} \kappa T}\right) e^{\frac{U_0 - \delta' (M_0)}{\kappa T}} \int_0^{\delta^*} \exp(-z^2) dz +$$

$$+ e^{\left(\frac{\delta'}{\kappa T}\right)^2 \frac{D_0}{2}} \mathcal{L} \eta^2 \tau_{\xi}^0 \frac{\sqrt{D_0}}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{U_0 - \delta' (M_0)}{\kappa T}} \times$$

$$\times \exp(-v^2) \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{1}{\sqrt{2D_0}} \delta^* \right)^2 + \frac{2}{\sqrt{2D_0}} \delta^* v \right] \right\}, \quad (16)$$

где $v = \frac{\delta'}{2\kappa T} \sqrt{2D_0} - \frac{1}{\sqrt{2D_0}} M_0$

при достаточно малой дисперсии D_0 выражение

$$\exp \left[\left(\frac{\delta'}{\kappa T} \right)^2 \frac{D_0}{2} \right]$$

можно разложить в ряд, сохраняя при этом только первый член, который не содержит дисперсию D_0 . При таком условии выражение (16) существенно упрощается, так как все

члены в (16), содержащие D_σ и её различные степени, считаются достаточно малыми:

$$ME \Big|_{D_\sigma \rightarrow 0} = (ME)^* = J_\sigma(M\sigma) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\sigma^*} e^{-\frac{t^2}{2}} dt + \\ + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha \eta^2 \tau_\xi^0(M\sigma) e^{\frac{U_0 - \delta'(M\sigma)}{kT} \sigma^*} \int_0^{\sigma^*} e^{-y^2} dy. \quad (17)$$

Выражение (17) аналогично формуле (12) при значении нагрузки $\sigma = M\sigma$ и стремлении верхнего предела σ^* к $+\infty$. Учитывая соотношения (16) и (17), выражение для математического ожидания ME деформации ползучести при ФП II можно представить в виде

$$ME = (ME)^* + \Delta(D_\sigma), \quad (18)$$

где $\Delta(D_\sigma)$ - дисперсионная поправка, содержащая члены с дисперсией D_σ и её различными степенями.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена модель деформации ползучести при ФП II под действием случайной нагрузки, заданной нормальным распределением.

2. Получено выражение для математического ожидания деформации при ФП II, содержащее математическое ожидание $M\sigma$ и дисперсию D_σ случайной нагрузки, а также верхний предел σ^* её изменения.

Наличие в полученном представлении для ME членов, содержащих дисперсию D_σ и её различные степени, указывает на возможное размытие данного ФП II с увеличением величины D_σ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д. Собрание трудов. М., "Наука", 1969, том I, 512 с.; том 2, 450 с.
2. Ноздрёв В.Ф., Федорищенко Н.В. Молекулярная акустика. М., "Высшая школа", 1974. 288 с.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., "Наука", 1975. 592 с.
4. Новик А., Берри Б. Релаксационные свойства кристаллов. М., "Атомиздат", 1975. 472 с.
5. Физическая акустика. Под ред. Мэсона У. и Терстона Р. М., "Мир", 1974, том 7. 429 с.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., "Мир", 1973. 419 с.
7. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Теория фазовых переходов Ландау и её применения. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1972. 176 с.
8. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 311 с.
9. Ролов Б.Н. Физические свойства размытых фазовых переходов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1974. 175 с.
10. Андриксон Г.А., Молчанов Ю.М. О пределах применимости температурного фактора приведения вязко-упругих полимеров. - "Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки", 1975, т. 238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.100-111.
11. Малмейстер А.К., Тамуж В.П., Тетерс Г.А. Сопротивление жёстких полимерных материалов. Рига, "Зинатне", 1972. 500 с.
12. Бартенев Г.М. Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения некристаллических полимеров. - В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л., "Химия", 1972. 376 с.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТОДА ВЕТВЛЕНИЯ РЕШЕНИЙ
УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В статистической теории кристалла /1-8/ его структура и свойства описываются с помощью функции распределения $\rho(\vec{r})$. Величина $\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$ даёт вероятность нахождения какой-либо частицы в окрестности точки \vec{r} объёма $d^3\vec{r}$. Эта функция распределения является решением нелинейного интегрального уравнения типа Гаммерштейна

$$\ln \lambda v \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\theta} \int \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}' = 0. \quad (1)$$

Здесь $\Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ парный центральный потенциал взаимодействия, $\theta = kT$, λ - постоянная интегрирования, $v = V/N$ - удельный объём. Функция распределения подчиняется нормировочному условию

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N, \quad (2)$$

где V - объём кристалла, N - число частиц в нём. Свободная энергия рассматриваемой системы является функционалом от функции распределения $\rho(\vec{r})$ и имеет вид

$$F\{\rho(\vec{r})\} = \theta \int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) / \rho_0 d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (3)$$

Отсюда различным функциям распределения и соответственно свободным энергиям отвечают различные фазовые состояния системы. Поэтому от уравнения (1) следует ожидать описания всех фазовых состояний системы, если заданы потенциал взаимодействия частиц системы, температура, удельный объём.

Простейшим решением уравнения (I) является пространственно однородное, равное постоянной величине в любой точке занимаемого объёма, т.е.

$$\rho(\vec{r}) = \rho - \text{const.} \quad (4)$$

Из нормировочного условия (2) получаем, что это решение имеет следующий вид

$$\rho = \frac{1}{V} \quad (5)$$

В этом случае уравнение (I) записывается следующим образом

$$\ln \lambda \nu \rho + \frac{1}{\Theta} \Phi_0 \rho = 0, \quad (6)$$

причём

$$\Phi_0 = \int \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) d^3 \vec{r}' \quad (7)$$

Например, для потенциала Леннарда-Джонса

$$\Phi(|\vec{r}|) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (8)$$

имеем

$$\Phi_0 = - \frac{32}{9} \pi \epsilon \sigma^3 \quad (9)$$

Используя начальные условия, т.е. исходные значения Θ_0 , ν_0 , а также потенциал взаимодействия (8), из уравнения (6) можно определить постоянную λ :

$$\lambda_0 = \exp \left(- \frac{\Phi_0}{\Theta_0 \nu_0} \right) = \left[\exp \left(- \frac{\Phi_0}{\Theta_0} \right) \right]^{\rho_0}, \quad \rho_0 = \frac{1}{V_0} \quad (10)$$

Следовательно, с учётом исходных условий уравнение (6) можно переписать следующим образом

$$\ln \lambda'_0 \rho + \frac{1}{\Theta} \Phi_0 \rho = 0, \quad \lambda'_0 = \lambda_0 \nu_0 \quad (11)$$

Обозначая

$$\exp \left(- \frac{\Phi_0}{\Theta} \right) = A, \quad (12)$$

уравнение (II) примет вид

$$A^P = \lambda'_0 \rho. \quad (13)$$

Свободная энергия для пространственно однородного решения (4) есть

$$f = \frac{F}{V} = \theta \rho \ln \rho / \rho_0 + \frac{1}{2} \rho^2 \Phi_0. \quad (14)$$

Отсюда получаем выражение для давления

$$p = - \nu \left(\frac{\partial f}{\partial \nu} \right)_T = \theta \rho + (\theta \rho \ln \rho / \rho_0 + \rho^2 \Phi_0). \quad (15)$$

Формула (15) даёт уравнение состояния системы, причём слагаемые в скобке есть поправки на неидеальность. Аналогичным образом можно подсчитать энтропию системы:

$$\Delta = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V = - \kappa \rho \ln \rho / \rho_0 - (\theta + \theta \ln \rho / \rho_0 + \rho \Phi_0) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_V. \quad (16)$$

Для вычисления производной в правой части последнего соотношения следует продифференцировать уравнение (II), считая что оно задаёт неявно функцию $\rho(T)$:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_V = \frac{\kappa \rho \Phi_0}{\theta^2 \left(\frac{1}{\rho} + \frac{\Phi_0}{\theta} \right)}. \quad (17)$$

Теперь нетрудно определить теплоёмкость единицы объема системы:

$$C_V = - \nu \left[2\kappa \left(1 + \ln \rho / \rho_0 \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_V + \theta \left(\frac{1}{\rho} + \frac{\Phi_0}{\theta} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_V^2 + (\theta + \theta \ln \rho / \rho_0 + \rho \Phi_0) \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2} \right)_V \right]. \quad (18)$$

Выясним теперь, какое значение имеет знак коэффициента Φ_0 , определяемого формулой (7), для уравнения (13). Здесь имеются две возможности /3,4/:

- 1) $\Phi_0 > 0$, что означает преобладание сил отталкивания в рассматриваемой системе ($A = A_I < I$);
- 2) $\Phi_0 < 0$, т.е. в системе преобладают силы притяжения,

($A = A_2 > 1$) и для примера можно сослаться на (8), (9).

Рассмотрим последовательно эти два случая. Для первого из них уравнение (13) перепишем в следующем виде:

$$A_1^{\rho} = \lambda'_0 \rho. \quad (19)$$

Это трансцендентное уравнение. Решение его находится как абсцисса ρ точки пересечения степенной функции A_1^{ρ} и прямой $\lambda'_0 \rho$. Так как $\rho > 0$, то для существования решения уравнения (19) необходимо выполнение условия $\lambda'_0 > 0$. Из (10) заключаем, что это условие всегда выполняется, и, таким образом, уравнение (19) имеет решение для любой начальной плотности.

Проанализируем теперь второй случай, для которого уравнение (13) запишется в виде

$$A_2^{\rho} = \lambda'_0 \rho. \quad (20)$$

Поскольку $A_2 > 1$, то здесь возникает некое разнообразие. Если прямая $\lambda'_0 \rho$ лежит ниже касательной к кривой показательной функции, которая проходит через начало координат, то уравнение (20) не имеет решений. Если коэффициент λ'_0 таков, что прямая $\lambda'_0 \rho$ совпадает с указанной касательной, то уравнение (20) имеет единственное решение. Касательная к кривой A_2 в точке $(\rho^*, A_2^{\rho^*})$ имеет следующее уравнение

$$y = A_2^{\rho^*} \ln A_2 \cdot \rho + A_2^{\rho^*} (1 - \rho^* \ln A_2).$$

Касательная проходит через начало координат, если

$$1 - \rho^* \ln A_2 = 0,$$

т.е. абсцисса точки касания есть

$$\rho^* = \frac{1}{\ln A_2} = \frac{e}{|Q_0|}. \quad (21)$$

тогда, чтобы касательная и прямая $\lambda'_0 \rho$ совпадали, необходимо следующее значение λ'_0 :

$$\lambda^* = \frac{1}{\rho^*} A_2^{\rho^*}. \quad (22)$$

Таким образом, уравнение (20) имеет единственное решение, если $\lambda'_0 = \lambda^*$. При $\lambda'_0 > \lambda^*$ уравнение (20) имеет два решения. Смысл этих решений займемся чуть ниже, а пока выясним, какими должны быть начальные плотности I/v_0 , чтобы для них задача была корректна, т.е. можно было бы изучать температурное поведение системы (θ_0, v_0, Φ) с помощью уравнения (II). Для этого следует потребовать, чтобы

$$\frac{1}{\rho_0} \left[\exp\left(\frac{|\Phi_0|}{\theta}\right) \right]^{\rho_0} \geq \frac{1}{\rho^*} A_2^{\rho^*}, \quad (23)$$

или

$$v_0 \exp\left[\frac{|\Phi_0|}{\theta_0 v_0} - 1\right] \geq \frac{|\Phi_0|}{\theta}. \quad (24)$$

Следовательно, для существования решения уравнения (II) при $\theta \neq \theta_0$ необходимо, чтобы начальное значение v_0 удовлетворяло условию (24). Больше того, можно определить область температур, для которых существует два решения. Для этого перепишем неравенство в (24) следующим образом

$$\theta > \theta_0 \frac{|\Phi_0|/\theta_0 v_0}{\exp[|\Phi_0|/\theta_0 v_0 - 1]}.$$

Для высоких температур ($\theta_0 > |\Phi_0|/v_0^{-1}$) дробь в правой части последнего неравенства всегда меньше единицы. Поэтому уравнение (II) для начальной плотности v_0 даёт два решения при температурах $T < T_0$. Из неравенства (24) при условии

$$|\Phi_0|/\theta_0 v_0 = 1 \quad (25)$$

получаем, что уравнение (II) даёт решение для температур $\theta \geq \theta_0$. Это последнее решение можно приближенно получить. Действительно, уравнение (20) можно переписать следующим образом

$$\left[\exp\left(\frac{|\Phi_0|}{\theta}\right) \right]^{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \left[\exp\left(\frac{|\Phi_0|}{\theta}\right) \right]^{\rho_0} \rho. \quad (26)$$

Используя также приближение

$$\frac{1}{e^x} - \frac{1}{e_0 v_0} \approx \frac{1}{e_0 v_0} \frac{T_0 - T}{T_0}$$

и соответственно (25), получим

$$\rho_H = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0 - T}{T_0}\right) \quad (27)$$

Таким образом, для системы частиц с параметрами (v_0, θ_0, ϕ) существует температура, определяемая из условия (25), при которой уравнение (II) имеет единственное решение. Для более высоких температур уравнение (II) даёт решение (27), а для более низких имеет место два сосуществующих решения. Последние получены в /6/:

$$\rho_1 = \rho_0 \exp(\sqrt{-2\delta_0}), \quad \rho_2 = \rho_0 \exp(-\sqrt{-2\delta_0}), \quad \delta_0 = \frac{T_0 - T}{T_0} \quad (28)$$

Первое из них отвечает более плотной фазе, а второе менее плотной фазе. Расчёты показывают, что значение температуры и плотности, при которых рождаются (ответвляются) новые решения являются критическими параметрами.

Двигаясь вдоль ветви ρ_1 , можно найти температуру T_I /7/, при которой от исходного решения

$$\rho_1^* = \rho_0 \exp\{\sqrt{-2\delta_{01}}\}, \quad \delta_{01} = \frac{T_1 - T_0}{T_0}$$

ответвляются следующие два решения

$$\rho_2 = \rho_1^* \exp\left\{-\frac{r_0}{1-r_0} \delta_1\right\}, \quad \delta_1 = \frac{T - T_1}{T_1}, \quad (29)$$

$$\rho_3(\vec{r}) = \rho_1^* \exp\left\{2\sqrt{\Delta} \delta_1 \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a}\right)\right\} \quad (30)$$

Здесь параметры r_0 и Δ выражаются через коэффициенты Фурье-разложения потенциала взаимодействия. Решение (29) отвечает температурному продолжению старой фазы, а (30) - рождению новой фазы, представляющей собой кубическую пространственную решетку. Параметры решетки могут быть найдены путем минимизации энергии решетки. Очевидно, в каждом конкретном случае превращение пространственно однородной фазы в определенный тип пространственно периодической структуры предопределяется энергетически.

Точно таким же образом можно двигаться вдоль решения (30), то есть при уменьшении температуры системы попытаться найти такое её значение T_2 , при котором ст исходного решения ответвляется новое пространственно периодическое решение. В /8/ показано, что такая температура T_2 существует и от решения

$$\rho_4^*(\vec{r}) = \rho_1^* \exp \left\{ 2\sqrt{\Delta} \delta_{12} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right\}, \quad \delta_{12} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

ответвляется решение

$$\rho_5(\vec{r}) = \rho_4^*(\vec{r}) \exp \left\{ 8\sqrt{B} \delta_2 \cos \frac{2\pi x}{b} \cos \frac{2\pi y}{b} \cos \frac{2\pi z}{c} \right\}, \quad \delta_2 = \frac{T - T_2}{T_2}, \quad (31)$$

где постоянная B выражается через коэффициенты Фурье разложения потенциала взаимодействия в ряд. Параметры решётки, как обычно, определяются из условия минимума энергии решётки. Решение (31) проанализировано в /8/, где показано, что при температурах $T \geq T_2$ имеем кубическую структуру с постоянной a и распределением (30). Если ввести характерную температуру

$$T^* = \left(\frac{9}{16} \frac{\Delta}{B} \delta_{12} + 1 \right) T_2,$$

то при $T \ll T^*$ решение (31) приобретёт вид

$$\rho_5(\vec{r}) = \rho_1^* \exp \left\{ 2\sqrt{B} \delta_2 \left(\cos \frac{2\pi x}{b} + \cos \frac{2\pi y}{b} + \cos \frac{2\pi z}{c} \right) \right\}, \quad (32)$$

т.е. будет описывать тетрагональную решётку с постоянными b и c .

Что касается интервала размытия $\Delta T^* = T_2 - T^*$, т.е. температурного интервала, в котором кубическая решётка перестраивается в тетрагональную, то соответствующий процесс можно охарактеризовать следующим образом. В этом температурном интервале кристалл разбивается на прилегающие друг к другу параллелепипедальные области с размерами вдоль осей x , y и z соответственно $av/(b-a)$ и $ac/(c-a)$. В центре таких областей имеется максимальный порядок в расположении частиц с периодами тетрагональности $2av/(a+b)$ и $2ac/(a+c)$, а на периферии значительная неопределённость в

расположении частиц. Внутри таких областей в результате флуктуационных процессов могут возникать и исчезать старая и новая фазы. Экспериментально подобное явление наблюдается, например, при кубико-тетрагональном фазовом переходе в титанате бария /9/. Для последнего превращения можно приближенно оценить объем такой области.

Согласно экспериментальным данным /10,11/ ниже 120 °С титанат бария находится в тетрагональной (сегнетоэлектрической) фазе с размерами элементарной ячейки при 20°С, равными $a = 3,993 \text{ \AA}$, $c = 4,032 \text{ \AA}$, а выше - в кубической фазе - с периодами $a = b = c = 4 \text{ \AA}$. При 120°С кубическая решетка расширяется вдоль одной из осей, которая становится осью c , и сжимается вдоль двух других осей. При температуре ФП для бариевой подрешетки в направлении оси c постоянная решетки изменяется на $\Delta c \approx 0,01 \text{ \AA}$, а в перпендикулярном направлении $\Delta a \approx 0,005 \text{ \AA}$ /12/. Размеры параллелепипеда будут следующими: вдоль оси c получим 1600 \AA , а вдоль двух других - 3200 \AA ; объём соответственно $1,64 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$. Результат завышен по сравнению с экспериментами Кенцига $\sim 10^{-18} \text{ см}^3$, теоретическими расчётами на основе динамики решетки. /13/, где объём $8,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, вычислениями по методу В.И. Архарова /14/, согласно которым объём равен $12 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ и т.д. Обзор расчетов указанных объемов различными методами можно найти в /15,16/. Приведенный результат, очевидно, можно уточнить, если учесть то, что регулярностью в нашем случае обладает лишь центральное ядро области. Для этого следует выбрать некоторый критерий, очерчивающей область регулярности, и произвести необходимые вычисления. Пусть, например, частица принадлежит регулярному ядру области, если вероятность нахождения её в узле решётки отличается от максимально возможной не более чем на 5% ($\epsilon = 0,95$). Тогда нетрудно получить оценку длин L_1 и L_2 такой области вдоль осей x , y и z соответственно

$$L_1 < \frac{2a\epsilon}{\pi(\epsilon-a)} \arcsin 2 \frac{|\ln \epsilon|^{1/2}}{2(\Delta \delta_{12})^{1/4}},$$

$$L_2 < \frac{2\alpha_0}{\pi(\alpha-0)} \arcsin \frac{|\epsilon_{12}\epsilon|^{1/2}}{2(\Delta\delta_{12})^{1/4}}$$

Считая $\epsilon = 0,95$, $\Delta\delta_{12} \approx 0,4$, получим, что $L_1 < 284 \text{ \AA}$, $L_2 < 142 \text{ \AA}$, т.е. объем указанного регулярного ядра приблизительно равен $11 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$.

В заключение отметим, что последовательное рассмотрение кубико-тетрагонального ФП в титанате бария требует совместного рассмотрения всех химически различных подрешеток кристалла. В приближении самосогласованного поля эта проблема рассмотрена в /17,18/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., Гостехиздат, 1946. 119 с.
2. Власов А.А. Теория многих частиц, М.-Л., Гостехиздат, 1950. 348 с.
3. Власов А.А. Статистические функции распределения. М., "Наука", 1966. 356 с.
4. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., Изд-во МГУ, 1972. 118 с.
5. Ивин В.А., Ролов Б.Н. О связи бифуркации уравнения самосогласованного поля с фазовыми переходами в статистической теории кристалла. - "Учен.зап.Латв.гос.ун-та", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.165-174.
6. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками. - "Учен.зап.Латв.гос.ун-та", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.181-196.
7. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация уравнения самосогласованного поля для кристаллов с простыми решетками(II). - "Учен.зап.Латв.гос.ун-та", 1975, т.238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.168-187.

8. Ивин В.А., Восьмимерное ветвление равновесного уравнения самосогласованного поля около пространственно периодического решения в статистической теории кристалла. - "Учен.зап.Латв.гос.ун-та", 1976, т.256. Размытые фазовые переходы, вып.8, с.95-104.
9. Känzig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Bariumtitanat. - "Helv.phys.acta", 1951, v.24, fasc.2, p.175-216.
10. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетозлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965. 555 с.
11. Жёлудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., "Наука", 1968. 464 с.
12. Kay H.F., Vonsden P. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. - "Phil.Mag.", 1949, v.40, N 309, p.1019-1040.
13. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Размеры областей Кенцига и динамика кристаллической решетки. - "Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук", 1968, № 4, с.55-59.
14. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Размеры и форма зародышей новой фазы на основании кинетики превращения. - "Учен.зап. Латв.гос.ун-та", 1972, т.164. Размытые фазовые переходы, вып.4, с.19-32.
15. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972. 312 с.
16. Ролов Б.Н. Физические свойства размытых фазовых переходов. Рига, Изд. ЛГУ им.П.Стучки, 1974. 175 с.
17. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация системы уравнений самосогласованного поля для кристаллов со сложными решетками. - "Учен.зап.Латв.гос.ун-та", 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.197-215.
18. Ивин В.А., Ролов Б.Н. Бифуркация системы уравнений самосогласованного поля для кристаллов со сложными решетками(II) - "Учен.зап.Латв.гос.ун-та", 1975, т.238. Размытые фазовые переходы, вып.7, с.188-197.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ЛАНДАУ-ГИНЗБУРГА-ДЭВОНШИРА
К ПРОБЛЕМЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ
МАЛОГО ОБЪЕМА *)

Интенсивное применение в технике сегнетоэлектрических материалов поставило на повестку дня задачу целенаправленного варьирования количественных характеристик кристалла в окрестности точки фазового перехода (ФП) и качественного изменения самого процесса ФП. В этом плане изучение влияния постоянного внешнего электрического поля, различных механических воздействий или изменение концентраций примеси (имеется в виду твердый раствор, например, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) в кристалле проводилось целым рядом авторов и является достаточно известным фактом. Однако оказывается, что существует ещё один путь варьирования основных свойств сегнетоэлектрического кристалла - это изменение размеров кристалла до столь малых объемов, когда превалирующую роль начинают играть поверхностные эффекты. Первые экспериментальные работы в этом направлении были проделаны известным швейцарским физиком В.Кенцигом в начале шестидесятых годов и до сих пор являются единственными, несмотря на актуальность проблемы и большие возможности приложения, так как применение микрокристаллов позволит значительно сократить объем применяемой аппаратуры, а также целенаправленно изменять поведение всех физических характеристик кристалла в области ФП.

Подобная задача теоретически рассматривалась для ферромагнитных кристаллов с точки зрения микроскопических представлений. В данном случае анализ проводился с позиций термодинамики и статистики, что позволило избежать расчета

*) Доклад, прочитанный В.Э.Юркевичем на конференции Американского физического общества в Вашингтоне в мае 1976г.

внутренних полей в кристаллах, а также громоздких численных расчетов на ЭВМ.

Как известно, в этом случае наиболее важной и сложной проблемой является задача построения термодинамического потенциала, характеризующего вклад не только объемной части энергии системы, но и поверхностной также. При построении потенциала в этом случае необходимо принимать во внимание как симметрию кристалла, так и его внешнюю форму. Наиболее простым является сферическая форма кристалла, когда потенциал можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + (\alpha + \frac{\alpha^S}{R}) P^2 + \frac{1}{2} (\beta + \frac{\beta^S}{R}) P^4 + (\beta_1 + \frac{\beta_1^S}{R}) (P_x^2 P_y^2 + \text{sym}) + \frac{1}{3} (\gamma + \frac{\gamma^S}{R}) P^6 + \\ + (\gamma_1 + \frac{\gamma_1^S}{R}) [P_x^2 P_y^2 (P_x^2 P_y^2) + \text{sym.}] + (\gamma_2 + \frac{\gamma_2^S}{R}) P_x^2 P_y^2 P_z^2, \end{aligned} \quad (I)$$

где коэффициенты с индексом "V" и "S" описывают коэффициенты термодинамического разложения, характеризующие вклад объемной и поверхностной энергии соответственно. Как видно из (I) при больших размерах, (R - радиус системы) кристалла, когда $R \rightarrow \infty$, соотношение (I) приводится к классическому виду разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира. При малых значениях R , вклад поверхностной энергии становится весомым и определяющим.

Общий вид термодинамического потенциала позволяет провести анализ устойчивости системы для каждой из фаз и на этой основе получить правила изменения коэффициентов термодинамического разложения при переходе системы из одной фазы в другую, а также наложить в целом определенные ограничения на эти коэффициенты. Остановимся более подробно на ФП из кубической фазы в тетрагональную.

Прежде всего анализ условий устойчивости показывает, что существует критический объем кристалла, ниже которого в принципе не может существовать упорядочение. Этот теоретический результат находится в полном соответствии с экспериментальными исследованиями В.Кенцига. Характер ФП и влияние размеров кристалла на физические свойства си-

стемы существенным образом зависят от того является ли ФП первого или второго рода. В случае ФП второго рода имеют место

$$\alpha^s > 0, \quad \beta^s > 0, \quad \gamma^s > 0, \quad (2)$$

а для ФП первого рода получаем

$$\alpha^s < 0, \quad \gamma^s < 0, \quad \beta^s > 0, \quad \alpha_0^s < 0. \quad (3)$$

Поведение коэффициентов, характеризующих вклад объемной энергии, известно из общей теории Ландау-Гинзбурга-Девеншира.

Температуру ФП между кубической и тетрагональной фазой согласно (1) можно представить в виде

$$T_0(R) = T_0^v - \frac{C_w}{2\pi R} \alpha^s, \quad (4)$$

где T_0^v - температура ФП кристалла в случае большого объема кристалла, когда поверхностные эффекты незначительны, C_w - постоянная Кири-Вейсса. Как видно из (2) и (3), в случае ФП первого рода температура ФП с уменьшением размеров кристалла растет, а при ФП второго рода падает, что также находится в полном согласии с экспериментальными данными.

Анализ таких основных физических характеристик кристалла как параметра упорядочения, диэлектрической проницаемости, энтропии, пьезомодуля и ряда других показывает, что в окрестности точки ФП второго рода при уменьшении размеров кристалла наблюдается эффект, подобный влиянию постоянного внешнего электрического поля, т.е. уменьшение радиуса сегнетоэлектрической частицы приводит к понижению абсолютной величины физических характеристик в точке ФП, а сам ФП становится более размытым. Однако необходимо иметь в виду, что сам по себе без поля эффект изменения размеров кристалла не может вызвать размытия характера ФП, а будет лишь уменьшать численное значение характеристики. При ФП первого рода наблюдается обратный эффект, когда влияние постоянного внешнего электрического поля и уменьшение размеров кристалла являются взаимно обратными эф-

фактами. Интересно отметить также и тот факт, что параметр упорядочения непосредственно в точке ФП первого рода не зависит от размеров кристалла, что также находится в полном соответствии с имеющимися экспериментальными данными.

Наконец, анализ общего вида термодинамического потенциала (I) позволяет сделать тот важный вывод, который дает возможность охарактеризовать характер ФП в кристаллах большого объема. Минимизируя выражение (I) сразу по параметру упорядочения и радиусу частицы, можно определить наиболее энергетически выгодный размер кристалла, в котором будет происходить ФП. Естественно, что этот объем зависит от температуры кристалла. Если сейчас поставить условие, чтобы ФП происходил при температуре T_0^V , то наиболее удобный радиус при ФП второго рода будет бесконечно большим, а при ФП первого рода конечным. Отсюда следует, что в кристаллах с ФП первого рода могут образовываться небольшие области с новой фазой, а сам ФП будет происходить в кристалле не одновременно, что приведет к размытию и качественному изменению характера ФП в целом во всем кристалле.

Из небольших кристаллов сегнетоэлектриков легко образовать коллоидный раствор, где только за счет изменения размеров каждого кристаллика можно целенаправленно варьировать все физические характеристики такого раствора, и получить систему с необходимыми свойствами.

Рассматривая коллоидный раствор сегнетоэлектрических частиц малого объема как статистический ансамбль отдельных систем, каждая из которых находится в фазе А или фазе В, термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = NF - N \left\{ \eta F_B + (1-\eta) F_A + kT \ln [\eta \ln \eta + (1-\eta) \ln (1-\eta)] \right\}. \quad (5)$$

где N - число отдельных систем, N_A и N_B - число систем в фазе А и В соответственно, а η - функция включения, характеризующая фазовое состояние ансамбля. Все поведения ансамбля могут быть проанализированы на основе поведения величины η

$$\eta = \frac{N_B}{N} - \left[1 + \exp \left\{ \frac{F_B - F_A}{kT} \right\} \right]^{-1}, \quad (6)$$

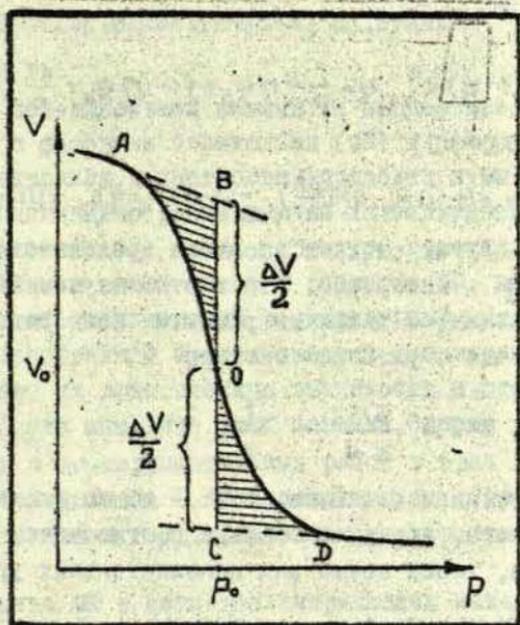


Рис. I. Фазовая p - V диаграмма при фазовом переходе первого рода.

где F_A и F_B определяют термодинамический потенциал одной системы в фазе А или В. Действительно, средний объем системы, средний химический потенциал одной молекулы (η - число молекул в системе), локальный химический потенциал, энтропия.

$$R^3 = \eta R_B^3 + (1-\eta) R_A^3, \quad \varphi = \frac{F}{n} = \eta \varphi_B + (1-\eta) \varphi_A + \frac{\kappa T}{n} [\eta \ln \eta + (1-\eta) \ln(1-\eta)],$$

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{p,T} = \eta M_B + (1-\eta) M_A, \quad S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n} = (1-\eta) S_A + \eta S_B - \kappa [(1-\eta) \ln(1-\eta) + \eta \ln \eta] \quad (7)$$

и целый ряд других свойств ансамбля представляются в виде функций от η . Интересно, что в этом случае ФП в ансамбле всегда размыт, а величина размытия непосредственным образом связана с размером системы

$$\Delta T = \frac{3.52}{\Lambda V} \sim \frac{1}{V}, \quad (8)$$

где Λ - постоянная величина, а V - объем системы.

Кроме того, наряду с обычным соотношением Клапейрона-Клаузиуса, имеет место ряд дополнительных уравнений

$$\frac{\partial R}{\partial p} \approx \frac{\pi}{3 \kappa \rho} \left[\frac{R_A^3 - R_B^3}{R} \right]^2, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_T = - \frac{\Delta \mu}{\Delta V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \eta}\right)_p = \frac{\Delta \mu}{\Delta S}, \quad (9)$$

позволяющих связать между собой различные характеристики ансамбля.

Важно отметить, что коллоидный раствор сегнетоэлектрических частиц может быть образован из кристаллов, имеющих ФП второго рода, а не первого, как рассмотрено выше. Естественно, что ФП также будет размытым и встанет вопрос распознавания между этими случаями. Можно показать, что для этой цели удобно использовать p - V диаграмму, где в случае ФП первого рода выполняется одновременно ряд условий, представленных на рис. 1. Это $BO = CO$ и $AOB = COB$.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить за полезные дискуссии и обсуждение работы профессоров Г. Стенли и В. Кенцига.

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ^{ж)}

Даже поверхностный взгляд на экспериментальные данные, связанные с фазовыми переходами (ФП) в природе в целом, и в сегнетоэлектриках, в частности, приводит к мысли о существовании принципиально различных по качественному поведению ФП: это точечные ФП, когда структура кристалла меняется непосредственно в одной точке и размытые ФП, когда этот процесс занимает значительный температурный интервал. Столь яркое и многогранное проявление так называемых размытых ФП подчеркивает их практическую значимость и ставит задачу теоретического описания этих явлений. Одними из первых теоретических и экспериментальных работ в этом направлении явились исследования Г.А.Смоленского с сотрудниками и работы в Латвийском Государственном университете имени Петра Стучки.

Размытие ФП в сегнетоэлектрических материалах наблюдается на примере различных характеристик кристалла: это диэлектрическая проницаемость и спонтанная поляризация, теплоемкость и термическое расширение, электрооптические свойства и пирозффект, эффект Мессбауэра и упругие свойства и т.д. Такое многообразие возможного проявления размытых ФП позволяет проанализировать и выявить основную совокупность причин, влияющих на характер ФП и в то же время предложить теоретическую модель, которая в большей или меньшей степени включает и учитывает эти первопричины.

Важной причиной размытия ФП является присутствие магнитных и электрических полей. Нейтронографические исследо-

^{ж)} Доклад, прочитанный В.Э.Юркевичем на конференции фирмы "Дженерал Электрик" в мае 1976 г., Скэнектеди, Нью-Йорк, США.

вания полностью подтвердили эту значительную роль экспериментальным путем. Действительно, если при отсутствии электрического поля та или иная характеристика кристалла ведет себя в соответствии с представлениями точечного ФП, то с увеличением поля размытие становится все более и более выраженным. Особенно наглядно это проявляется на примере поведения теплоемкости, когда от кривой логарифмического характера данное свойство переходит к кривой колоколообразного типа. Теоретическое описание влияния постоянного внешнего электрического поля может быть дано на основе теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира (Л-Г-Д), причем имеет место достаточно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. В качестве примера можно привести отношение диэлектрической проницаемости при нулевом значении электрического поля (значение берется при температуре ФП T_0 кривой ϵ при ненулевом значении электрического поля) к величине диэлектрической проницаемости в точке ФП при наличии электрического поля (т.е. в той же точке T_0), полученные в Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков Латвийского государственного университета для сегнетоэлектрического твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ при разных полях E .

$\frac{x}{E}$ кВ/см	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.60	0.70	0.80
5	1.66	1.69	1.63	1.91	1.67	1.72	1.79	1.66
10	2.00	1.88	1.90	1.97	1.77	1.96	1.98	1.94
15	2.01	1.94	2.02	2.04	2.14	2.05	1.95	2.02
20	2.03	1.98	2.07	2.09	2.18	2.16	1.86	2.12
25	2.12	2.02	2.05	2.14	2.11	2.08	1.92	2.11
30	2.08	2.12	2.04	2.06	2.15	2.08	1.93	2.06
35	2.06	2.17	2.05	2.05	2.05	2.08	1.96	2.04
40	2.06	2.19	2.00	2.00	1.96	2.04	1.96	2.00

Согласно теоретическому анализу, проведенному нами на основе теории Л-Г-Д это отношение должно быть равно точно

двум. Как видно из приведенного примера, наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

Необходимо отметить существенную роль внутренних полей в сегнетоэлектрических материалах. Это особенно наблюдается в сегнетоэлектрических твердых растворах типа титаната бария, когда замещаются ионы титана. Теоретическое описание этих эффектов было дано нашей группой на основе теории Л-Г-Д, принимая во внимание в разложении термодинамического потенциала член, пропорциональный концентрациям компонент твердого раствора, т.е. $Ax(1-x)$, где A - некоторая постоянная. Подобный теоретический подход позволяет качественно описать экспериментальные данные.

В качестве главных причин размытия ФП в литературе неоднократно упоминается присутствие примесей, а также неоднородность физического состояния, связанная с неодинаковой деформацией кристаллов в поликристалле, искажением на границе кристаллов, различием в составе вдоль образца. Однако эти перечисленные причины могут быть устранены при тщательной подготовке кристалла. Поэтому более интересным объектом для анализа могут быть "идеальные" кристаллы твердых растворов, представляющие собой монокристаллы с равномерным распределением концентрации примеси. Разработанная нашей группой термодинамика сегнетоэлектрических твердых растворов, позволяющая представить все физические характеристики кристалла как функции концентрации примеси, может быть использована для описания размытых ФП в твердых растворах. Действительно, предполагая наиболее простой вид (функция Гаусса) распределения концентрации примеси и проводя элементарное усреднение всех физических характеристик по флуктуирующему параметру (концентрация примеси), получаем качественное, а частично и количественное объяснение размытия ФП. Важно отметить, что этот механизм не может быть устранен никоим образом, так как флуктуации в целом являются фундаментальным и неконтролируемым явлением. Теоретические результаты были проверены на примере сегнетоэлектрического твердого раствора $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ и получено удовлетворительное согласие с экспериментом. Действительно по мере увеличения компоненты стронция аномальный пик кри-

вой диэлектрической проницаемости расширяется, а максимум становится более пологим. Нельзя пренебречь также и термическими флуктуациями, которые также вносят свой вклад в размытие ФП. В целом показано, что интервал ФП может быть связан с величиной термодинамических флуктуаций в областях, число и размеры которых определяются радиусом корреляции.

Наконец, на характер ФП существенным образом влияет также и геометрия кристалла. В литературе показано, что точечные ФП в конечных системах невозможны, а следовательно, чем меньше система, тем больше размытие ФП. Этот результат был также показан нами с термодинамических позиций для столь малых кристаллов, когда определяющую роль в поведении кристалла начинают играть поверхностные эффекты. Параллельно было показано, что в случае ФП первого рода с энергетической точки зрения более выгодно не всему кристаллу сразу изменять структуру, а лишь небольшому объему, что естественно приведет в конечном итоге к размытым ФП. Однако следует отметить, что само размытие ФП в отдельных случаях может быть столь несущественным, что его отличие от точечного ФП лежит далеко за пределами точности современного эксперимента.

Таким образом, подводя итоги, можно сказать, что основными причинами размытия ФП являются: неоднородность системы или физического состояния, влияние различных внешних полей, геометрия системы, неоднородность внутренних полей, а также флуктуации, что в совокупности и превращает ФП из точечного в размытый.

Теория размытых ФП основывается на ряде предположений. Одним из главных предположений является то, что при температурах, весьма близких к ФП, кристалл разбивается на отдельные области Кендига (ОК), в которых флуктуирует спонтанная поляризация, а кристалл и все его характеристики определяются функцией включения, которая описывает фазовое состояние кристалла и равна отношению числа ОК в новой фазе к общему числу ОК в кристалле. Как уже от-

вечалось выше, все основные характеристики кристалла определяются либо самой функцией включения, либо её производной. В предельном случае функция включения переходит в ступенчатую функцию и описывает уже точечные ФП. Степень развития определяется в основном энергией переполаризации ОК и рядом параметров, характеризующих непосредственно данный кристалл: это температура ФП и др. Предложенная модель находится в полном согласии с экспериментальными данными, что подтверждает правомерность подобного рассмотрения.

АВТОРЫ

1. АНДРИКСОН Г. А. - Институт механики полимеров АН ЛатвССР.
2. ИВИН В. А. - Латвийский государственный университет им. П. Стучки, кафедра общей физики.
3. КУЗОВКОВ В. Н. - Латвийский государственный университет им. П. Стучки, кафедра теоретической физики.
4. РОЛОВ Б. Н. - Латвийский государственный университет им. П. Стучки, кафедра теоретической физики.
5. СТЕНЛИ Г. - Массачусетский технологический институт (США), кафедра физики.
6. ЮРКЕВИЧ В. Э. - Латвийский государственный университет им. П. Стучки, кафедра теоретической физики.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЮРКЕВИЧ В.Э., РОЛОВ Б.Н., СТЕНЛИ Г. Основы термодинамического описания систем с двумя параметрами упорядочения с учетом анизотропии	3
2. ЮРКЕВИЧ В.Э., РОЛОВ Б.Н., СТЕНЛИ Г. Явление сверхпроводимости в сегнетоактивных системах	39
3. ЮРКЕВИЧ В.Э., РОЛОВ Б.Н., СТЕНЛИ Г. Термодинамика сегнетоэлектрических кристаллов малого объема	48
4. ЮРКЕВИЧ В.Э., РОЛОВ Б.Н., СТЕНЛИ Г. Коллоидный раствор сегнетоэлектрических частиц	77
5. КУЗОВКОВ В.Н., РОЛОВ Б.Н. К аксиоматике кинетических уравнений в модельных теориях фазовых переходов.	88
6. АНДРИКСОН Г.А., МОЛЧАНОВ Ю.М. О поведении деформации ползучести при фазовом переходе второго рода под действием случайной нагрузки	101
7. ИВИН В.А., РОЛОВ Б.Н. Некоторые результаты метода ветвления решений уравнения самосогласованного поля статистической теории фазовых переходов	109
8. ЮРКЕВИЧ В.Э., РОЛОВ Б.Н. Применение теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира к проблеме сегнетоэлектрических кристаллов малого объема	119
9. ЮРКЕВИЧ В.Э. Термодинамика размытых фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах	125

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Выпуск 9

Межведомственный сборник научных трудов

Редакторы: Б.Ролов, Р.Довгополова

Технический редактор В.Ивин

Корректор Э.Бормане

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1977

Подписано к печати 21.06.1977. ЯТ 12183. Зак. № 1200.
Бумага №1. Ф/6 60x84/16. 8,5 физ.печ.л. 6,2 уч.-изд.л.
Тираж 350 экз. Цена 62 к.

Отпечатано на ротационной машине, Рига-50, ул.Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки