

ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ

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

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Сборник научных трудов

Латвийский государственный университет им. П. Стучки  
Рига 1983

Фазовые переходы: Сборник научных трудов. — Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1983. — 228 с.

В сборнике показаны результаты теоретических исследований по вопросам фазовых переходов в сегнетоактивных и других системах, выполненных в Латвийском государственном университете, Рижском политехническом институте и Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе. Часть материала сборника отражает международные связи и результаты совместных исследований сотрудников кафедры теоретической физики ЛГУ им. П.Стучки с учеными ЧССР.

По своей тематике сборник посвящен следующим основным группам вопросов: 1) общим вопросам теории фазовых переходов в конденсированных системах, 2) фазовым переходам в пленках и размерным эффектам, 3) флуктуонным и фазонным состояниям электронов в сегнетоактивных материалах, 4) солитонам в упорядоченных системах в окрестности фазового перехода, 5) сложным вопросам теории фазовых переходов.

Материал сборника предназначен для специалистов и научных работников в области теоретической физики, физики твердого тела, теории фазовых переходов, термодинамики и смежных областей, аспирантов и студентов старших курсов этих специальностей.

Иллюстр. — 20, табл. — 3, библиогр. — 253 назв.

РЕДАККОЛЕГИЯ:

Б.Н.Ролов (отв. ред.), В.Н.Кузовков, Б.Н.Заполь

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки

Ф 20402-018у 84.83.1704020000  
М 812(II)-83

© Латвийский  
государственный  
университет  
им. П.Стучки, 1983

LVU ZĀĻĀTNISKA  
BĪSNIŠKA  
1000-16-83

Ленинградский физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СУБМОНОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Огромная экспериментальная информация о поведении хемосорбированных частиц на поверхности переходных металлов и сильное отставание теории хемосорбции — побудительные причины поиска общих закономерностей этого явления на структурно однородной атомно чистой поверхности металла. Эти закономерности могут послужить основой модельных представлений, без которых трудно осмыслить и систематизировать имеющийся экспериментальный материал, понять физические основы современных технологий (в микроэлектронике, катализе), построить количественную теорию явления. Задачу выявления общих закономерностей роста хемосорбированных монослоев на металлической поверхности мы решали с помощью систематического экспериментального исследования хемосорбции простых газов ( $H_2$  [1-4],  $O_2$  [5],  $CO$  [6-9],  $CO_2$  [7-9],  $N_2$  [2, 10, 11]) и их смесей, а также паров некоторых металлов ( $Ti$  [12],  $Fe$  [13],  $Ag$  [14],  $Sm$  [15]) на плотноупакованных гранях переходных металлов в зависимости от температуры и степени покрытия поверхности ( $\theta = 1$  в монослое адсорбата; обычная конденсация начинается при  $\theta > 1$ ) с помощью масс-спектрометрического метода термодесорбционной (ТД) спектроскопии и автоэлектронного проектора (АЭП). Адсорбентами служили термически перекристаллизованные в вакууме текстурированные ленты из вольфрама, тантала и иридия, на поверхность которых выходила одна грань ((100), (110) и (111) соответственно), а также монокристаллические эмиттеры АЭП из тех же металлов.

### Экспериментальные результаты

Общими для всех изученных нами систем оказались следующие закономерности.

1. Хемосорбция газа на металлической поверхности при достаточно низких температурах характеризуется случайной локализацией адчастиц ("аморфный" слой). В изотермоизобарических условиях скорость такой хемосорбции слабо зависит от концентрации адчастиц при малых  $\theta$ , но уменьшается до 0 при  $\theta \rightarrow 1$ : хемосорбция имеет насыщение в монослое.

2. При нагреве адсорбента случайное распределение адчастиц становится упорядоченным, процесс упорядочения аморфного адсорбата необратим. Методом ТД были обнаружены  $\beta_2$  и  $\beta_1$  состояния десорбции хемосорбированного адсорбата с существенно разными энергией активации  $E$  и предэкспоненциальным множителем  $C$  в кинетическом уравнении десорбции  $-\frac{dN}{dt} = N C e^{-\frac{E}{RT}}$ . Величины  $E$  и  $C$  определялись из кинетического уравнения с помощью кривых десорбции и нагрева [16, 17]. Существует компенсационное соотношение между  $E$  и  $C$ :  $E_{\beta_2} > E_{\beta_1}$ ,  $C_{\beta_2} > C_{\beta_1}$  (табл. I). Состояния  $\beta_2$  и  $\beta_1$  заполняются последовательно, а освобождаются при термодесорбции в обратном порядке (рис. I). Во многих случаях установлен островковый характер упорядоченного хемосорбированного слоя при  $\theta < 0,5$ . Особой термодинамической устойчивостью обладают структуры упорядоченного адсорбата с  $\theta = 0,5$ . Предельные количества адсорбата в состояниях  $\beta_2$  и  $\beta_1$  приблизительно одинаковы.

Дело обстоит таким образом, как если бы адчастицы в состоянии  $\beta_2$  составляли сетку на поверхности адсорбента, в ячейках которой могут адсорбироваться частицы в состоянии  $\beta_1$ . При адсорбции в состояние  $\beta_1$  происходит изменение состояния частиц в "сетке"  $\beta_2$ , так что в монослое все частицы оказываются в состоянии  $\beta_1$ . Лишь при десорбции вещества из такого слоя можно обнаружить состояние адсорбата  $\beta_2$ . Вывод о фазовом переходе  $\beta_2 \leftarrow \beta_1$  при изменении  $\theta$  подтверждается результатами электронно-спектроскопического изучения хемосорбции [18], а также опытами по вытеснению одного хемосорбированного адсорбата другим [1, 37].

3. При адсорбции на металлической подложке особенно сильно взаимодействующих с ней простых адсорбатов (например, CO

Т а б л и ц а I

Характеристики взаимодействия газов с переходными металлами

Система	Продукты термодесорбции	Состояние десорбции	Энергия активации десорбции ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель	Порядок десорбции	Начальный коэффициент прилипания
H <sub>2</sub> -W	H <sub>2</sub>	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	14	10 <sup>-6</sup>	2	0,14
			30	10 <sup>-1</sup>	2	
O <sub>2</sub> -W	O	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	94	10 <sup>9</sup>	1	0,16
			180	10 <sup>17</sup>	1	
CO(CO <sub>2</sub> )-W	CO	α β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	13	10 <sup>8</sup>	1	0,3
			30	10 <sup>8</sup>	1	
			90	10 <sup>16</sup>	1	
N <sub>2</sub> -W	N <sub>2</sub>	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	55	10 <sup>-1</sup>	2	0,2
			150	10 <sup>-9</sup>	2	
H <sub>2</sub> O-W	H <sub>2</sub> O	α β <sub>1</sub>	15	10 <sup>8</sup>	1	
			20	10 <sup>-5</sup>	2	
H <sub>2</sub> -Ta	H <sub>2</sub>	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	24	10 <sup>-9</sup>	2	0,1
			-	-	1	
CO,CO <sub>2</sub> -Ta	CO	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	130	10 <sup>13</sup>	1	0,3
			49	10 <sup>5</sup>	1	
H <sub>2</sub> -Ir	H <sub>2</sub>	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	11	10 <sup>6</sup>	1	0,2
			25	10 <sup>-3</sup>	2	
CO-Ir	CO	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	24	10 <sup>10</sup>	1	0,5
			32	10 <sup>12</sup>	1	
O <sub>2</sub> -Ir	O <sub>2</sub>	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	46	10 <sup>-6</sup>	2	0,3
			70	10 <sup>-4</sup>	2	
Ti-W	Ti	β <sub>1</sub> β <sub>2</sub>	80	10 <sup>13</sup>	1	
			25	10 <sup>3</sup>	1	
Fe-W	Fe	α β <sub>1</sub> β <sub>2</sub> K	25	10 <sup>4</sup>	1	
			45	10 <sup>7</sup>	1	
			70	10 <sup>10</sup>	1	
			100	10 <sup>13</sup>	1	

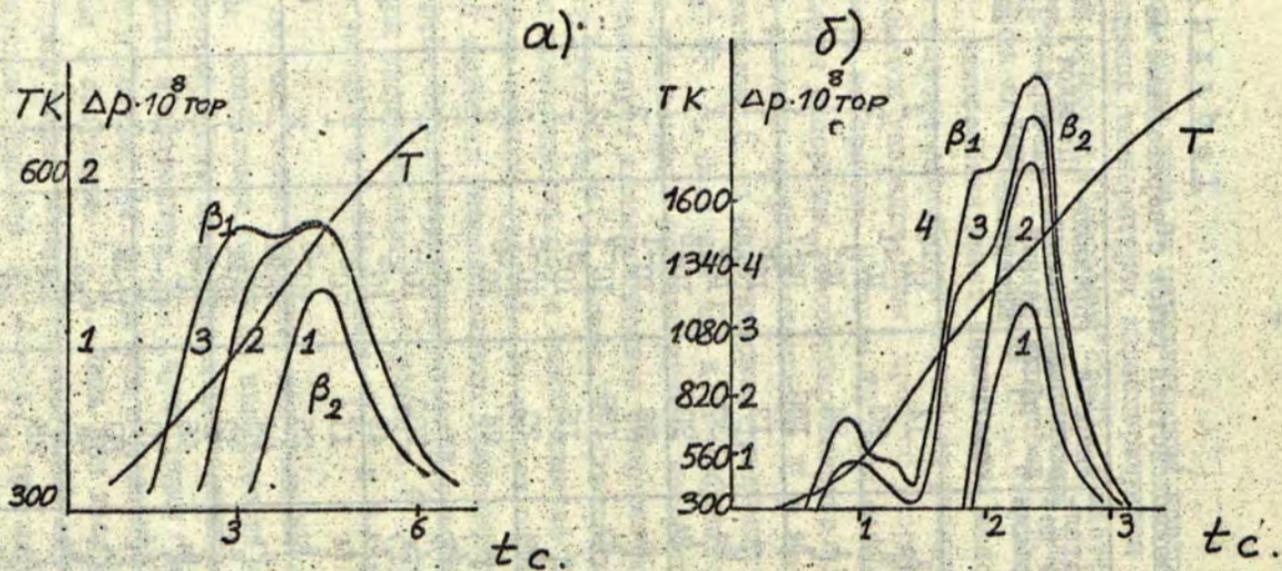


Рис. I. Кривые термодесорбции  $H_2$ - $W(110)$  а) и  $CO$ - $W(110)$  д) после разной экспозиции поверхности в газе при  $T=300$  К. (а)  $p_0(H_2) = 2 \cdot 10^{-8}$  тор,  $t_a = 40, 75, 180$  с.; б)  $p_0(CO) = 1 \cdot 10^{-9}$  тор,  $t_a = 90, 150, 240, 360$  с.

на  $W$  (I00), (I10)) состояния  $\beta_2$  и  $\beta_1$  хемосорбции в значительном интервале  $\theta$  заполняются одновременно, а в монослое регистрируется третье состояние адсорбции ( $\alpha$ ) со слабой связью, количество адсорбата в котором зависит от давления над поверхностью (обратимая адсорбция в состоянии  $\alpha_1$ ). Предельная емкость состояния  $\alpha$  равна емкости  $\beta_2$  (рис.1).

4. Тесно связанной с фазовой ( $\beta_2$  и  $\beta_1$ ) структурой хемосорбированного слоя оказывается кинетика растворения адсорбата в подложке: адсорбат из состояния  $\beta_1$  первым растворяется в подложке, а выходит на поверхность после термодесорбции в газовую фазу адсорбата из состояния  $\beta_2$  [3,8].

Отмеченные закономерности до сих пор не нашли удовлетворительного объяснения [19,20]. Они наблюдаются на поверхности текстурированных металлических адсорбентов и на разных гранях металлического монокристалла [21], поэтому зависимость свойств адсорбата от структуры подложки их не объяснить. Представляются целесообразными термодинамическое и статистическое рассмотрение возможности формирования различных состояний связи при заполнении монослоя на идеальной бесструктурной поверхности металла в рамках представлений [23]. Вслед за этим можно попытаться выяснить роль кристаллической структуры поверхности и дефектов на ней при хемосорбции [19,20,22]. Эта роль остается во многом неясной, хотя, очевидно, что число наблюдаемых состояний связи хемосорбированного адсорбата на сильно дефектных и структурно неоднородных поверхностях должно возрастать по сравнению с их числом на однородной подложке.

#### Модель процесса хемосорбции (атомная картина)

Центральным моментом физической модели процесса хемосорбции (излагается ниже) является рассмотрение последовательных стадий равновесной двухмерной конденсации адсорбата на инородной подложке при квазистатическом процессе [24]: Термодинамические свойства адсорбированных частиц при этом определяются свойствами двухмерной двухкомпонентной смеси адсорбат - адсорбент с тремя параметрами состояния  $T, p, \theta$ . При неравновесном заполнении поверхности адсорбатом

(больших пересыщениях) и последующем уравнивании хемосорбированного слоя с газовой фазой (нагрев) конечное упорядоченное состояние адсорбата, в общем, отличается от состояния, полученного при квазистатической хемосорбции [20] (отличия в структуре соответствующих кривых термодесорбции отмечаются в [25]).

Конденсация адсорбата из газа на чистой поверхности переходного металла требует пересыщения газовой фазы, при котором химический потенциал адсорбата в газе больше химического потенциала хемосорбированной частицы,  $\mu_g(P, T_g) > \mu_s(T, \theta)$ . Сильная связь  $E$  адсорбата с переходным металлом и облегченное (гетерогенное) зародышеобразование при хемосорбции приводят к тому, что уже ультранизкие давления газа над поверхностью соответствуют пересыщению. Постоянным  $P$ ,  $T$  и  $E$  при этом соответствует определенная стационарная степень покрытия  $\theta$  поверхности адсорбатом:  $\theta = \frac{\nu}{N_{\max}} = \frac{P}{N_{\max}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T}} C^{-1} e^{-\frac{E}{kT}}$ ,  $\nu$  - газокинетический поток на поверхность,  $\tau$  - время жизни хемосорбированных частиц. Радиус стационарного двумерного островка (как и в теории гомогенного зародышеобразования) обратно пропорционален величине пересыщения  $\Delta\mu = \mu_g - \mu_s$ : таким образом достигается равенство хим.-потенциалов адсорбата в газе и на границе острова. С возрастанием температуры подложки (уменьшением пересыщения) размер островков возрастает, а с уменьшением температуры радиус островков уменьшается, и в пределе, при больших пересыщениях, адсорбция происходит в аморфное состояние. Необратимое упорядочение аморфного адсорбата при нагреве ( $\theta < 0,5$ ) соответствует образованию двумерных островков соответствующего размера и протекает как фазовый переход первого рода (ФП-I).

С возрастанием  $\theta$  и уменьшением стационарного размера островков растет конфигурационная энтропия локализованного хемосорбированного слоя. Этот факт приводит к эффективному уменьшению хим.-потенциала адсорбированного слоя и сделал бы невозможным достижение стационарного покрытия поверхности и равновесие слоя с трехмерной газовой фазой, если бы не присутствие на поверхности наряду с островками двумерной пере-

ощенной газовой фазы адсорбата [15,26]. Это состояние существует при более высоких давлениях и более низких температурах, чем газ над чистым адсорбентом ( $p_0, T_0$ ). Давление двумерного газа  $P_{2M}$  уменьшается с уменьшением температуры поверхности ( $P_{2M}/T_r = P_{2M}/T$ ) и размера островков. Время жизни адсорбата в двумерной газовой фазе ничтожно мало [15,26].

Равенство химических потенциалов адсорбата в хемосорбированном слое и в газе приводит к связи величин  $P$ ,  $T$  и  $\theta$  (уравнение равновесия). Таким образом, каждой величине  $\theta$  соответствует своя кривая  $P(T)$  равновесия газ-хемосорбированный слой, для которой  $\Delta P/\Delta T = \frac{E}{T} \frac{1}{V_r}$  (ур. Клапейрона [27]). При возрастании  $P$  и  $T$  на такой кривой можно достигнуть критической точки двумерной конденсации и превращения островков в двумерных газ.

Достижение критической точки облегчено для адсорбата с меньшей  $E$  (меньшим пересыщением), т.к. для него при тех же  $P$  и  $T$  степень покрытия поверхности меньше, а размер островков больше, чем у адсорбата с большей  $E$ . При  $\theta < 0,5$  в гомогенном хемосорбированном слое пересыщение отсутствует и такой слой является неупорядоченным, т.к. вероятность хемосорбции на любом из двух сортов мест ( $\beta_2$  и  $\beta_1$ ), составляющих поверхность адсорбента ( $N_{01} + N_{02} = N_0 = 2N_{0i}$ ,  $i = 1, 2$ ) одинакова. При  $\theta = 0,5$  (критическая точка) реализуется устойчивая упорядоченная поверхностная структура типа  $C(2 \times 2)$  на грани (100) ОЦК, при которой вероятность заполнения одной половины мест равна 0, а вероятность заполнения другой - 1; таким образом, хемосорбированный слой с  $\theta = 0,5$  является полностью упорядоченным. При  $\theta = 1$  слой опять неупорядоченный, т.к. места адсорбции первого и второго сорта неразличимы.

При слабом взаимодействии адсорбированных частиц микроструктура упорядоченного адсорбата в острове определяется структурой подложки [28], а наибольшей термодинамической устойчивостью обладают структуры  $\beta_2$  - состояния с  $\theta = 0,5$  [19,20] ( $C(2 \times 2)$  на (100) ОЦК). Этот экспериментальный

факт хорошо согласуется с наблюдением обратимых полиморфных превращений структур  $1 \times 1 \leftrightarrow 2 \times 2$  на чистой поверхности переходного металла (вольфрам, молибден [29]).

Так как при ковалентной связи адсорбата с переходным металлом взаимодействие хемосорбированных частиц на металлической поверхности определяется главным образом, взаимодействием через электроны проводимости подложки [30], более слабое взаимодействие должно наблюдаться в системах с более слабой хемосорбцией [30] (малым пересыщением). В таких системах при возрастании пересыщения и увеличении стационарной степени покрытия поверхности островки  $\beta_2$ -состояния уменьшаются в размерах (до одной частицы) и возрастая в числе, при  $\theta = 0,5$  образуют гомогенный упорядоченный раствор адсорбат-адсорбент (рис.2). Хемосорбция второй половины монослоя сопровождается появлением нового состояния связи ( $\beta_1$ ) с расталкиванием между частицами и поэтому слабее связанного с поверхностью. Происходит уплотнение всего слоя, которое носит характер фазового перехода второго рода (ФП-2). Фазовый переход  $\beta_2 \leftarrow \beta_1$  фиксируется спектроскопическими методами [18] и по термдесорбции (вытеснению на поверхности одного адсорбата другим [19]). Точка  $\theta = 0,5$  обладает критическими свойствами, т.к.  $d^2/d\theta > 0$  при  $\theta > 0,5$ , и  $d^2/d\theta < 0$  при  $\theta < 0,5$  ( $M_v$  - объемная часть свободной энергии, а для поверхностной части свободной энергии справедливо  $d^2/d\theta > 0$  при  $\theta < 0,5$ ). В изотермоизобарических условиях пересыщения постоянная скорость хемосорбции при малых  $\theta$  (см. выше) определяется постоянством химического потенциала адсорбированного слоя, а уменьшение скорости хемосорбции до 0 при дальнейшем заполнении поверхности ( $\theta \rightarrow 1$ ) вызывается возрастанием химического потенциала адсорбированного слоя при  $\theta > 0,5$ .

При сильной хемосорбции, сильном взаимодействии в адсорбированном слое (большом пересыщении) микроструктура упорядоченного адсорбата в состоянии  $\beta_2$  не согласована с подложкой (некогерентный слой), и минимальный размер островка достигается при  $\theta < 0,5$ . Дальнейшее увеличение  $\theta$  происходит при одновременном росте в островках нового состояния связи адсорбата  $\beta_1$  с расталкиванием между частицами и со-

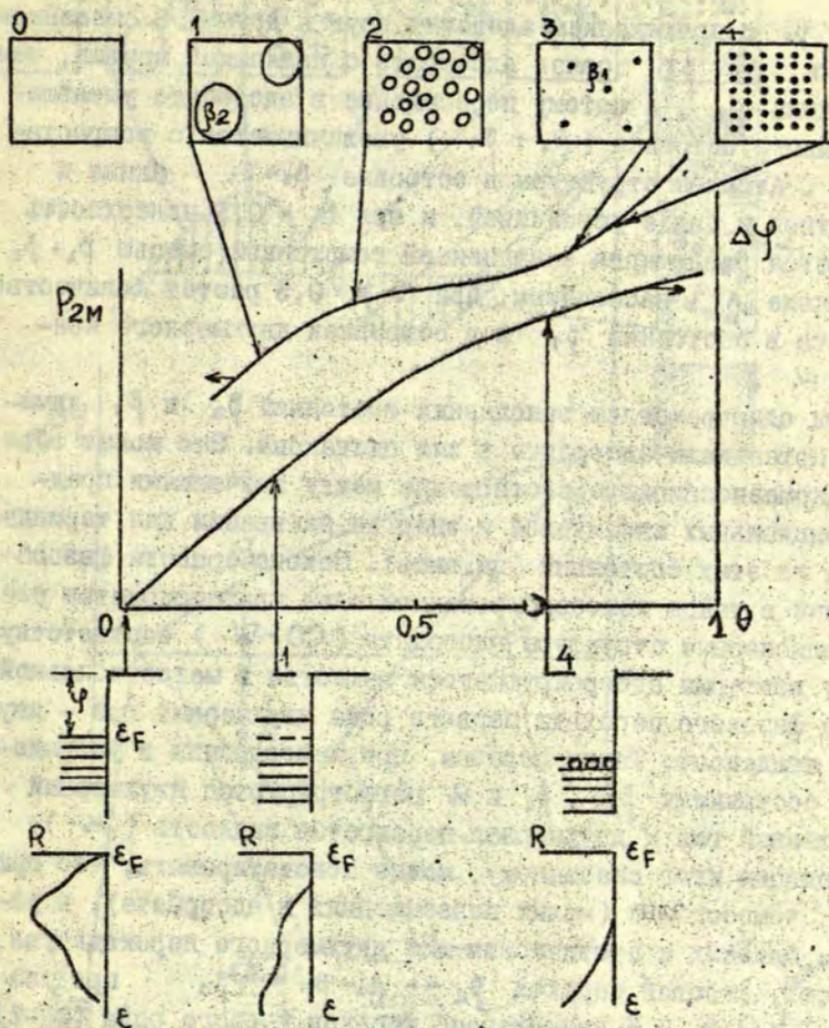


Рис.2. Изменение атомной и электронной структур хемосорбированного слоя при изотермическом квазистатическом заполнении поверхности вольфрама водородом.  $P_{2M}(\theta)$  и  $\Delta\psi(\theta)$  - соответствующие изменения равновесного давления адсорбата над поверхностью и ее электронной работы выхода. Распределение плотности электронных состояний в поверхностной структуре  $R(\epsilon)$  взято из [18].

состояния  $\beta_2$  с притяжением адчастиц друг к другу. В смешанном состоянии  $\beta_2 + \beta_1$  связь адсорбата с подложкой меньше, чем в состоянии  $\beta_2$ , и потому пересыщение в адсорбате уменьшается; размер островка ( $\beta_2 + \beta_1$ ) увеличивается с возрастанием  $\theta$ . Атомная структура в островке  $\beta_2 + \beta_1$  ближе к когерентной и более устойчивой, и при  $\theta = 0,5$  поверхность оказывается равномерно заполненной гомогенной смесью  $\beta_2 + \beta_1$ , а состояние  $\beta_2$  насыщенным. При  $\theta > 0,5$  растет количество адсорбата в состоянии  $\beta_1$  и в островках двухмерного конденсата  $\alpha$ .

При одновременном заполнении состояний  $\beta_2$  и  $\beta_1$  химические потенциалы адсорбата в них одинаковы. Это может объяснить компенсационное соотношение между значениями предэкспоненциальных множителей и энергии активации для термодесорбции из этих состояний (см. выше). Закономерности фазообразования в таком хемосорбированном слое иллюстрируется рис. 3, где стационарные структуры адсорбата ( $CO-W$ ) соответствуют ходу изотермы адсорбирующегося вещества в метастабильной области фазового перехода первого рода двухмерный газ - двухмерный конденсат. Таким образом, при хемосорбции в упорядоченных состояниях  $\beta_2$ ,  $\beta_1$  и  $\alpha$  регистрируются двухмерный пересыщенный газ и двухмерная перегретая жидкость ( $\alpha$ ).

Подводя итог сказанному, можно констатировать, что при слабой хемосорбции (малых пересыщениях в адсорбате), в условиях, близких к критическим для двухмерного перехода газ - конденсат, фазовый переход  $\beta_2 \leftrightarrow \beta_2 + \beta_1 \leftrightarrow \beta_1$  протекает при  $I > \theta > 0,5$  как фазовый переход второго рода (ФП-2).

При сильной хемосорбции (больших пересыщениях,  $T < T_{кр}$ ) этот переход протекает в окрестности  $\theta = 0,5$  ( $I > \theta_2 > \theta > \theta_1 > 0$ ) вместе с фазовым переходом первого рода (ФП-1): островки  $\beta_2 + \beta_1$  в двухмерном газе при  $\theta < 0,5$  и островки  $\alpha$  в смешанном состоянии  $\beta_2 + \beta_1$  при  $\theta > 0,5$ .

Критический характер хемосорбции в окрестности  $\theta = 0,5$  может быть хорошо согласован с описанием ФП-2  $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$  в рамках флуктуационной теории критической точки /27/. Действительно, ФП-2 в поле  $h$  описывается тем же термодинамическим

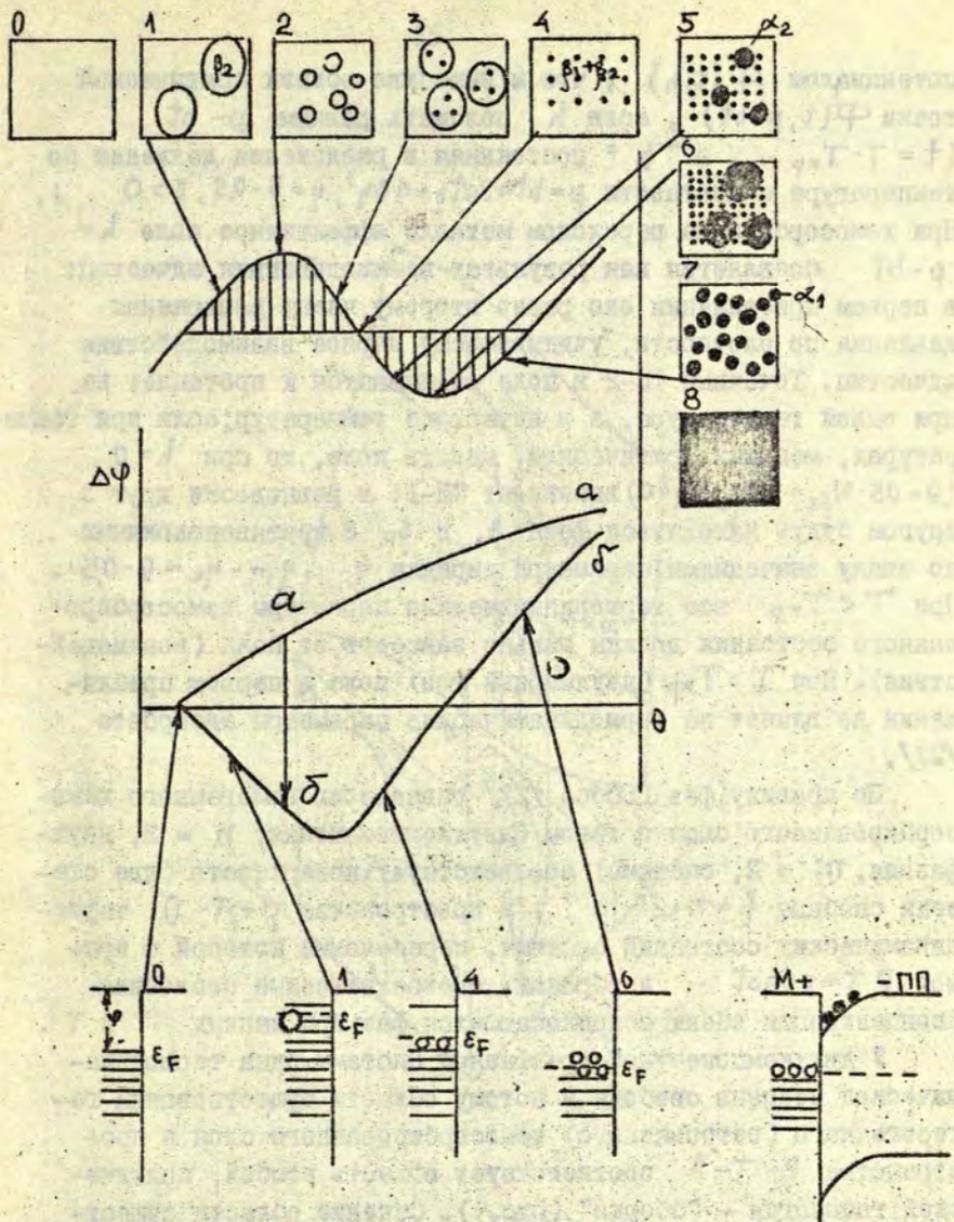


Рис.3. Изменение атомной и электронной структур хемосорбированного слоя при изотермическом квазистатическом заполнении поверхности вольфрама окисью углерода.  $P_{2M}(\theta)$  и  $\Delta\psi_{\delta}(\theta)$  - соответствующие изменения равновесного давления адсорбата над поверхностью и ее электронной работы выхода;  $\Delta\psi_{\alpha}(\theta)$  - изменение работы выхода при хемосорбции CO в аморфном состоянии,  $\alpha_1^{\downarrow}$  - необратимое изменение работы выхода при нагреве адсорбата. Внизу справа электронная структура контакта металл-полупроводник.

потенциалом  $\Phi(t, h)$ , что и вещество вблизи критической точки  $\Phi(t, p-bt)$ , если  $h$  положить равным  $p-bt$  ( $t = T - T_{кр}$ , а "b" постоянная в разложении давления по температуре и плотности  $p = bt + 2at\eta + 4B\eta^3$ ;  $\eta = \theta - 0,5$ ,  $B > 0$ ). При хемосорбции на переходом металле эффективное поле  $h = p - bt$  появляется как результат взаимодействия адчастиц: в первом приближении оно равно второму члену разложения давления по плотности, учитывающему парное взаимодействие адчастиц. Точечный ФП-2 в поле размывается и протекает не при одной температуре, а в интервале температур; если при температурах, меньших критической, менять поле, то при  $h = 0$  ( $\theta = 0,5$ ;  $N_{\beta 2} = \max$ ,  $N_d = 0$ ) возникает ФП-1: в равновесии друг с другом будут находиться фазы  $\beta_1$  и  $\beta_2$  с противоположными по знаку значениями параметра порядка  $\eta$ :  $\eta_1 = -\eta_2 = \theta - 0,5$ . При  $T < T_{кр}$  все термодинамические параметры хемосорбированного состояния должны сильно зависеть от поля (взаимодействия). При  $T > T_{кр}$  (двухмерный газ) поле в первом приближении не влияет на термодинамические параметры адсорбата [27].

По правилу фаз Гиббса [27] равновесию гомогенного хемосорбированного слоя с газом (двухкомпонентная,  $n = 2$ , двухфазная,  $m = 2$ , система) соответствует поверхность (две степени свободы  $f = n + 2 - m$ ) в пространстве  $p - T - \theta$  термодинамических состояний системы, пересечения которой с прямой  $p, T = \text{const}$  изображают соответственные состояния (концентрации обеих соприкасающихся фаз при данных  $p$  и  $T$ ).

У двухкомпонентной трехфазной системы одна термодинамическая степень свободы и потому области существования гетерогенного (островкового) хемосорбированного слоя в пространстве  $p - T - \theta$  соответствует область особой, критической топологии - "сборка" (рис.4). Сечение области существования трех фаз плоскостью  $T = \text{const}$  (изотерма) имеет вид изотермы Ван-дер-Ваальса, а проекция этой области на плоскость  $p - T$  ограничена трехфазными линиями, выделяющими область существования трех фаз, и линией равных концентраций ( $\theta = 0,5$ ). Рисунок показывает, что при обходе критической точки

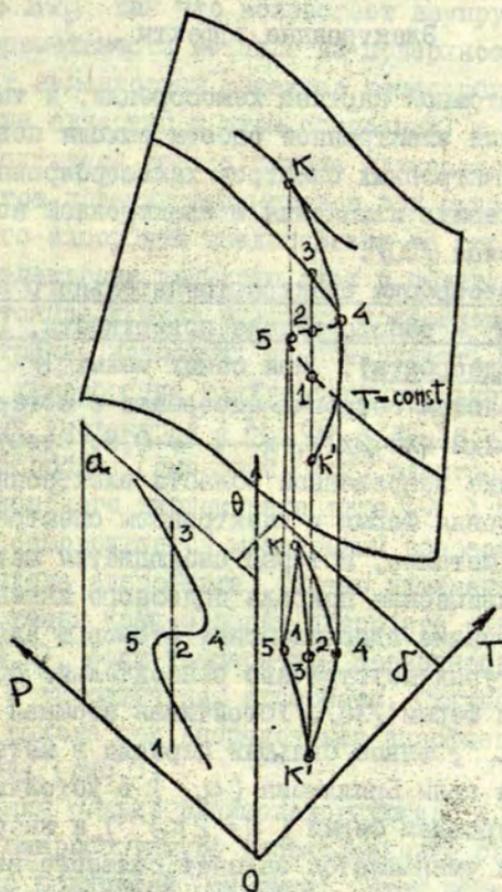


Рис.4. Изображение области равновесного существования двухфазного хемосорбированного слоя в пространстве  $P$ - $T$ - $\theta$ . Сечение этой области ("сборки" [31]) плоскостью

$T = \text{const}$ , и проекция этого сечения на плоскость  $P$ - $\theta$  (а);  $\delta$ ) - проекция сборки на плоскость  $P$ - $T$ ;  $K, K'$  - критические точки,  $K5K'4$  - трехфазная линия.

трехфазной области "снизу" (по области низких температур) возможно гомогенное заполнение монослоя через аморфный слой, а при обходе по области высоких температур через двухмерный газ.

### Электронные эффекты

Изучение атомной картины хемосорбции, а также сопутствующих изменений электронной работы выхода поверхности металла и фотоэлектронных спектров хемосорбированного слоя позволяет представить изменения в электронной подсистеме поверхностного слоя [20].

Слабая хемосорбция электроотрицательного адсорбата (H-W(100),  $\psi < 1$  ( $\psi$  - работа выхода поверхности,  $\Gamma$  - потенциал ионизации адсорбата)). При самых малых  $\theta$  экспериментально обнаруживаются островки адсорбата с когерентной сверхструктурой  $\beta_2$  ( $2 \times 2$  или  $2 \times 1$ ), и  $\theta = 0,5$ . Этому факту отвечает образование запрещенной области электронных состояний (щели) вблизи уровня Ферми в электронном спектре приповерхностной области металла, которая наблюдается методом УФС [18] (рис.2). Физическая природа подобного явления ясна: металлическое состояние одновалентных атомов в одномерных и двумерных структурах неустойчиво относительно образования щели вблизи уровня Ферми [35]. Устойчивая атомная структура имеет период " $a$ ", вдвое больший периода в металлическом состоянии: граница зоны Бриллюэна ( $a$ ) в устойчивой структуре совпадает с уровнем Ферми ( $a = 2k_F^{-1}$ ), и энергия электронов проводимости уменьшается за счет сильного взаимодействия с фононами (спаривание электронов на противоположных участках поверхности Ферми). По этой причине вокруг примесного атома на поверхности металла легко возникает волна зарядовой плотности  $\frac{\cos 2k_F z}{z}$  [33], которая облегчает формирование упорядоченной структуры из примесных атомов с удвоенным периодом  $a = \frac{a}{k_F}$ . Такая структура более термостойка, чем структура  $2 \times 2$  на чистой поверхности металла [29], т.к. соответствующая щель в электронном спектре более широка. Образованию запрещенной области в электронном спектре при хемосорб-

ции в состоянии  $\beta_2$  соответствует возрастание работы выхода поверхности, которое фиксируется экспериментально (рис.2).

При  $\theta > 0,5$  (хемосорбция в состоянии  $\beta_1$ ) параметр поверхностной структуры "а" монотонно уменьшается, а соответствующее волновое число и размер зоны Бриллюэна увеличиваются,  $q_v = \frac{2\pi}{a} > 2k_F$ , так что возрастает неупругое рассеяние электронов проводимости металла на поверхностной структуре. Это объясняет акцепторный характер хемосорбции в состоянии  $\beta_1$  (расталкивание адчастиц в этом состоянии) и дальнейшее возрастание эффективной работы выхода электрона. Эволюция электронного спектра поверхности металла при слабой хемосорбции одновалентного адсорбата представлена на рис.2. Образование запирающего электрона двойного слоя в поверхностной структуре  $\beta_1$  состояния должно вызывать поляризацию последующих слоев диэлектрика, наносимых на поверхность металла.

Сильная хемосорбция электроотрицательного адсорбата (поливалентный диэлектрик (N, CO) на вольфраме). Локализованная хемосорбция (аморфный слой) электроотрицательного газа (поливалентного диэлектрика типа CO) на металлической поверхности сопровождается монотонным возрастанием электронной работы выхода адсорбата. Однако изменение работы выхода при возрастании концентрации адсорбата обнаруживает минимум ( $\theta \leq 0,5$ ), если температура поверхности недостаточна для миграции и упорядочения адсорбата. Скачкообразное уменьшение работы выхода при упорядочении аморфного адсорбата необратимо [34] (рис.3).

Хемосорбция только взаимодействующего с подложкой газа трехфазна, а микроструктура упорядоченного состояния  $\beta_2$  некогерентна с подложкой (см. выше). Этот эффект может быть связан с увеличением числа коллективизированных валентных электронов на атом в упорядоченной структуре  $\beta_2$  двумерного раствора внедрения: по правилу Има-Розери [35] микроструктура бинарного сплава тем плотнее (соответственно, зона Бриллюэна тем больше), чем больше число валентных электронов на атом (больше энергия Ферми электронов). При этом, энергетически выгодно, чтобы граница зоны Бриллюэна касалась поверх-

ности (уровня) Ферми (рис.3). Таким образом, хемосорбция в некогерентной фазе  $\beta_2$  имеет донорный характер и сопровождается уменьшением работы выхода электронов с поверхности.

При  $\theta > 0,5$  возрастание концентрации адсорбата в акцепторном состоянии  $\beta_1$  (см. выше) приводит к возрастанию работы выхода,  $d\varphi/d\theta > 0$ .

При  $\theta \approx 0,5$  адсорбат в смешанном упорядоченном донорно-акцепторном состоянии  $\beta_1 + \beta_2$  гомогенно покрывает всю поверхность, а его микроструктура когерентна.

При  $\theta = 1$  электронный спектр поверхностной структуры уже характеризует контакт металл-диэлектрик [36] (рис.3): слой акцепторного адсорбата ( $\beta_1$ ) поляризует частицы следующего конденсированного слоя  $\alpha$  (электроположительность  $\alpha$  показана [37]). Иллюстрацией к сказанному может служить структура окисной пленки на вольфраме [5], термодесорбция в газовую фазу обнаруживает, что слой окисла отделен от металла двухфазным ( $\beta_1$  и  $\beta_2$ ) монослоем атомарного кислорода.

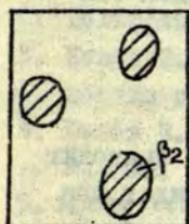
Отметим важное обстоятельство: пересыщению  $\Delta \mu$  адсорбата при хемосорбции соответствует пересыщение электронной подсистемы поверхностной структуры: при малых  $\theta$  электрохимический потенциал поверхностной структуры больше (работа выхода меньше), чем электрохимический потенциал (работа выхода) чистого металла, при больших  $\theta$  соотношение обратное. Теснейшая связь атомного и электронного описаний хемосорбированного слоя — веское основание для введения электрон-фононного взаимодействия в гамильтонован системы [38].

Исследование электронных свойств двумерной бинарной смеси адсорбат-адсорбент в зависимости от  $\theta$  и  $T$  был предметом нашего рассмотрения хемосорбции. Более распространен другой подход: исследование изменений электронной плотности атомов адсорбата при хемосорбции — сдвига, уширения и расщепления уровня ионизации адчастицы. Можно показать, что и при таком подходе изменения электронной работы выхода поверхности при хемосорбции оказываются связаны с фазовым состоянием адсорбата, которое характеризуется определенным сдвигом

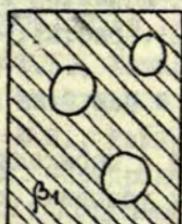
а)  $\theta < 0,5$

б)  $\theta > 0,5$

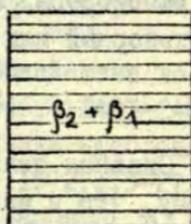
в)  $\theta = 0,5$



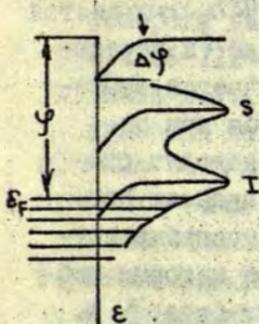
$$M_\Gamma > M_{\beta_2}$$



$$M_\Gamma < M_{\beta_1}$$

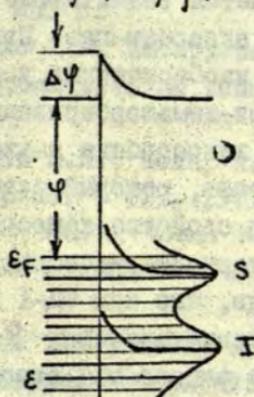


$$M_\Gamma = M_{\beta_2 + \beta_1}$$



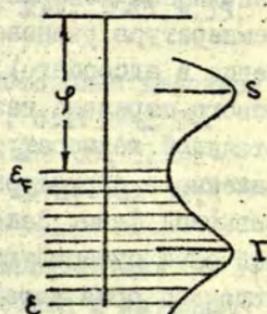
$$\epsilon_F < \epsilon_{I-S} / 2$$

$$-\Delta\psi = \frac{I-S}{2} - \psi$$



$$\epsilon_F > \epsilon_{I-S} / 2$$

$$+\Delta\psi = \frac{I-S}{2} - \psi$$



$$\epsilon_F = \frac{I-S}{2}$$

$$\Delta\psi = 0$$

Рис. 5. Связь пересыщений в атомной и электронной подсистемах электроотрицательного адсорбата при хемосорбции на металле, а) хемосорбция в донорной (электроположительной) фазе  $\beta_2$  ("капли в паре"), б) хемосорбция в акцепторной (электроотрицательной) фазе  $\beta_1$  ("пузыри пары в конденсате"), в) хемосорбция без пересыщения при  $\theta = 0,5$  ( $\beta_2 + \beta_1$ ).

электронных уровней адатома от уровня Ферми металла. Этот сдвиг (выше уровня Ферми для состояния хемосорбции  $\beta_2$  и ниже уровня Ферми для состояния  $\beta_1$ ) находится в прямом соответствии с химическим ( $\Delta \mu$ ) пересыщением адсорбата при хемосорбции и определяет характер хемосорбционной связи (донорный или акцепторный) (рис.5).

### З а к л ю ч е н и е

Сильная связь адсорбата с переходным металлом приводит к тому, что в изотермических условиях хемосорбция идет при больших пересыщениях, а температура десорбции хемосорбированного адсорбата оказывается значительно выше температуры фазового перехода жидкий адсорбат-газ. При квазистатическом заполнении поверхности в изобарических условиях ( $K/T_{\text{из}}$ ) изменяется температура равновесия газ-хемосорбированный слой (и пересыщение в адсорбате), этим хемосорбция также отличается от фазового перехода газ-жидкость, который совершается при постоянной температуре. Эти свойства хемосорбции находят отражение в структурных и термодинамических особенностях островковой фазы. Закономерно, что при ФП-I газ-хемосорбированный слой существуют пороговые значения  $\theta$ , при которых наблюдается срыв устойчивого заполнения поверхности (рис.3). Отсутствие объемных ограничений на взаимную смешиваемость адсорбата и адсорбента (двухмерность смеси) облегчает выявление критических свойств половинного заполнения поверхности: при  $\theta < 0,5$  поверхностное натяжение в состоянии  $\beta_2 + \beta_1$  положительно (островки), а при  $\theta > 0,5$  отрицательно (рис.3<sup>4</sup>).

21  
ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев В.Н., Ионов Н.И., Устинов Ю.К. Исследование хемосорбции водорода на поликристаллических вольфрамовых нитях методом вспышки с помощью импульсного масс-спектроскопа. - ЖТФ, 1964, т.34, с.2056-2066.
2. Устинов Ю.К., Уразаев Р.Ш. Адсорбция  $H_2$ ,  $N_2$  и  $NH_3$  на вольфраме. - ЖТФ, 1979, т.49, с.854-860.
3. Белов В.Д., Устинов Ю.К., Комар А.П. Взаимодействие водорода с танталом в вакууме. - ЖТФ, 1976, т.46, с.2403-2408.
4. Белов В.Д., Устинов Ю.И., Комар А.П. Изучение адсорбции  $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  на иридии. - Препринт ЛФТИ № 433, 1972, с.3-27.
5. Ageev V.N., Ionov N.I. Progress in Surface Science 5(I). Studies of desorption by ESD and FF Methods. - New-York: Pergamon, 1974. - 253 p.
6. Устинов Ю.К., Ионов Н.И. Исследование хемосорбции окиси углерода на вольфраме методом вспышки. - ЖТФ, 1965, т.35, с.1106-1114.
7. Белов В.Д., Устинов Ю.К., Комар А.П. Хемосорбция двуокиси углерода на вольфраме. - ФТТ, 1975, т.17, с.2716-2724.
8. Belov V.D., Ustinov Yu.K., Komar A.P.  $CO$  and  $CO_2$  interaction with tantalum. - Surface Science, 1978, vol.72, p.390-404.
9. Белов В.Д., Устинов Ю.К., Комар А.П. Взаимодействие  $CO$  и кислорода на поверхности иридия. - Кинетика и катализ, 1976, т.18, с.1448.
10. Устинов Ю.К., Ионов Н.И. Исследование хемосорбции азота на поликристаллических вольфрамовых нитях методом вспышки. - ЖТФ, 1965, т.35, с.2099-2108.
11. Устинов Ю.К., Уразаев Р.Ш. Адсорбция  $H_2$ ,  $N_2$ , их смеси и  $NH_3$  на поверхности  $w(100)$  с напыленным железом. - Кинетика и катализ, 1979, т.20, с.1513-1520.
12. Устинов Ю.К., Федичев С.В. Адсорбция титана на вольфраме. - ЖТФ, 1974, т.44, с.1790-1792.
13. Устинов Ю.К., Уразаев Р.Ш. Адсорбция железа на вольфраме. - ЖТФ, 1978, т.20, с.1035.
14. Ионов Н.И., Митцев М.А. Адсорбция и конденсация серебра на вольфраме. - ФТТ, 1975, т.17, с.1607-1619.

15. Логинов М.В., Митцев М.А. Исследование адсорбции самария на вольфраме методом модуляции потока. - ФТТ, 1978, т.20, с.2420-2427.
16. Агеев В.Н., Ионов Н.И., Устинов Ю.К. Применение импульсного масс-спектрографа для изучения характеристик десорбции методом вспышки. - ХТФ, 1964, т.34, с.546-557.
17. Эрлих Г. Современные методы в кинетике гетерогенных процессов. - В кн.: Физико-химия гетерогенного катализа. М.: Мир, 1967, с.103-287.
18. Gadzuk J.W., Plummer E.W. Field emission energy distribution. - Rev.Mod.Phys., 1973, vol.45, p.487-548.  
Plummer E.W. Photoemission and field emission spectroscopy. - In: Topic in Applied Phys. Interaction on Metal Surfaces. Berlin-New-York: Springer Verlag, 1975, vol.4, p.193.
19. Устинов Ю.К. Исследование монокристаллических пленок на поверхности металлов. Дисс. на соиск.учен.степени докт.физ.-мат.наук. Л., ЛГУ, 1979. - 310 с.
20. Устинов Ю.К. Фазовые переходы в субмонослойных пленках на поверхности переходных металлов. - Препринт ФТИ АН СССР, № 636, 1979, с.3-42.
21. Schmidt L.D. Chemisorption: aspects of the experimental situation. - In: Topics in Appl.Phys. Interaction on metal surfaces. Berlin-New-York: Springer Verlag, 1975, vol.4, p.63-100.
22. Савченко В.И. Влияние структуры и химического состояния поверхности металлов на скорость гетерогенно-каталитических реакций глубокого окисления. - Кинетика и катализ, 1980, т.21, с.832.
23. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. - Рига: Зинатне, 1972. - 311 с.
24. де Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику. - М.: МИЛ, 1962, с.146.
25. Шмачков В.А., Малахов В.Ф., Колчин А.И. Динамика хемосорбции и взаимодействие в системе CO-NO на платине. - В кн.: Проблемы кинетики и катализа. 17.Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с.170-182.

26. Зандберг Э.Я., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. Исследование методами термоэмиссии влияния валентного насыщения атомов в поверхностном слое твердого тела на фазовое состояние адсорбированных частиц. Системы Ir (III)-Ва и Ir (III)-С-Ва. - ЖТФ, 1976, т.46, с.2610.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М.: Наука, 1976. - 536 с.
28. Большов Л.А. и др. Субмонослойные пленки на поверхности металлов. - УФН, 1977, т.122, № I, с.125-159.
29. Debe M.K., King D.A. Space-Group determination of the Low-temperature W (001) ( 2 x 2 ) R 45° surface structure by LEED. - Phys.Rev.Letts, 1977, vol.39, p.708-711.
30. Grimley T.B. The indirect interaction between atoms or molecules adsorbed on metals. - Proc.Phys.Soc., 1967, vol.90, p.751-764.
31. Zeeman E.C. Catastrophe Theory. - Scien.Amer., 1976, vol.234, No.4, p.65-83.
32. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. - М.: ИИЛ, 1956. - 259 с.
33. Grimley T.B. The electron density in a metal near a chemisorbed atom or molecule. - Proc.Phys.Soc., 1967, vol.92, p.776-789.
34. Anderson J., Estrup P.J. Adsorption of CO on a tungsten(100) surface. - J.Chem.Phys., 1967, vol.46, No.2, p.563.
35. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. - М.: Мир, 1966, с.142.
36. Петровский И.И. Электронная теория полупроводников. - Минск, БГУ, 1973, с.23.
37. Swanson L.W., Gomer R. Field desorption of CO from tungsten. - J.Chem.Phys., 1963, vol.39, p.2813-2836.
38. Кравцов В.Е., Малышков А.Г. Фазовые переходы в адсорбированном монослое. - ЖТФ, 1979, т.77, вып.1(7), с.180-192.

Ю.К.Устинов

Ленинградский физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХЕМОСОРБЦИИ [1] ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СЛОЖНЫХ ДВУХМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Хемосорбция щелочного металла на поверхности переходного

Интенсивное экспериментальное изучение металло-пленочных систем с низкой работой выхода электронов (Cs, Li, Na, Ba на вольфраме и др.) стимулировалось потребностями эмиссионной электроники и обнаружением поверхностной ионизации (ПИ) — больших ионных токов из хемосорбированного слоя щелочных атомов на поверхности переходных металлов. В итоге был накоплен и упорядочен обширный экспериментальный материал об изменениях работы выхода электронов, теплоты хемосорбции и микроструктуры хемосорбированного слоя при изменении степени покрытия  $\theta$  и температуры  $T$  поверхности [2], а также о закономерностях поверхностной ионизации [3] в слоях щелочных и щелочно-земельных адсорбатов. Большой положительный заряд адчастицы, казалось, определял все, а просте электростатические представления качественно объясняли образование большого числа упорядоченных структур при изменении  $\theta$  в таких слоях и главные закономерности ПИ. Новейшие экспериментальные результаты [4-6] и прогресс теоретических представлений о хемосорбции [7-10] показывают ограниченность и противоречивость существующих интерпретаций поведения заряженных адсорбатов.

В феноменологической теории ПИ заряженное и нейтральное состояния электроположительного ( $I < \varphi$ ,  $I$  — потенциал ионизации адчастицы) адсорбата на поверхности не различаются, считается, что они проявляются при удалении адчастицы от поверхности на расстояния, большие  $r_{кр}$  [3]. При малых  $\theta$  и потенциале, запирающем ионы на поверхности, десорбируются только нейтралы, в открытом состоянии термодесорбция двухфазна: десорбируются ионы и нейтралы (рис.1). С другой стороны, закономерности образования различных упорядоченных структур

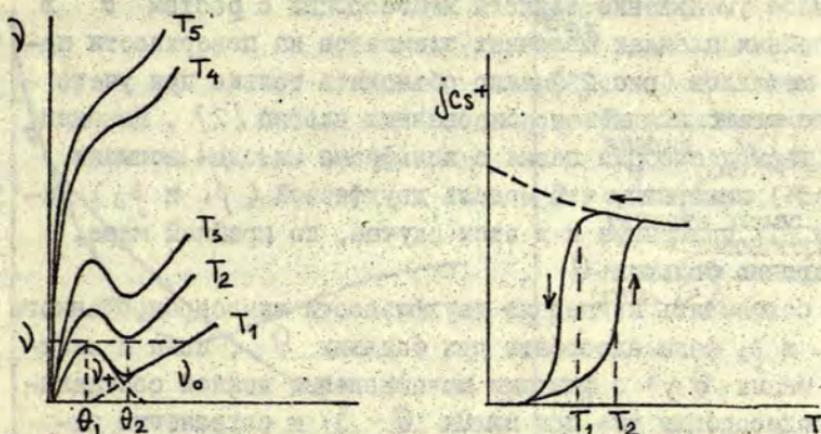
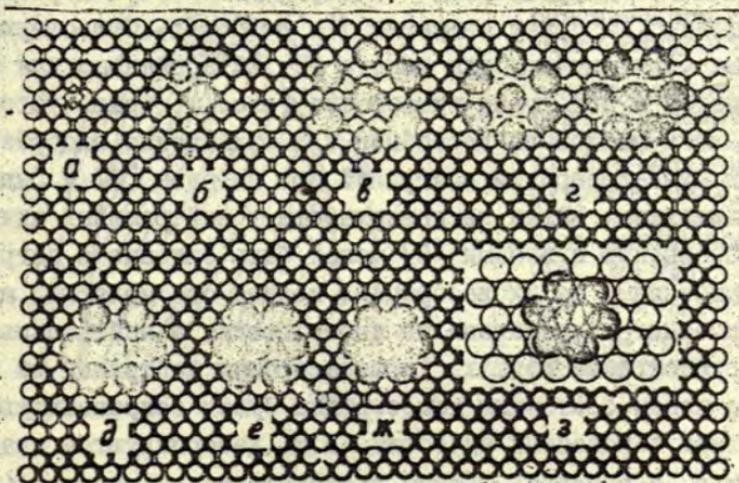


Рис. 1а. Схематический график семейства изотерм десорбции цезия с вольфрама;  $T_1 < T_2 < \dots < T_5$ ,  $\nu = \nu_T + \nu_0$ ,  $\theta_1$  - пороговая степень покрытия поверхности при охлаждении адсорбента от температуры  $T_2$  в постоянном потоке  $\nu$  цезия на поверхность,  $\theta_2$  - пороговая степень покрытия при нагреве адсорбента от  $T_1$  в потоке  $\nu$

Рис. 1б. Зависимость ионного тока  $j_{cs^+}(T)$  вольфрама в области температурного порога ионизации. Стрелки указывают последовательность измерений. [3]

Рис. 2. Модели структур цезия на вольфраме (110) [2а].

- б) первая координатная окружность при  $N = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$   
 г) две ориентации доменов при  $N = N_{opt} = 3,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$   
 ж) плотноупакованный слой  $\theta = 1$  ( $N_0 = 5,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ )  
 з) второй слой атомов Cs на первом монослое.



и монотонное уменьшение теплоты хемосорбции с ростом  $\theta$  в субмонослойных пленках щелочных элементов на поверхности переходных металлов (рис.23) можно объяснить только при учете зарядового состояния хемосорбированных частиц [2]. Наконец, изучение термодесорбции цезия с вольфрама методом вспышки [4] (рис.4) показало, что модель двухфазной ( $\beta_1$  и  $\beta_2$ ) хемосорбции [1] применима и в этом случае, по крайней мере, при достаточно больших  $\theta$ .

Как совместить концепцию двухфазности хемосорбированного слоя ( $\beta_1$  и  $\beta_2$  фазы адсорбата при больших  $\theta$ , ионы и нейтралы при малых  $\theta$ ) с фактами исчезновения ионной составляющей термодесорбции уже при малых  $\theta$  [3] и сохранения заметной ионности адсорбата в слое вплоть до  $\theta \approx 1/2,5$ ? Какова атомистика процессов в пороговой области ПИ (рис.1)? Постараемся показать, что закономерности хемосорбции и ПИ электроположительных адсорбатов могут быть поняты на основе динамической, молекулярно-кинетической, модели хемосорбции, первоначально развитой для электроотрицательных ( $\Gamma > \varphi$ ) адсорбатов на переходных металлах [1].

По внешнему виду и по существу изотерма ПИ Cs на вольфраме аналогична изотерме Ван-дер-Ваальса для фазового перехода первого рода (ФП-I), как если бы на поверхности находились в термодинамическом равновесии две фазы адсорбата с разным зарядом. При возрастании  $\theta$  "заряженная" фаза переходит в "нейтральную", а при уменьшении  $\theta$  наоборот. Существуют критические  $T_{кр}$  и  $\theta_{кр}$  для такого ФП. Естественным для ФП-I представляется и пороговый гистерезис (рис.1); срывы устойчивости в максимуме ионной десорбции при охлаждении адсорбента и в минимуме десорбции нейтралей при нагреве [3]. Значительно большее время жизни на поверхности у нейтральных адчастиц, по сравнению с ионами [6] может быть связано с энтропийными ограничениями на их десорбцию: ионная составляющая адслоя равномерно распределена по поверхности, а нейтральная концентрируется в островках. Термодесорбция нейтралей из начального по ионам состояния хемосорбции будет сопровождаться исчезновением заряженных адчастиц, т.к. десорбируются атомы из островков, а островки должны укрупняться при нагреве (умень-

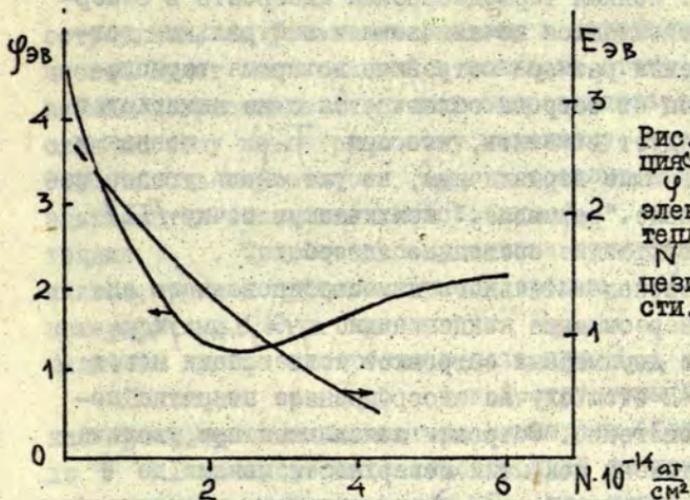


Рис.3. Хемсорбция на  $W(100)$ .  
 $\varphi$  - работа выхода электронов,  $E$  - теплота хемсорбции,  $N$  - концентрация цезия на поверхности. [2]

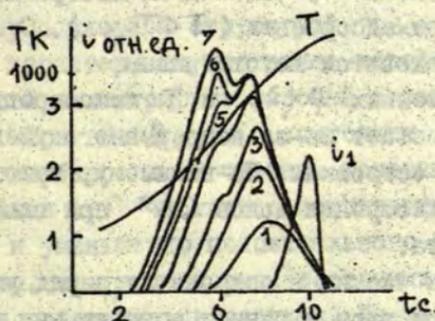


Рис.4. Кривые нагрева  $T(t)$  десорбции атомов (1-7) и ионов ( $v_i$ ) цезия при различных начальных  $\theta_0$ : (1-7) 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,6; 0,8; 0,9; 1,0. [4]

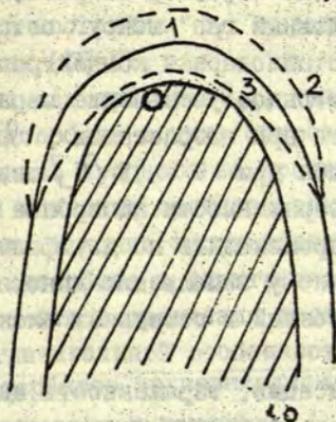


Рис.5. Схема изменения равновесного распределения адсорбата на металлическом острие автоэлектронного проектора под действием поля [2а]:  
 1) распределение в отсутствие поля;  
 2,3) распределения в поле различных знаков. При  $\theta < \theta_{\text{опт}}$   $\frac{dN_F}{dF} > 0$ , при  $\theta > \theta_{\text{опт}}$   $\frac{dN_F}{dF} < 0$ , поле  $F > 0$  задерживает электроны.

шении пересыщения). Ионная термодесорбция адсорбата в отпертом состоянии сопровождается исчезновением нейтральных островков: при уменьшении размера островков во время термодесорбции отрыв частиц от острова облегчается и не лимитирует термодесорбцию. Следует отметить, что при  $T_{кр}$  ионная и нейтральная составляющие неразличимы, но уже сколь угодно малое электрическое поле "размывает" критическую точку [II], делая устойчивым двухфазное состояние адсорбата.

Ионность электроположительного хемосорбированного адсорбата уменьшает пересыщение конденсации  $\Delta\mu = \mu_{газ} - \mu_{адс}$ , так что образование двумерных островков конденсации может стать невозможным. В этом случае адсорбционное покрытие поверхности ионами гомогенно. Островки появляются при увеличении стационарной степени покрытия поверхности ионами до  $\theta_{кр}$  за счет возрастания потока  $\dot{\nu}$  частиц на поверхность или при уменьшении температуры адсорбента ( $T < T_{кр}$ ). С появлением островков слой становится неустойчивым ( $\frac{d\mu_{адс}}{d\theta} < 0$ ): при неизменных  $p(\dot{\nu})$  и  $T$  хемосорбция в островки лавинообразно нарастает из-за непрерывного уменьшения  $\mu_{адс}$  в уплотняющихся островках. По-видимому, таков механизм срыва устойчивости десорбции ионов  $Cs^+$  при охлаждении вольфрамового адсорбента.

С возрастанием плотности частиц в острове их заряд уменьшается. Должен уменьшиться при этом и размер острова, но число островков должно возрасти. "Ионный газ" вокруг островков становится более пересыщенным, стационарная концентрация его на поверхности уменьшается. Монотонное уменьшение параметра упорядоченной структуры адсорбата при возрастании  $\theta$  (рис.2) и остаточная ионность слоя при  $\theta = 1$  [5] свидетельствуют о монотонном уменьшении заряженности адсорбата в островках. Такое уменьшение может происходить по двухфазному механизму, аналогично одновременному заполнению донорного ( $\beta_2$ ) и акцепторного ( $\beta_1$ ) состояний в островках электроотрицательного адсорбата [I].

Уменьшая пересыщение конденсации, заряженность адсорбата приводит к тому, что гомогенное покрытие поверхности при средних  $\theta_{опт} \approx 0,5$  будет составлено еще достаточно крупными

островками, не успевшими сжаться в неустойчивом пороговом процессе. Будет значительной и ионность этого слоя. Поэтому дальнейшее возрастание  $\vartheta$  может сопровождаться нейтрализацией слоя по тому же островковому механизму, что и при  $\vartheta < \vartheta_{\text{онт}}$ . Особенность окрестности  $\vartheta_{\text{онт}}$  состоит в том, что при  $\vartheta < \vartheta_{\text{онт}}$  заполняется состояние хемосорбции  $\beta_2$ , а при  $\vartheta > \vartheta_{\text{онт}}$  состояние  $\beta_1$ . Существенное различие этих фазовых состояний иллюстрируется кривыми термодесорбции [4], а также закономерностями ДМЭ в окрестности  $\vartheta_{\text{онт}}$ , и изменением направления дрейфа адсорбата в поле при  $\vartheta_{\text{онт}}$  [2].

Появление при  $\vartheta_{\text{онт}}$  новой структуры ДМЭ и ее непрерывная трансформация без потери симметрии ("расширение") вплоть до  $\vartheta = I$  согласуется с хемосорбцией на постепенно уплотняющихся местах этой симметрии. То, что новая фаза возникает сразу с плотной структурой  $\vartheta_{\text{онт}}$ , указывает на ее островковый характер, а уплотнение новой фазы вместе с исчезновением старой иллюстрирует фазовый переход между ними [2] ( $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ ).

При  $\vartheta < \vartheta_{\text{онт}}$  (в состоянии  $\beta_2$ ) электронный уровень хемосорбированной частицы донорный, а при  $\vartheta > \vartheta_{\text{онт}}$  (в состоянии  $\beta_1$ ) частичное заполнение уровня электронами приводит к уменьшению положительного заряда адчастицы. Таким образом, и в "акцепторном" состоянии  $\beta_1$  щелочной адсорбат остается положительно заряжен. Из-за того, что этот заряд меньше заряда в состоянии  $\beta_2$  превращение  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  происходит в островках (ФП-I).

Так как при  $\vartheta < \vartheta_{\text{онт}}$  уплотнение островков (и нейтрализация адсорбата в них) сопровождается ростом числа островков, наша модель процесса не противоречит представлению о максимальной мощности двойного электрического слоя при  $\vartheta_{\text{онт}}$  [2]. Это представление использовалось для объяснения направлений дрейфа адсорбата в электрическом поле при  $\vartheta < \vartheta_{\text{онт}}$  и  $\vartheta > \vartheta_{\text{онт}}$ , — эти направления противоположны (рис.5). Таким образом, отличительной особенностью хемосорбции электроположительных адсорбатов на переходном металле является положительный заряд адчастиц в донорном ( $\beta_2$ ) и в акцепторном ( $\beta_1$ ) состояниях. Этот факт объясняет малые пересыщения конденсации при хемосорбции и островковый характер превращения  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ .

Динамика заполнения поверхности в неустойчивой области средних  $\theta$  для электроположительных и электроотрицательных адсорбатов разная: в первом случае размер островков уменьшается, во втором растет. Предлагаемая нами модель двухфазного хемосорбированного слоя не отвергает концепции  $\zeta_{кр}$ . Преимущество двухфазной модели в ее общности и прогнозирующей силе. Кажется перспективной разработка ее представлений о влиянии электрического поля на хемосорбцию и механизмах нейтрализации адсорбата, их опытная проверка.

### Двухкомпонентный монослой

Отсутствие единых представлений о механизме хемосорбции на переходных металлах препятствует выяснению механизмов взаимодействия хемосорбированных компонентов: связь гетерогенного катализа и хемосорбции в настоящее время очевидна. Попытаемся использовать динамическую модель хемосорбции на переходных металлах [1] для выяснения характерных особенностей взаимодействия в двухкомпонентных адсорбатах на идеальной грани переходного металла.

Физическое взаимодействие в монослое. В основе сложных фазовых превращений адсорбата при хемосорбции лежит сильное физическое взаимодействие адчастиц. Изучение совместной адсорбции разных частиц на одном адсорбенте позволяет глубже понять природу этого взаимодействия. Адсорбцию одного газа на монослой другого, замещение одного компонента другим в составном хемосорбированном слое без химического взаимодействия компонентов и смежные вопросы рассмотрим, исходя из представлений молекулярно-кинетической теории растворов, которая служила основой нашей модели хемосорбции однокомпонентного адсорбата. Действительно, хемосорбция сильно связывающегося с металлом адсорбата (сорбционно активного, В) на монослое слабсвязанного (А), так же, как хемосорбция однокомпонентного адсорбата на чистой подложке, приводит к образованию двумерного двухкомпонентного раствора. Очевидно также, что свойства составных и однокомпонентных слоев должны хорошо соответствовать друг другу, т.к. уменьшение концентрации одного компонента приводит к одно-

компонентному покрытию.

Ограничимся рассмотрением гомогенной смеси: аморфный активный адсорбат на слабосвязанном монослое, — из-за ее относительной простоты. Оказывается, что в соответствии с сильной зависимостью взаимодействия адчастиц от их концентрации, наблюдается резкое изменение свойств двухкомпонентного монослоя с концентрацией активного компонента. Можно выделить по крайней мере три области концентраций  $B$  :

1.  $\theta_B \approx 0$  , взаимодействие между адчастицами  $B$  отсутствует, вытеснения  $A$  нет.
2.  $0 < \theta_B < 0,5$  , притяжение между адчастицами  $B$  , вытеснение  $A$  из хемосорбированного слоя.
3.  $0,5 < \theta_B < 1$  , отталкивание в адсорбате  $B$  , вытеснение  $A$  прекращается.

По-видимому, при малых концентрациях  $B$  хемосорбированный слой является идеальным двумерным раствором внедрения. Движущая сила внедрения — уменьшение свободной энергии хемосорбированного слоя за счет энтропии смешения (химический потенциал  $\mu$  "растворителя"  $A$  уменьшается при возрастании концентрации  $c$  примеси  $B$  :  $\mu = \mu_0 - Tc$  [II]). Понижение равновесного давления растворителя при возрастании концентрации примеси  $\Delta P/P = -c$  (закон Рауля) [II] хорошо описывает воздействие  $B$  на  $A$  в первой области концентраций. Начальному внедрению  $B$  в монослой  $A$  легко сопоставить начальную стадию хемосорбции однокомпонентного адсорбата на чистой поверхности при больших пересыщениях (аморфный слой): постоянство коэффициента прилипания при начальном возрастании  $\theta$  [I] также связано с ростом конфигурационной энтропии хемосорбированного слоя. В обоих случаях можно говорить о появлении дополнительного пересыщения  $\Delta \mu$  при хемосорбции.

Рисунок 6 позволяет наблюдать три указанных этапа хемосорбции  $CO$  ( $B$ ) на монослой  $H_2 - W$  (100) ( $A$ ). Неполное вытеснение водорода с вольфрама (остаточная хемосорбция его в  $\beta_1$  состоянии с окисью углерода в третьей области концентраций) позволяет предположить, что в состоянии  $\beta_1$  водород хемосорбируется "поверх"  $CO$  (так же, как поверх соб-

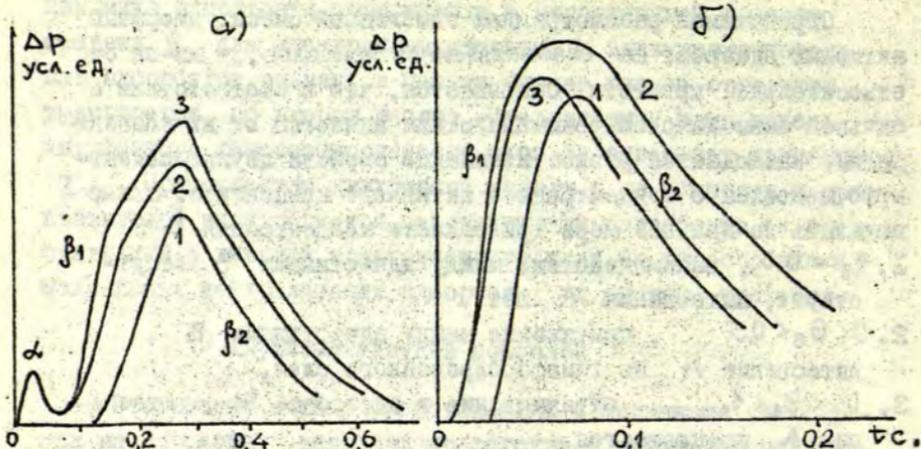
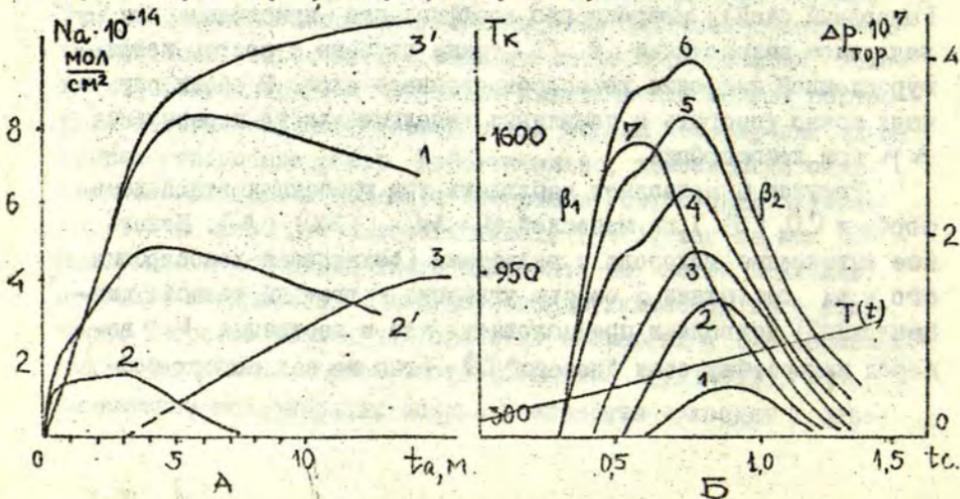


Рис. 6. Кривые десорбции  $\text{CO}$  (а) и  $\text{H}_2$  (б) на вольфраме (100) при  $T_a = 300 \text{ K}$ ,  $p_0(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-9} \text{ тор}$ ,  $p_0(\text{H}_2) = 4 \cdot 10^{-9} \text{ тор}$   
 а)  $t_a = 13, 22, 31 \text{ м.}$  для кривых 1-3, б)  $t_a = 1, 2-13, 24 \text{ м.}$  для кривых 1-3, соответственно.

Рис. 7. Совместная хемосорбция  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  на  $\text{Ir (III)}$  при  $300 \text{ K}$  и  $p_0(\text{CO}) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ тор}$ ,  $p_0(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-8} \text{ тор}$ .

А) Количества адсорбируемых  $\text{O}_2$  (2') и  $\text{CO}$  (3') и десорбируемых при термодесорбции вспяжкой  $\text{CO}_2$  (1),  $\text{O}_2$  (2) и  $\text{CO}$  (3) в зависимости от времени адсорбции  $t_a$ .

Б) Кривая нагрева  $T(t)$  при вспяжке и кривые термодесорбции  $\Delta p_{\text{CO}_2}(t)$  продукта реакции  $\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Ir}} \text{CO}_2$  для  $t_a$ :  
 1-6) 15 с., 1 м., 1,5 м., 2,5 м., 7 м., 15 м.



ственного состояния  $\beta_2$ ). Процесс вытеснения  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{W} \rightarrow \text{H}_2-\text{CO}-\text{W}$  протекает аналогично фазовому переходу  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  в однокомпонентном слое. Действительно, в монослое водорода все атомы  $\text{H}$  находятся в состоянии  $\beta_1$  и десорбируются в газ при хемосорбции  $\text{CO}$  только из этого состояния; одновременно с десорбцией такое же количество хемосорбированного водорода переходит в фазовое состояние  $\beta_2$ , вытесняясь далее поверх  $\text{CO}$  в состояние  $\beta_1$  (при одновременной хемосорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  на чистую поверхность вольфрама ( $P_{\text{CO}} \gg P_{\text{H}_2}$ ) фазовый переход  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  в хемосорбированном водороде можно наблюдать методом термодесорбции). Таким образом, вытеснение водорода с поверхности сопровождается уменьшением его количества в состоянии  $\beta_2$ . Это и демонстрируют кривые термодесорбции  $\Delta p_{\text{H}_2}(t)$  на рис.6. Водород в состоянии  $\beta_2$  наблюдается только с участков поверхности, не затронутых вытеснением.

Химическое взаимодействие в монослое. Чрезвычайно важно, что общие динамические закономерности хемосорбции, описанные выше, играют активную роль и в простейших гетерогенно-каталитических процессах: переплетение физического и химического взаимодействия компонентов наблюдается экспериментально [13-16], а изменение парциальных химических потенциалов адсорбата при хемосорбции, естественно, сильно влияет на выход поверхностной химической реакции, ее скорость.

В равновесии производная свободной энергии  $G$  смеси по координате  $\tau$  реакции ( $\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ ) равна 0 [18]:  

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} = \sum \nu_p \mu_p - \sum \nu_i \mu_i = \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CO}} - \mu_{\text{O}} = 0$$
 Здесь  $\nu_p$  и  $\mu_p$  - стехиометрические коэффициенты и химпотенциалы продуктов реакции,  $\nu_i$ ,  $\mu_i$  - те же величины для реагентов. Направление, в котором протекает реакция, определяется знаком химического сродства реакции  $\Delta G = \Delta \tau (\sum \nu_p \mu_p - \sum \nu_i \mu_i)$ ; при  $\mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{O}} < \mu_{\text{CO}_2}$  идет диссоциация, а при  $\mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{O}} > \mu_{\text{CO}_2}$  окисление. Скорость реакции определяется величиной  $\Delta G / \Delta \tau = \mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ , аналогичной величине пересыщения при конденсации: чем глубже неравенство  $\mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{O}} > \mu_{\text{CO}_2}$  на поверхности катализатора, тем быстрее идет окисление.

Результаты экспериментального изучения простейшей гете-

рогенной каталитической реакции  $\text{CO}-\text{O}_2-\text{Ir}(\text{Pt}) \rightarrow \text{CO}_2$  [13-17, 19-21] ( $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{Ir}(\text{Pt})$ ) [22] заставляют обратить внимание на следующие закономерности:

1. Кинетика взаимодействия реагентов гетерогенной каталитической реакции определяется механизмом взаимодействия их на поверхности (Лэнгмюра-Хиншельвуда).

2. Титрование монослоя одного адсорбата другим из газовой фазы протекает с максимальной скоростью при соизмеримых (стехиометрических) концентрациях компонентов на поверхности (рис.7).

3. Фазность термодесорбции продукта реакции находится в определенном соотношении с фазностью хемосорбированных компонентов (парциальным соотношением их в хемосорбированном слое) (рис.7).

Преращению разнообразных *ад hoc* - гипотез о микрогетерогенности реагирующего слоя [13-15, 19-22] в последовательную научную концепцию может помочь физически обоснованная модель хемосорбции. По нашей модели двухфазность термодесорбции продукта реакции  $\text{CO} + \text{O} \xrightleftharpoons{\text{Ir}} \text{CO}_2$  является результатом разной подвижности хемосорбированных компонентов и физического взаимодействия их в адслое (наряду с химическим).

1. Последовательное образование  $\text{CO}_2$  в состояниях  $\beta_2$  и  $\beta_1$  на поверхности Ir с небольшим ( $\theta < 0,5$ ) фиксированным количеством кислорода при  $T=300\text{ K}$  и постепенном увеличении концентрации хемосорбированной CO [17, 19] объясняется последовательным участием в реакции  $\beta_2$  и  $\beta_1$  состояний миграционно подвижной CO, упорядочивающейся вокруг неподвижных изолированных молекул (атомов) хемосорбированного кислорода. При этом изменение порядка реакции с ростом  $\theta_{\text{CO}}$  связано с изменением соотношения  $\theta_0/\theta_{\text{CO}} < 1$  (для первого порядка реакции) на  $\theta_0/\theta_{\text{CO}} > 1$  (для порядка выше первого).

2. При концентрациях кислорода, близких к монослойной, и высоких  $P_{\text{CO}}$  окись углерода хемосорбируется в слабо связанном состоянии  $\beta_1$  (физическое взаимодействие с адсорбированным кислородом вытесняет CO). В этих условиях об-

разуется слабосвязанное ( $\beta_1$ ) состояние  $\text{CO}_2$  [20]. Появление в спектре термодесорбции второго, более высокотемпературного, состояния  $\text{CO}_2$  при ускорении нагрева адсорбента в разреженной атмосфере  $\text{CO}$  [20] связано с возможностью хемосорбции  $\beta_2 - \text{CO}$ .

3. Термодесорбция  $\beta_1 - \text{CO}_2$  с иридия в газовой смеси  $\text{CO}/\text{O}_2 = 0,24$  [21] также объясняется вытеснением хемосорбированной  $\text{CO}$  в  $\beta_1$  состояние при физическом взаимодействии с адсорбированным кислородом, а термодесорбция  $\beta_2 - \text{CO}_2$  при избытке хемосорбированной  $\text{CO}$  происходит одновременно с термодесорбцией  $\text{CO}$  (окисляется  $\text{CO}$  из  $\beta_2$  состояния).

В согласии с предлагаемым механизмом окисления при титровании фиксированного количества  $\theta_{\text{CO}} \approx 0,3$  смесью  $\text{Cu}/\text{O}_2 = 0,24$  "окись углерода, хемосорбированная позже ( $\beta_1 - \text{CO}$ , - У.Т.К.) оказывается более реактивной" [21].

Образованию нового вещества при химическом взаимодействии в двухкомпонентном хемосорбированном слое соответствует появление третьего стабильного состояния (моды) системы в дополнение к двум, характерным для слоя без химического взаимодействия (при  $\theta \rightarrow 0$  и  $\theta \rightarrow 1$ ). Переходу хемосорбированных компонентов в новое соединение (продукт реакции) можно сопоставить превращение типа фазового перехода: кинетическое уравнение реакции с двумя промежуточными продуктами (хемосорбированными компонентами) сводится к уравнению 3 степени с одним неизвестным [23], как и в случае однокомпонентной хемосорбции с фазовыми переходами  $\beta_2 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha$ , рассматриваемой как автокаталитический процесс [23]. Экстремумы соответствующей потенциальной функции будут характеризовать стационарные состояния - моды системы. Кинетическим уравнениям выше второй степени соответствуют более одного стационарного состояния [23].

Общий вид тримодальной поверхности стационарных состояний системы двух физически и химически взаимодействующих компонентов хемосорбированного слоя представлен на рис.8. Эта поверхность ("бабочка") [24] описывается уравнением 5 степени с четырьмя параметрами. Скорость перехода системы на новый третий "листок" стационарных состояний управляется

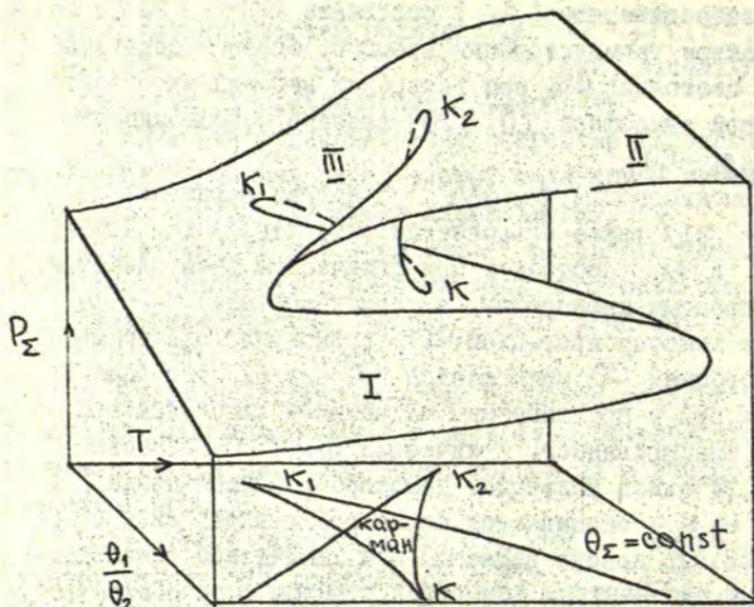
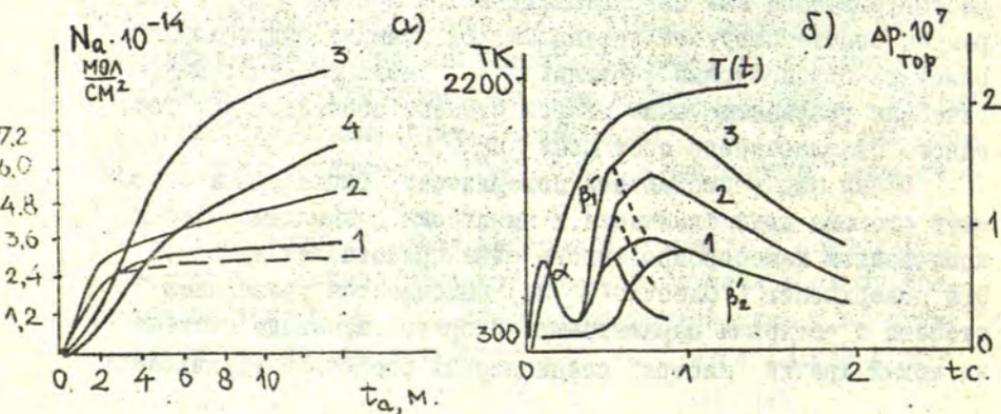


Рис.8. Тримодальная (I,II,III) поверхность стационарных состояний для двухкомпонентного адсорбата с химическим взаимодействием (первая производная потенциальной функции элементарной катастрофы "бабочка" с двумя управляющими параметрами  $X^5 - aX^4 - bX^3 - cX^2 - dX^3 = 0$  [24]): I - для моноосля одного (I) компонента, II - для моноосля компонента 2, III - для продукта взаимодействия I+2.

Рис.9. Кривые адсорбции а) и десорбции б) окиси углерода на  $T_a$  (IIO) [25] а)  $p_0(CO) = 2 \cdot 10^{-8}$  тор,  $T_a = 300, 850, 1250, 1630$  К для кр. 1-4, соответственно; б)  $p_0(CO) = 2 \cdot 10^{-8}$  тор,  $T_a = 300$  К,  $t_a = 60, 120, 600$  с., для кр. 1-3, соответственно.



производной свободной энергии по координате реакции, аналогичной пересыщению в бимодальной модели типа "сборки" [1,2,4]. Эта величина максимальна при стехиометрическом соотношении компонентов (в "кармане" поверхности, рис.8).

По сравнению с моделью "сборки" общее число параметров в модели "бабочка" возрастает на два, соответственно увеличению числа компонентов и максимального числа фаз. Порядок потенциальной функции увеличивается с четвертого (сборка) до шестого (бабочка) порядка [24]. Двумя управляющими параметрами тримодальной поверхности "бабочка" является температура и парциальный состав пленки, а внутренний параметр — суммарное равновесное давление над пленкой. Двумя дополнительными управляющими параметрами модели, которые для простоты оставляют постоянными, могут быть общая степень заполнения поверхности адсорбатом и эффективность превращения адсорбата в новое вещество (средство реакции).

Представляется возможным использовать тримодальную модель для описания диссоциативной хемосорбции разноатомных молекул ( $\text{CO}$  на  $\text{Ta}$  [25],  $\text{CO}_2$  на  $\text{W}$  [26],  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{W}$  [27,28]). При этом диссоциации отвечает переход из, вообще говоря, метастабильного состояния слоя с недиссоциированным веществом в нестабильное состояние двухкомпонентной хемосорбированной смеси с физическим взаимодействием компонентов. В случае диссоциативной хемосорбции  $\text{CO}$  на  $\text{Ta}$  эволюция системы при нагреве (растворение компонентов в подложке) в конце концов приводит к обратному превращению — ассоциации разнородных атомов при термодесорбции в газ. Этому превращению на рис.8 соответствует переход из критической области с половинным заполнением поверхности по одному компоненту (кислороду) на новый листок поверхности стационарных состояний, соответствующий продукту реакции,  $\text{CO}_2$ , в "кармане" поверхности.

В случае  $\text{H}_2\text{O}$  на вольфраме [27,28] при  $T = 300$  К диссоциирует только первая треть монослоя. По-видимому, в этом случае при увеличении  $\theta$  неравенство  $\mu_{\text{O}} + \mu_{\text{H}_2} < \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  для малых  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  меняется на  $\mu_{\text{O}} + \mu_{\text{H}_2} > \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $\theta \approx 1$ .

## Кинетика растворения адсорбата в металле и массоперенос растворенного вещества при термодесорбции

Строение и свойства поверхностного слоя оказывают большое влияние на кинетику массопереноса из газа в металл и обратно. В тех случаях, когда формирование и удаление поверхностного раствора в условиях эксперимента завершаются относительно быстро, поверхностные реакции не лимитируют процессов дегазации или насыщения и могут не учитываться при кинетическом рассмотрении (краевые условия I рода в диффузионной задаче для объема металла). Если же формирование и удаление приповерхностных растворов лимитируют массоперенос (краевые условия III рода) учет их представляется необходимым [28].

Измерение скорости массопереноса из металла в газ и обратно в широком интервале температур, давлений и концентраций газообразующей примеси в металле позволяет выявить и изучить отдельные стадии массопереноса, понять управляющие свойства поверхностного слоя в массопереносе, сознательно подойти к вопросу математического описания этого процесса. В работах [25, 29] методами термодесорбции и автоэлектронного проктора изучалась кинетика поглощения  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $O_2$  танталом и обезгаживание этого металла при различных температурах. При  $p > 10^{-8}$  тор,  $T < 800$  К и  $\theta < 1$  скорость адсорбции  $CO$ ,  $CO_2$  и  $O_2$  оказывается больше скорости растворения адсорбата в подложке, и эти процессы могут быть изучены раздельно. При тех же давлениях, температурах и  $\theta$  адсорбция и растворение  $H_2$  в тантале протекают с одинаковыми скоростями. Это в сильной степени затрудняет количественное изучение насыщения. При обезгаживании тантала от водорода или окиси углерода оба газа десорбируются последовательно из адсорбированного ( $\beta'_1$ ) и растворенного ( $\beta'_2$ ) состояний (кинетическая и диффузионная стадия обезгаживания (рис. 9, I, II)). Постоянная времени десорбции растворенной окиси углерода ( $\tau$ ) оказывается пропорциональной общему количеству растворенного вещества. Эта зависимость становится

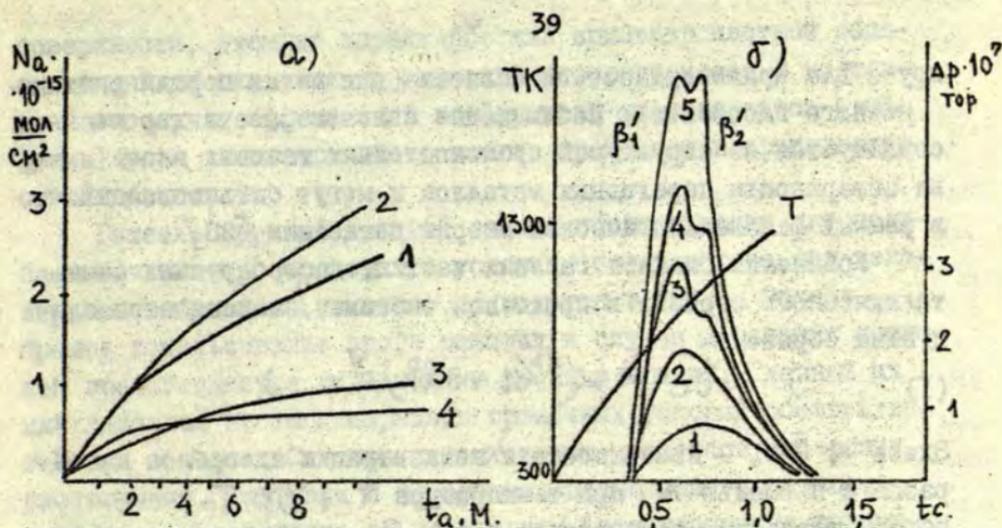
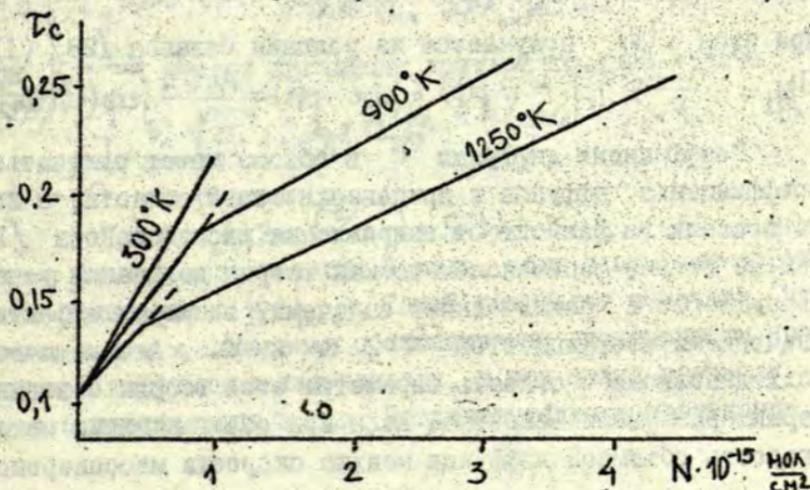


Рис.10. Кривые адсорбции (а) и десорбции (б) водорода на  $Ta(IIO)$  [29]. а)  $p_0(H_2) = 3 \cdot 10^{-8}$  тор,  $T_a = 300, 600, 700$  К для кр. 1-3, соответственно; б)  $p_0(H_2) = 3 \cdot 10^{-8}$  тор,  $T_a = 300$  К,  $t_a = 30, 60, 90, 120, 180$  для кр. 1-5, соответственно

Рис.11. Зависимость характеристического времени спада кривых десорбции  $CO$  на  $Ta(IIO)$  от общего количества сорбированной окиси углерода и температуры адсорбции.



круче для приповерхностной области (для малых порций растворенного адсорбата). Наблюдаемые закономерности хорошо согласуются со структурой субмонослойных газовых слоев на поверхности переходных металлов и могут быть описаны в рамках феноменологической теории дегазации [28].

Уравнение баланса газовых частиц, десорбируемых с металлического образца в проточной системе, записывается следующим образом

$$(1) \quad J = N^v c e^{-\frac{E}{kT}} = \left( \frac{dp}{dt} + S \frac{pD}{V} \right) \frac{V}{A k T} ;$$

Здесь  $N = \bar{\theta} N_0$  - поверхностная концентрация адсорбата на образце с площадью  $A$  при температуре  $T$ ;  $V, p, T, \Gamma$  - объем, давление, температура газа,  $S$  - скорость откачки.

При десорбции растворенного адсорбата в стационарных условиях ( $\frac{dN}{dt} = 0$ ) поток  $J$  получается, в общем случае, как решение уравнения непрерывности для концентрации в объеме металла

$$(2) \quad \frac{dc}{dt} = - \nabla J$$

- в стационарных граничных условиях третьего рода

$$(3) \quad J = - \mathcal{D} \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = k_0 p(t) - kc \Big|_{x=0} \quad \text{для } t > 0$$

( $k_0, k, \mathcal{D}$  - константы адсорбции, десорбции и диффузии, соответственно) и начальных условиях

$$c|_{t=0} = c_0, \quad x \geq 0.$$

При этом  $p(t)$  получается из условия баланса [28] (1)

$$J \Big|_{dt} = - \frac{A k T \Gamma}{V} \mathcal{D} \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{S}{V} p(t) \quad \text{в. выг.} \quad p(t) = \frac{A k T \Gamma}{V} \int_0^t \exp\left(-\frac{S}{V}(t-\tau)\right) \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} d\tau.$$

Коэффициент диффузии  $\mathcal{D}$  в объеме может отличаться от коэффициента диффузии в приповерхностной области, а величина последнего зависит от направления массопереноса [25]. Тем не менее, феноменологическая теория дегазации успешно справляется с практическими задачами, оперируя эффективными значениями коэффициентов  $\mathcal{D}, k$  и  $k_0$ . Атомистический подход позволяет связать параметры этой теории с атомными характеристиками вещества. Если при обгаживании металла скорость объемной диффузии меньше скорости массопереноса у

поверхности, атомные характеристики приповерхностной области никак не скажутся на кинетике массопереноса. В другом крайнем случае эффективный коэффициент массопереноса (диффузии) будет соответствовать именно процессам в приповерхностной области.

Решение третьей краевой задачи обезгаживания для полубесконечного пространства с условием баланса газа над дегазируемым образцом (см. выше) приводится в [28]. Однако, прямое использование этого решения в случае дегазации вспышкой представляется невозможным по ряду причин. Главной из них является нестационарность граничных условий обезгаживания при вспышке. Сложное переплетение процессов адсорбции, растворения, диффузии и десорбции, возможная зависимость коэффициента диффузии от координаты (расстояния до поверхности), концентрации растворенного вещества и времени, учет конечной области раствора в образце и начального распределения концентрации в нем затрудняют анализ экспериментальных результатов в методе вспышки. Рассмотрим упомянутые трудности, стоящие перед математическим описанием дегазации, последовательно на примере изученных систем.

Анализ решений третьей краевой задачи показывает [28], что при  $t \rightarrow \infty$  они приближаются (тем быстрее, чем больше  $K$ ) к решениям первой краевой задачи. Первая краевая задача формулируется следующим образом

$$(4) \frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \geq 0, t > 0 \quad \text{при} \quad c|_{x=0} = c_0, \quad x > 0; \quad c|_{x=0} = \frac{K_0}{K} p(t), \quad t > 0.$$

При  $t \rightarrow \infty$  поток дегазации третьей краевой задачи равен [28]:

$$J = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left( 1 - 2 \left[ \frac{A K_0 / K}{S} \right]^2 \frac{1}{2t} \right),$$

а при  $t \rightarrow 0$  это решение

$$J = K c_0 \left( 1 - 2K \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right) + D(t) = K c|_{x=0},$$

получается из краевого условия 3 рода, если в нем пренебречь  $K_0 p$  по сравнению с  $K c|_{x=0}$ . Такой результат означает, что при больших временах обезгаживания лимитирующим процессом будет диффузия к поверхности, а при малых временах — десорбция с поверхности в газ. Последовательное протекание

кинетической и диффузионной стадий характерно для обезгаживания. Физически его можно объяснить большой величиной энергии активации десорбции по сравнению с величиной энергии активации диффузии [30].

Анализ стационарных условий взаимодействия металл-газ помогает понять закономерности обезгаживания в нестационарных условиях. Такой подход к изучению нестационарности широко используется (например, анализ устойчивости кинетических уравнений в гетерогенном катализе [32]). С другой стороны, экспериментальное изучение нестационарных процессов насыщения и обезгаживания позволяет найти константы скоростей отдельных стадий  $K_0$ ,  $K$ ,  $\alpha$ , входящих в стационарные решения.

При  $K_0 = 0$  стационарные граничные условия 3 рода превращаются в  $-\alpha \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = K_0 p$  (оба потока - адсорбции и диффузии - направлены в одну сторону, из газа внутрь образца). Когда  $K_0 p > -\alpha \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0}$ , поверхностная концентрация возрастает до тех пор, пока не установится равенство потоков, а при  $K_0 p < -\alpha \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0}$  стационарность (равенство потоков) будет достигнута при уменьшении концентрации адсорбата. Стационарные условия насыщения образца примесью ( $-\alpha \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = K_0 p$ ) при  $\theta \approx 1$  устойчивы по отношению к возрастанию давления и уменьшению температуры (т.к. при  $\theta = 1$  скорость адсорбции равна нулю), а при  $\theta = 0,5$  они устойчивы по отношению к возрастанию температуры и уменьшению давления (при  $0 < \theta < 0,5$  скорость адсорбции постоянна и лимитирует растворение). Таким образом, при  $p = \cos^2 t$  и отсутствии десорбции в газовую фазу стационарные условия насыщения объема адсорбента примесью достигаются при  $0,5 \leq \theta \leq 1$ .

При  $K_0 p = 0$  в (3) условием стационарности будет  $-\alpha \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = K_0 c$  (оба потока - десорбции и диффузии - направлены от образца в газовую фазу). Когда поток десорбции больше диффузионного, стационарность достигается при уменьшении степени покрытия поверхности. При обратном соотношении потоков  $\theta$  увеличивается. Стационарные условия обезгаживания при  $\theta = 0$  устойчивы по отношению к возрастанию  $T$  и уменьшению  $p$  (скорость десорбции возрасти не может, т.к. десорб-

цию лимитирует скорость диффузии), а при  $\theta = 0,5$  - к уменьшению  $T$  и возрастанию  $p$  (при этом лимитирующая роль десорбции сохраняется). Таким образом, при  $p = 0$  стационарные условия обезгаживания объема адсорбента достигаются при  $0,5 \geq \theta \geq 0$ .

Анализ нестационарного кинетического уравнения

$$\frac{dN}{dt} = -2 \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} + k_0 p - kN \Big|_{x=0}$$

на устойчивость показывает устойчивость корней  $\theta = 0; 0,5; 1$  при возрастании температуры (когда  $T$  возрастает,  $\frac{dN}{dt} < 0$  /32/).

Проследим переход от устойчивых стационарных условий насыщения ( $\theta = 1$ ) к устойчивым стационарным условиям обезгаживания ( $\theta = 0$ ) при нагреве образца и  $p = \text{const}$ . Подъем температуры приводит к увеличению скорости растворения - второго из двух последовательных процессов, ведущих к насыщению адсорбента газом (первый - адсорбция). При этом стационарная концентрация адсорбата на поверхности уменьшается ( $1 > \theta > 0,5$ ), и скорость адсорбции возрастает. При  $\theta \leq 0,5$  скорость адсорбции становится постоянной, и возрастающая скорость растворения сначала сравнивается с ней, а затем и превосходит ее. В этих условиях достижение стационарности за счет увеличения скорости адсорбции невозможно (при  $0 \leq \theta \leq 0,5$  и  $p = \text{const}$  скорость адсорбции постоянна и максимальна); стационарность достигается при уменьшении  $\theta$  в результате растворения (или десорбции) адсорбата из состояния  $\beta_2$  ( $0 < \theta < 0,5$ ) и диффузии растворенного вещества на поверхность. Таким образом, для объяснения стационарных состояний насыщения при  $\theta < 0,5$  в рассмотрение должны быть включены обратные потоки и пятнистое покрытие поверхности адсорбатом  $\beta_2$ . При этом "внешний" поток  $k_0 p - kN$  сможет уравнять "внутренний" поток  $2 \left. \frac{dc}{dx} \right|_+ - 2 \left. \frac{dc}{dx} \right|_-$  ( $\left. \frac{dc}{dx} \right|_+$  - градиент концентрации по нормали к поверхности в области пятна,  $\left. \frac{dc}{dx} \right|_-$  - градиент по нормали к чистой поверхности). При высоких температурах поверхность очищается от примесей, адсорбция и растворение прекращаются, и процесс снова протекает только в одном направле-

нии, теперь уже из образца в газ (см. выше о стационарном обезгаживании).

Итак, в соответствии с экспериментальными результатами для систем с сильной хемосорбцией и растворением в подложке ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  на  $\text{Ta}$ ;  $\text{Ti}$  на  $\text{W}$  (100) [33]) удается выделить три области взаимодействия газа с металлом: область низких температур с массопереносом из газа в металл, область высоких температур с массопереносом из металла в газ и промежуточную область ( $0 < \theta < 0,5$ ) с возможностью одновременного массопереноса в обе стороны (смешанное состояние). Методом термодесорбции удается изучить каждую из этих областей. Так, в промежуточной области по кривым термодесорбции фиксируется только один (наиболее быстрый) из двух параллельных нестационарных процессов массопереноса — десорбция в газ из состояния связи  $\beta'_1$ . В низкотемпературной области вспяжки быстрее протекает другой параллельный нестационарный процесс — растворение адсорбата, и он фиксируется по общему количеству растворенного вещества в состоянии  $\beta'_2$  (если растворение до вспяжки не происходило). Поверхностная структура с  $\theta = 0,5$  обладает особой устойчивостью. При достижении этого состояния энтропия бинарной смеси адсорбат-адсорбент в поверхностном слое максимальна, а  $\frac{ds}{dt} = 0$ .

При длительных экспозициях (больше времени адсорбции монослоя  $\Delta$ ) в низкотемпературной области при  $T_a = \text{const}$  растворение протекает стационарно ( $0,5 < \theta = \text{const} < 1$ ). Решение диффузионного уравнения в этом случае позволяет определить общее количество растворенного за время  $t_a \gg \Delta$  вещества:  $Q = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D T_a} (t_a - \Delta)$ , и распределение концентрации в объеме:  $C(x, t_a) = AN \left( 1 - \text{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D T_a} (t_a - \Delta)} \right] \right)^{1/2}$  [52].

При высоких температурах ( $T_{\text{дес}} = \text{const}$ ) и больших временах вспяжки (больших времени десорбции монослоя) обезгаживание протекает стационарно ( $N \approx 0$ ) и может быть описано решением первой краевой задачи обезгаживания (диффузии) не только с постоянным (как в [28]), но и с любым [34] начальным распределением концентрации в образце с  $C(x)|_{t=0}$

$$c(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{\text{рас}} t}} \int_0^{\infty} c(\xi, 0) \left[ e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4Dt}} \right] d\xi$$

Для  $C(x, 0) = C_0 (1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{рас}} t_0}})$  интегрирование было проведено в работе [35].

Экспериментальное изучение характеристических времен  $\tau$  обезгаживания металла по спаду кривых десорбции приводит к выводу об упорядоченности растворенного адсорбата. Этот вывод следует из пропорциональности  $\tau \sim Q$  для разных степеней поглощения  $Q$  и из постоянства  $\tau$  для данной кривой десорбции ( $Q = Q_0 e^{-\frac{x}{\ell}}$ ). Учесть конечность области с постоянной концентрацией растворенного вещества в первой краевой задаче обезгаживания можно при записи начального распределения концентрации в виде  $c = c_0$  при  $0 < x < \ell$  и  $c = 0$  при  $x > \ell$  и подстановке этого  $c(x, 0)$  в интеграл (6). Интегрирование проведено нами, его результат  $c(x,t) = \frac{c_0}{2} [\operatorname{erf}(Z-z) - \operatorname{erf}(Z+z) + 2\operatorname{erf} z]$ ;  $Z = \frac{\ell}{2\sqrt{Dt}}$ ,  $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ .

Если и в низкотемпературной области скорость растворения велика, адсорбция и растворение протекают одновременно (система  $H_2 - Ta$  при  $T \approx 300$  K). Это не дает возможности пользоваться решением первой краевой задачи диффузии для определения количества растворенного вещества. Решение диффузионного уравнения с нестационарными граничными условиями I рода:  $c|_{x=0} = \varphi(t)$  для  $t > 0$  и  $c|_{t=0} = 0 (x \geq 0)$ , — получено в [36]

$$c(x,t) = \frac{x}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{\varphi(\tau)}{(t-\tau)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} d\tau$$

Кривые десорбции  $H_2$  с тантала обнаруживают последовательное протекание нестационарной десорбции из адсорбированного слоя (состояние  $\beta'_1$ ) и десорбции растворенного адсорбата ( $\beta'_2$ ). Отличием кинетики второй стадии от кинетики обезгаживания тантала с CO является  $D = D(T)$  при  $T = T(t)$  в случае  $H_2 - Ta$ . Заменой  $\tau = \int_0^t D(\tau) d\tau$  уравнение  $\frac{dc}{dt} = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$  приводится к виду:  $\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ , после чего оно может быть решено с прежними начальными и краевыми условиями.

В заключение хочу выразить глубокую благодарность Б.Н.Роллову, прекрасная книга которого "Размытые фазовые переходы" способствовала формированию изложенных представлений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Устинов Ю.К. Фазовые переходы в субмонослойных пленках на поверхности переходных металлов. - Препринт ФТИ АН СССР, 1979. № 636, с.3-42.
2. Наумовец А.Г. Электронно-адсорбционные свойства и атомная структура пленок электроположительных элементов на металлических монокристаллах: Дис. на соиск.учен.степ. докт.физ.-мат.наук. Киев: ИФ АН УССР, 1973. - 285 с. Большов Л.А. и др. Субмонослойные пленки на поверхности металлов. - УФН, 1977, т.122, вып.1, с.125-159.
3. Зандберг Э.Э., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. - М.: Наука, 1969, с.3-432.
4. Агеев В.Н., Медведев Б.К., Якшинский Б.В. Кинетика термодесорбции атомов и ионов цезия с поверхности грани (001) вольфрама. - ФТТ, 1978, т.20, вып.5, с.1334-1339.
5. Медведев В.К., Якивчук А.М. Структура и электронно-адсорбционные свойства пленок щелочных элементов на грани (111) монокристалла вольфрама. - Препринт ИФ АН УССР, 1975, с.3-34.  
Ведула Ю.С., Добурец А.Г., Наумовец А.Г. Поверхностная диффузия и взаимодействие адсорбированных атомов бария на грани (011) молибдена. - ЖЭТФ, 1979, т.77, вып.2(8), с.773-782.
6. Klein R., Fine J. Desorption of Cs from Mo(111): positive ions and neutrals lifetime measurements. - In: Proceed. of 4th Intern. Conf. on Solid Surf. and 3d Europ. Conf. on Surf. Sci., sept. 22-28, 1980, vol. 2, p. 361.
7. Gadzuk J.W., Hartman J.K., Rodin T.N. Approach to alkali metal chemisorption within the Anderson Model. - Phys. Rev. B., 1971, vol. 4, No. 2, p. 241-255.
8. Lundquist B.I., Hjelmberg H., Gunnarsson O. Adsorbate induced electronic states. - In: Photoemission and the electronic properties of surfaces. - Chichester-New-York:

John Wiley & Sons, 1978, p.227-278.

9. Rasser B., Remy M. Long range and temperature dependent interaction between an alkali atom and metallic surface, application to surface ionization. - Surf. Sci., 1972, vol.93, p.223-239.
10. Кравцов В.Е., Мальшуков А.Г. Фазовые переходы в адсорбированном монослое. - ЖЭТФ, 1979, т.77, вып. I(7), с.180-192.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М.: Наука, 1976, ч. I. - 584 с.
12. Устинов Ю.К. Хемосорбция окиси углерода на тантале. - ЖТФ, 1971, т.41, с.411-416.
13. Малахов В.Ф., Шмачков В.А., Колчин А.М. Влияние процесса адсорбции на энергетическое состояние преадсорбированных частиц на платине. - В кн.: Тезисы XVI Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Махачкала, 1976, с.64-65.
14. Малахов В.Ф. и др. Состояния хемосорбции и реакционная способность окиси углерода в отношении кислорода на платине. - В кн.: Материалы Всесоюзной конф. Нестационарные процессы в катализе, Новосибирск, 1979, ч. I, с.76-83.
15. Conrad H., Ertl G., Kuppers J. Interaction between oxygen and carbon monoxide on a Pd (III) surface. - Surf. Sci., 1978 vol.76, p.323-342.
16. Белов В.Д., Устинов Ю.К., Комар А.П. Изучение адсорбции водорода, окиси углерода и кислорода на иридии. - Препринт ФТИ АН СССР, № 433, 1972, с.3-27.
17. Белов В.Д., Устинов Ю.К., Комар А.П. Взаимодействие окиси углерода и кислорода на поверхности иридия. - Кинетика и катализ, 1977, т.18, вып.6, с.1448-1454.
18. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. - М.: Мир, 1968, с.156-159.
19. Taylor J.L., Ibbotson D.E., Weinberg W.H. A transient study of the CO adsorption and reaction of CO and Oxygen on Ir (110). - Surf. Sci., 1979, vol.90, p.37-56.

20. Ivanov V.P., et al. The CO oxidation reaction on the Ir (III) surface. - *J. of Catal.*, 1977, vol.48, p.269-283.
21. Matsushima T. Kinetic studies on the CO oxidation over Pt by means of carbon 13 tracer. - *Surf. Sci.*, 1979, vol.79, p.63-75.
22. Агеев В.Н., Медведев Б.К., Соловьев С.М. Изучение реакции окисления водорода на поверхности грани (III) иридия методом вспышки. - *Кинетика и катализ*, 1979, т.20, вып.3, с.696-704.
23. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. - М.: Мир, 1979, с.102, 181.
24. Zeeman E.C. Catastrophe Theory. - *Sci. Amer.*, 1976, vol.234, No.4, p.65-83.
25. Belov V.D., Ustinov Yu.K., Komar A.P. CO and CO<sub>2</sub> interaction with tantalum. - *Surf. Sci.*, 1978, vol.72, p.390-404.
26. Белов В.Д., Устинов Ю.К., Комар А.П. Хемосорбция двуокиси углерода на вольфраме. - *ФТТ*, 1975, т.17, с.2716-2724.
27. Устинов Ю.К., Ионов Н.И. Исследование хемосорбции воды на поверхности вольфрама. - *ЖТФ*, 1967, т.37, с.2046-2052.  
Агеев В.Н., Ионов Н.И., Устинов Ю.К. К вопросу о взаимодействии паров воды с поверхностью поликристаллического вольфрама. - *ЖТФ*, 1969, т.39, с.1337-1339.
28. Кунин Л.Л. и др. Проблемы дегазации металлов. - М.: Наука, 1972, с.146.
29. Белов В.Д., Устинов Ю.К., Комар А.П. Взаимодействие водорода с танталом в вакууме. - *ЖТФ*, 1976, т.46, с.2403-2408.
30. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. - М., МГУ, 1961, с. 46.
31. Слинько М.Г., Яблонский Г.С. Динамика гетерогенных каталитических реакций. - В кн.: *Нестационарные неравновесные процессы в гетерогенном катализе*. М.: Наука, 1978, с.154-170.
32. Зельдович Я.Б., Мишкис А.Д. Элементы прикладной математики. - М.: Наука, 1965, с.96.

33. Устинов Ю.К., Федичев С.В. Адсорбция титана на вольфраме. - *ЖТФ*, 1979, т.44, с.1790-1792.
34. Crank J. *The mathematics of diffusion*. - Oxford, 1950.
35. Устинов Ю.К. Диффузия СО в тантале. - *ЖТФ*, 1971, т.41, с.643-699.
36. Араманович И.Г., Левин В.И. *Уравнения математической физики*. - М.: Наука, 1969. - 287 с.

А. П. Смирнов

Ленинградский физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

КОНЦЕПЦИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА  
И РЕАЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Введение

В настоящее время решение проблемы фазовых переходов идёт по пути поиска моделей и математического аппарата, пригодных для описания общеизвестного, предложенного П. Эренфестом [1] представления о фазовом переходе как о сингулярности в поведении термодинамических функций. Основные усилия направлены на рассмотрение фазовых переходов второго рода, для которых в точке фазового перехода происходит скачок во второй производной от термодинамического потенциала по одной из интенсивных термодинамических переменных, например, температуре. Несмотря на различие в природе фазовых переходов второго рода в различных системах, их объединяют некоторые общие черты, которые и позволяют провести общее описание этих явлений [2]. Для конкретных систем, в которых происходит фазовый переход, используют различные модели, как, например, модель Изинга для ферромагнетиков [3], модель Гайзенберга для антиферромагнетиков [4], модель идеального Бозе-газа, решеточного газа для описания критической точки жидкость-газ [5] и т.п.

Общий математический подход в теории фазовых переходов был предложен Л. Д. Ландау [6], который постулировал разложимость термодинамического потенциала вблизи точки фазового перехода в ряд по степеням малого параметра, параметра порядка. В этой концепции параметр порядка принимает различные значения в сосуществующих фазах, а термодинамический потенциал претерпевает конечный скачок в процессе фазового перехода. Величина этого скачка характеризует количественную разницу между сосуществующими фазами. Если скачок отличен от нуля — это фазовый переход первого рода. При приближении к точке фазового перехода второго рода величина скачка стремится к нулю. В случае фа-

зового перехода жидкость-газ параметром порядка может служить число частиц в заданном объёме, в ферромагнетиках - намагниченность [7] и т.д. Во всех случаях параметр порядка является некоей обобщённой мерой различия свойств фаз. Параметр порядка считается равноправным с интенсивными термодинамическими переменными, а вблизи точки фазового перехода изменение состояния считается непрерывным. Математически это выражается в том, что параметр порядка принимает сколь угодно малые значения, что и позволяет в окрестности точки фазового перехода выполнить разложение термодинамического потенциала  $\Phi(p, T, \eta)$  в ряд по степеням параметра порядка  $\eta$  [7]:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots$$

где коэффициенты  $\alpha, A, B, C, \dots$  являются функциями от  $p$  и  $T$ . Однако возможность такого разложения заранее отнюдь не очевидна. Поскольку в модели точка фазового перехода второго рода должна быть особой точкой термодинамического потенциала, то есть все основания полагать, что такое разложение не может быть проведено вплоть до членов произвольного порядка, а коэффициенты разложения сами могут иметь особенности как функции от  $p$  и  $T$ . Полное выяснение всех особенностей поведения термодинамического потенциала в этой области до сих пор не выяснено. И хотя сейчас уже ясно, что теория среднего поля экспериментально не подтверждается, тем не менее сама идея самосогласованного поля представляется до настоящего времени весьма привлекательной, и это направление развивается. Так, подход, связанный с ренормализационной группой, является, по существу, лишь более изобретательной реализацией идеи Л.Д.Ландау [8].

Не останавливаясь на описании различных подходов к решению проблемы фазовых переходов, поскольку уже вышло большое число блестяще написанных монографий и обзоров [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17], отметим лишь некоторые специфические черты существующих подходов, важные для изложения и понимания излагаемого подхода к анализу реальных фазовых переходов.

Исследователи, чётко представляя сложность проблемы, текущей, по существу, решения задачи многих тел, шли по пути замены исходных многочисленных степеней свободы, присущих мно-

гочастичной системе, на меньший набор "эффективных степеней свободы". Таким "эффективным" параметром является, например, и параметр порядка. Дальнейшее упрощение задачи шло по пути создания моделей, в основе которых лежат свойства идеализированных систем. Несомненно, что эти модели далеки от реальности, но зато позволяют добиться успехов в вычислительном аспекте. Следует отметить, что члены, описывающие взаимодействие в гамильтониане, играют лишь второстепенную роль, так как считается, что в области фазовых переходов поведение системы определяется, в первую очередь, фактом кооперативного поведения и природой самих степеней свободы, то есть критическое поведение системы не зависит от вида взаимодействия. Эти представления о фазовом переходе базируются на утверждении, что критические явления определяются, в первую очередь, флуктуациями, которые проявляются в масштабе, существенно большем, чем радиус межатомных сил. Из этого делают вывод, что в таком случае флуктуации не могут "ощущать" все детали межатомного потенциала, "чувствуя" лишь некоторые крупномасштабные черты потенциала, например, количественное нарушение точной симметрии; "расстояние" до критической точки. Таким образом, природа флуктуаций с этих позиций определяется, в основном, симметрией параметра порядка и размерностью системы. Физически это означает, что при описании явления принимают во внимание корреляции флуктуаций параметра порядка в областях, размеры которых увеличиваются по мере приближения к критической точке. Радиус области, в которой могут существовать заметные корреляции, называется длиной корреляции. По мере приближения к критической точке термодинамические производные стремятся к бесконечности, поскольку стремится к бесконечности и длина когерентности. Именно это представление о фазовом переходе и привело к идее универсальности: все проблемы, касающиеся фазовых переходов, можно разделить на небольшое число различных классов в зависимости от размерности системы и симметрии упорядоченного состояния; внутри каждого класса все фазовые переходы обладают идентичным поведением в критической области, меняется лишь наименование переменных [13].

В действительности, решение проблемы упирается в вопрос о

природе взаимодействий и способе их учёта [18], в построение моделей, которые позволили бы математически учесть эти взаимодействия. Но это означает необходимость более глубокого понимания, что такое фазовый переход, какие факторы определяют изменение состояния реальных систем и организацию их структуры. Прошедший этап исследований как в области фазовых переходов, так и в неравновесной термодинамике [19,20,21], не позволяет пока подойти к решению этих принципиальных вопросов на уровне теоретического анализа различного рода моделей. В этом случае вновь возникает вопрос, в какой мере используемые модели фазовых переходов адекватны реальным явлениям.

Детальное сравнение опытных данных с выводами различных теорий фазовых переходов даёт основание полагать, что во всех этих теориях недостаёт некоторых главных, существенных звеньев, что и не позволяет получить описание реальных фазовых переходов. Возникает острая необходимость вновь обратиться внимательно к опыту, к тщательному исследованию и анализу реально наблюдаемых закономерностей развития явлений в области фазового перехода, к получению из опыта концептуальных представлений об универсальности, к созданию более адекватных действительности моделей фазовых переходов.

Решению именно этой задачи и был посвящён цикл исследований по прецизионному измерению различных характеристик веществ во всей области фазового перехода и анализу данных опыта с учётом специфики условий, в которых реализуется фазовый переход [22,23,24]. Эксперимент показал, что во всех случаях, когда аппаратура позволяет провести измерения прецизионно, то есть с погрешностью  $0,1 - 0,01\%$ , фазовый переход в реальных системах происходит не так, как это ранее представлялось.

### Картина реального фазового перехода

Анализ большого экспериментального материала привёл к формированию более универсальной модели фазового перехода в реальных системах. Специфика явлений в реальных веществах, имеющих фазовыми переходами, состоит в следующем.

1. Реальный фазовый переход, будь то фазовый переход первого или второго рода, всегда размыт, то есть происходит не-

пременно в некотором интервале температур, давлений, магнитных полей и других внешних параметров, определяющих развитие фазового перехода. Это размытие наблюдается на предельно совершенных образцах, какие можно в настоящее время изготовить, и не может быть объяснено только за счёт примесей, дефектов и других неоднородностей. Существование интервала параметров, в котором развивается фазовый переход, является спецификой реального фазового перехода, свойственной многочастичной системе.

Этот вывод последовал из следующего факта. Оказалось, что в исследованных фазовых переходах всегда можно найти такую характеристику, которая в определённых координатах имеет вид сигмоидальной кривой [23,25]. Несмотря на различную природу фазовых переходов, разный интервал параметров, в котором развивается фазовый переход ( по температуре, например, этот интервал различается в десятки тысяч раз ), эти характеристики сигмоидального вида подобны друг другу, хотя класс исследованных явлений чрезвычайно широк ( сверхпроводимость, сверхтекучесть и ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и т.д. ). Даже в самых совершенных сверхпроводящих материалах интервал перехода шире на десять порядков от предполагаемого теоретически [2,26]. Это обстоятельство и заставляет считать, что в исследованных и анализируемых нами качественно совершенных образцах размытие перехода обусловлено не дефектами, примесями, неоднородностью, то есть не вызвано побочными причинами, а составляет суть самого явления фазового перехода, обусловлено микроскопикой.

2. Экспериментально обнаруживается, что фазовый переход развивается в несколько стадий ( их всюду оказывается три ), то есть изменение состояния при фазовом переходе не может быть описано гладкой функцией, а весь процесс может быть представлен только кусочно-гладкой функциональной зависимостью. Наблюдаемая трёхстадийность в развитии фазовых переходов – ещё одно свидетельство того, что размытие представляет субстанциальную сущность фазового перехода в реальных системах.

3. Главный результат исследования фазовых переходов состоит в том, что из прецизионных измерений сигмоидальных характеристик получено математическое описание линии фазового перехода, то есть получено уравнение состояния реальной системы в

области фазового перехода, которое является общим для всех изученных стадий развития в анализированных фазовых переходах.

Опыт показал, что на каждой стадии развития фазового перехода, в пределах погрешности прецизионных измерений (0,1 - 0,01 %), изменение состояния следует соотношению:

$$\ln \frac{\eta}{1-\eta} = \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} + \varepsilon_i \left( \frac{D-D_i}{D_i} \right)^n, \quad (I)$$

где  $\eta$  - мера изменения исследуемой характеристики сигмоидального вида,  $D$  - мера внешнего воздействия, в качестве которого выступают температура  $T$ , давление  $P$ , магнитное поле  $H$  и другие полевые параметры, определяющие изменение состояния системы в области фазового перехода,  $\eta_i$ ,  $D_i$ ,  $\varepsilon_i$ ,  $n$  - характеристики системы на каждой стадии, причём наблюдается лишь ограниченный набор значений  $n$ : 1/2, 1, 3/2.

Сопоставление экспериментальных данных привело к убеждению, что причину общности, универсальности в развитии фазовых переходов следует искать в общности микроскопической структуры реальных веществ и универсальности микроскопических механизмов взаимодействия в реальных системах [24].

Детальный анализ соотношения (I) и условий, в которых реализуется фазовый переход, показал [23, 24, 22], что следующая из (I) информация отражает общеизвестные факты и представления о реальном, общепринятые принципы и законы, которые в той или иной мере используются в описании различных явлений в частных случаях, в решении более узких задач и при объяснении хорошо известных и понятных в настоящее время явлений. Эксперимент лишь подсказал логику построения представлений о реальном фазовом переходе, выкристаллизовав необходимые и достаточные законы и принципы, которыми следует пользоваться при описании закономерностей развития фазовых переходов и, вообще говоря, анализе стационарных состояний реальных систем и вне области фазовых переходов.

Часть следствий и представлений, вытекающих из соотношения (I), изложены в сжатой форме в [23, 24]. Здесь же мы остановимся на тех важных, на наш взгляд, выводах, которые касаются физической сущности параметра порядка, его роли в описании

реальных фазовых переходов, на принципиальной стороне структуры реальных фазовых переходов и концепции параметра порядка, как это представляется на основании проведённых исследований и анализа многочисленных работ из научной литературы.

### Параметр порядка в реальных системах

Как показал опыт, изменение состояния многочастичной системы в области фазового перехода определяется мерой изменения характеристики вещества, зависимость которой от полевой характеристики внешнего воздействия имеет вид сигмоидальной кривой. Изменение этой величины является реакцией, откликом многочастичной системы на изменение внешних условий, определяющих развитие фазового перехода. Универсальный характер поведения таких характеристик свидетельствует о том, что они отражают некое общее свойство, присущее всякой многочастичной системе, независимо от природы явления. Какое же это свойство?

Опыт свидетельствует:

1. В сверхпроводниках  $\eta$  определяет долю нормальных электронов, возникших в результате разрушения сверхпроводимости, а  $I - \eta$ , соответственно, долю сверхпроводящих электронов.

2. В сверхтекучем гелии  $\eta$  определяет долю нормальной компоненты в жидком гелии, а  $I - \eta$  - долю сверхтекучей компоненты, меру "конденсата".

3. В ферромагнетиках и сегнетоэлектриках  $\eta$  - доля деполаризованных частиц, в то время как  $I - \eta$  - доля поляризованных частиц, определяющих исследуемое свойство.

Как видно из сопоставления явлений, во всех случаях соотношения  $\eta$  и  $I - \eta$  определяют меру регистрируемого свойства, причём  $I - \eta$  определяет долю частиц, несущих изучаемое свойство, присущее исследуемому явлению, в то же время  $\eta$  определяет долю частиц, не несущих этих специфических особенностей, свойств, свидетельствуя о появлении нового свойства, приходящего на смену старому в результате фазового перехода. В существующих теориях плотность сверхпроводящих электронов, плотность сверхтекучей компоненты, намагниченность, спонтанная поляризация определяют параметр порядка (в наших

обозначениях  $I - \eta$ ), который, как мы видели, и характеризует организацию многочастичной системы, её порядок. Тогда естественно  $\eta$  называть параметром беспорядка, отражающим иные свойства, не присущие регистрируемой специфике поведения частиц в "конденсате", относительно которого эта новая подсистема частиц имеет совершенно другую систему организации, которая относительно организации "конденсата" может рассматриваться как беспорядок. Поскольку подсистема частиц, образующих "конденсат", может существовать без внешнего воздействия (при нулевой температуре), то есть обладает наименьшей энергией, то эту подсистему мы и назвали подсистемой основного состояния, ПОС [24], а подсистему частиц с мерой  $\eta$ , которая образуется и существует только при наличии внешнего воздействия полевого характера, допустим, температуры, назвали подсистемой возбуждённых состояний, ПВС [24].

Анализируя свойства реальных систем, можно прийти к выводу, что в любом явлении многочастичная система представима как состоящая из двух подсистем частиц, одна из которых несёт свойство, отражающее исследуемое явление, и другая, не содержащая этого свойства. Благодаря изменению внешних условий (изменение температуры, давления, магнитного поля и т.д.) и происходит в многочастичной системе изменение соотношения мер заполнения этих подсистем, а вместе с этим и изменение меры наблюдаемого в эксперименте свойства. Сосуществование всегда двух сторон при изучении явлений — отражение диалектического закона "отрицания отрицания" как принципа развития объекта, его эволюции.

Нужно отметить, что, поскольку  $\eta$  и  $I - \eta$  — меры заполнения подсистем многочастичной системы из  $N$  частиц, то всегда  $n = \eta N$  и  $N - n = (I - \eta) N$  — последовательности целых чисел, то есть функция состояния системы, определяемая этими мерами, содержит аргумент, дискретный во всей области эволюции многочастичной системы. Образование двух подсистем — следствие, результат внешнего воздействия на систему, её отклик на действие, допустим, температуры. Как известно [27], причинно-следственная связь, причинно-следственная обусловленность явлений — это проявление предельно общего свойства материального мира — отражения, которое содержит в себе определённый аспект универсального взаимодействия. Это означает, что за на —

блюдаемой причинно-следственной связью мы можем увидеть структуру этой обусловленности, отражения, которое, по законам диалектики, должно нести определённый аспект универсального взаимодействия. Стало быть, на этом пути анализа возможно нахождение этого универсального взаимодействия, постижение его природы, а вместе с этим и построение сенсуально-познавательного образа, модели, и субъективной логики, наиболее адекватно отражающих свойства реальности. Попробуем это сделать.

Поскольку задача состоит в отыскании, возможном обнаружении определённого аспекта универсального взаимодействия, то в логике анализа должен быть использован принцип, закон, определяющий существо взаимодействия и его меру. Единственный принцип, имеющийся в арсенале человеческого знания, который определяет взаимодействие как таковое — это третий закон Ньютона, который, по существу, и является исходным определением взаимодействия. Но это означает, что мерой взаимодействия служит сила, и при анализе процессов, явлений следует искать в причинно-следственных связях силу, ту меру, которая и обуславливает эти связи, определяя и меру действия и меру противодействия, отклика системы на внешнее воздействие.

Какие же силы определяют состояние реальной системы? С одной стороны, реальная многочастичная система состоит из атомов, элементы структуры которых имеют заряды, следовательно, имеется силовое поле электрических зарядов. С другой стороны, реальная система всегда находится в поле внешнего воздействия термостата, температуры, которую, как свидетельствует опыт [24], следует рассматривать как силовую характеристику воздействия, поскольку в эксперименте она выступает паритетно с явно силовыми характеристиками (магнитное поле, давление и т.п.). Какова же роль этих сил в организации состояния многочастичной системы взаимодействующих частиц?

Как следует из механики И. Ньютона [29], в системе взаимодействующих частиц применение третьего закона следует проводить в форме:

$$F_{\text{д}} = F_{\text{св}} + F_{\text{кин}} \quad (2)$$

Действующая внешняя сила  $F_{\text{д}}$  преодолевает силу связи  $F_{\text{св}}$

( "сцепления" у И.Ньютона ), и избыточная сила идёт на изменение кинетической энергии частицы  $F_{кин.}$  ( "производит ускорение" у И.Ньютона ). В этом аспекте ясна роль сил: сила связи  $F_{св}$  определяется электродинамическими силами в многочастичной системе атомов, а внешнее воздействие полевого характера непрерывно "разрушает" эти связи и переводит эти ранее связанные частицы из основного состояния в возбуждённое, из которого они и релаксируют вновь в основное состояние благодаря электромагнитному взаимодействию между атомами. Конкуренция этих воздействий в динамике и определяет меры заполнения ПЭС и ПЭС, то есть изменение  $\eta$  и  $I - \eta$  отражает процесс разрушения связей в системе взаимодействующих частиц. Какую же информацию о связях можно извлечь из экспериментальных данных, нашедших своё выражение в соотношении (I) ?

Мера  $I - \eta$  характеризует долю оставшихся в "конденсате" частиц, которые стационарно сохраняют свои связи, что и находит отражение в стационарности измеряемых характеристик при неизменности внешних параметров. Мера  $\eta$  определяет долю тех частиц, которые при данном внешнем воздействии уже не могут стационарно сохранять эти связи, поскольку в иерархии связей такая доля связей оказывается по своей величине меньше силовой характеристики воздействия. Таким образом, значению заполнения ПЭС ( мера  $I - \eta$  ) соответствует значение внешнего силового воздействия  $D$ , которое уже не может разрушить стационарно самую слабую связь, оставшуюся в ПЭС, и, соответственно,  $D$  определяет максимальную величину связи в многочастичной системе, которая внешним силовым воздействием могла быть разрушена, и все частицы, имевшие величину связи, меньшую  $D$  ( а их доля  $\eta$  ), переведены в ПЭС. Разумеется, здесь речь идёт о стационарном состоянии и о величинах, отражающих сохранение границы в иерархии структуры связей, в то время как динамическая картина, в силу широкого спектрального состава силовых характеристик воздействия ( спектр излучения ), имеет иную картину [23,24]. Иными словами, избранный класс сигмоидальных характеристик позволяет получить функциональную зависимость вида  $\eta = f(D)$ , которая определяет долю частиц, переведённых в ПЭС при внешнем воздействии  $D$  :

$$\eta = [1 + \exp(-\mu_i - \varepsilon_i \tau^h)]^{-1} \quad (3)$$

и, соответственно, долю частиц  $I - \eta$  в "конденсате":

$$1 - \eta = \exp(-\mu_i - \varepsilon_i \tau^h) [1 + \exp(-\mu_i - \varepsilon_i \tau^h)]^{-1}, \quad (4)$$

$$\tau = (D - D_i) / D_i, \quad \mu_i = \ln \eta_i / (1 - \eta_i).$$

Следуя этой трактовке, можно получить информацию о "плотности состояний", если под этим термином понимать число частиц  $d\eta$ , величины связи которых лежат в интервале значений от  $D$  до  $D + dD$  (от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ ) и отнесённых к единичному интервалу:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = h \varepsilon_i \tau^{h-1} \eta (1 - \eta), \quad (5)$$

Поскольку левая часть соотношения (I) отражает изменение комбинаторики распределения частиц по подсистемам, то она может служить и мерой изменения энергии системы в этом процессе. Тогда эксперимент позволяет получить информацию и о функциональной зависимости  $\eta$  от предельной энергии связи, разрушенной в многочастичной системе при данном значении меры заполнения ПВС. Соотношение (I) устанавливает, по существу, функциональную зависимость энергетической меры связи с мерой силового воздействия, отражая структуру иерархии этих связей.

Таким образом, описание эволюции многочастичной системы взаимодействующих частиц может быть проведено в координатах: соотношение мер заполнения ПОС или ПВС – силовой характеристики связи – энергетической характеристики связи. Соотношение (I) и представляет собой уравнение эволюции стационарных состояний системы взаимодействующих частиц, универсальный характер проявления которого свидетельствует о существовании общих принципов формирования структуры связей.

#### Принципы формирования структуры связей

Многостадийность в развитии фазовых переходов и, как показывает опыт [22, 24], по-видимому, любого процесса изменения

состояния, навела на мысль об оболочечной структуре в энергетическом спектре состояний многочастичной системы, подобно спектру уровней электронных состояний в многоэлектронном атоме. Такая идея намечена в работе Э. Ферми [29], использовавшем для анализа многочастичной системы принцип запрета В. Паули [30]. Следуя Э. Ферми [29], состояние атома в системе из многих атомов можно характеризовать набором квантовых чисел:

$$S_1 + S_2 + \dots + S_K = S. \quad (6)$$

Учитывая принцип запрета для электронов, которые в меру этого запрета определяют и состояние атома, можно считать, что всегда в системе атомов существует не более одного атома с заданными квантовыми числами.

Перенесение принципа запрета для электронов на рассмотрение состояний атомов диктуется следующими соображениями. Общепринято, что для электронов принцип запрета автоматически вступает в действие только тогда, когда волновые пакеты электронов перекрываются, то есть когда возможность совпадения их в одной точке заранее не исключается [30]. Но это и означает, что в реальных системах из многих атомов всегда необходимо учитывать это обстоятельство и принять во внимание, что состояния атомов, взаимосвязанные с  $i$  состояниями электронов, должны отличаться друг от друга в меру различия состояний, диктуемого принципом запрета для электронов. Тогда каждое из главных квантовых чисел, определяющих набор (6), может характеризовать состояние определенной группы атомов, число которых отвечает числу решений уравнения (6) в целых числах:

$$Q_S = C_{S+K-1}^S. \quad (7)$$

Отсюда следует, что в системе из большого числа атомов с каждым значением главного квантового числа  $S$  может существовать не более  $Q_S$  атомов, и при абсолютном нуле температуры, делаем вывод Э. Ферми, "атомы системы образуют своего рода оболочечную структуру, обнаруживая известную аналогию с оболочечным расположением электронов в атоме со многими электронами".

§297. Так обстоит дело в идеализированной модели многочастичной системы, предложенной Э.Ферми. Для реальных систем (6) и (7) примут иную, более сложную форму, но качественно вывод об оболочечной структуре, образуемой частицами системы, по-видимому, сохранится. В пределах же одной оболочки состояния будут различаться по энергии не только в силу принципа запрета, но и благодаря взаимодействию между частицами. Поскольку параметр  $I - \eta$  характеризует заполнение этих оболочек в основном состоянии, то:

$$Q_s = N (\eta_{s+1} - \eta_s) \quad (8)$$

Как же можно представить реализацию этой иерархии состояний в веществах? Какие принципы определяют организацию оболочки в ПОС, в "конденсате"? Обратимся вновь к опыту. Физически кажется естественным отождествить условия образования "конденсата" с условиями установления нулевых колебаний [31]. Действительно, для жидкого гелия в широкой области температур, где мог быть проведён анализ температурного хода соотношения плотностей нормальной и сверхтекучей компонент, который привёл также к соотношению (1) [22, 32], обнаружено три температуры, при которых и проявляется сингулярность в многостадийности в изменении состояния жидкого гелия в широкой области температур: 1,40 К, 2,172 К, 3,67 К. Если подставить эти значения в формулу для нулевых колебаний

$$T_K = \frac{h^2}{2\pi m k} \left( \frac{N}{2,61V} \right)^{2/3} = \frac{A}{a^2} \quad (9)$$

то получим следующий набор значений параметра  $a$ :

$$5,40 \text{ \AA}, \quad 4,30 \text{ \AA}, \quad 3,30 \text{ \AA},$$

Мы обратили внимание, что эти значения равны экспериментально найденным значениям радиусов координационных сфер [33]: третьей, второй и первой, соответственно. Представляется это совпадение не случайным.  $T_K$  в (9) — это значение температуры, при которой наступают условия для реализации нулевых колебаний, то есть переход в "конденсат" группы атома в объёме сферы радиусом  $a$  [33]. Из этого условия следует, что минимальная темпе-

ратура, при которой происходит возбуждение "конденсата", зависит от размеров области. Это означает, что образование "конденсата" будет происходить в широком интервале температур, охватывая области всё с большим радиусом по мере понижения температуры. Это обстоятельство вносит существенное изменение в наше представление об организации многочастичной системы. Энергия связи для одной координационной сферы определяет условия перехода в "конденсат" только структуры, соответствующей этой координационной сфере. Организация структуры с большим параметром, большими размерами области, требует других условий, поэтому и упорядочение в области с такими размерами возникает при меньших температурах, только при меньшем уровне внешнего воздействия. В этом аспекте повышение температуры и вызывает нарушение корреляций на расстояниях, соответствующих размеру радиуса координационной сферы, а нарушение корреляций и означает возбуждение "конденсата" с характерной для соответствующей координационной сферы энергией "конденсации". Основная часть частиц (более 90 %) в многочастичной системе энергетически принадлежит первым трём координационным сферам, связи в которых и нарушаются при фазовом переходе. В области более низких температур происходит переход в "конденсат" (при понижении температуры) сравнительно небольшой доли всех частиц, что и отражается в не столь сильном, как при фазовом переходе, изменении соответствующих характеристик вещества, идущем, по-видимому, по тем же законам, что и при фазовом переходе [34, 35]. Соотношение (I) и отражает эту иерархию энергий связи внутри каждой оболочки.

Логарифм отношения параметров порядка и беспорядка служит мерой энергетической связи частиц в многочастичной системе, а мерой силового воздействия служит величина  $\tau = (D - D_i) / D_i$ , тогда запись соотношения (I) в форме

$$\left[ \frac{1}{\varepsilon_i} \left( \ln \frac{\eta}{1-\eta} - \ln \frac{\eta_i}{1-\eta_i} \right) \right]^{1/n} = \tau \quad (10)$$

представляет собой не что иное, как запись третьего закона И. Ньютона для многочастичной системы, описывающая стационарное динамическое состояние как результат действия внешних сил по-

левого характера, возбуждающего систему частиц, и противодействия со стороны сил связи частиц, стремящихся перевести систему в основное состояние. Выражение в квадратных скобках в (I0) может рассматриваться как мера изменения энергии связи на одну частицу, тогда

$$A = \tau^n \quad (II)$$

При этой трактовке опыт даёт общее для исследованных многочастичных систем соотношение между изменением энергии связи одной частицы и мерой изменения её силовых связей, которое является универсальным, не зависящим от природы вещества. Наблюдаемый в опыте набор значений  $n$ :  $1/2$ ,  $1$ ,  $3/2$  наводит на мысль, что мы реально всегда имеем дело с потенциалом кулоновского типа и комбинаторикой расположения частиц, а соотношение (II) может свидетельствовать о характере расположения частиц относительно друг друга: одномерное при  $n = 1/2$ , двумерное при  $n = 1$  и трёхмерное при  $n = 3/2$ . Дальнейшие исследования покажут, в какой мере этот вывод отражает реальность. В этой модели фазовый переход предстаёт как завершающие стадии последовательности нарушения связей между частицами, возбуждение "конденсата" под действием внешнего воздействия полевого характера. Процесс разрушения оболочки и составляет стадию в эволюции системы в поле внешнего воздействия. Организация структуры или её разрушение определяется непосредственно характеристиками межатомного потенциала и мерой внешнего воздействия. При понижении температуры в области фазового перехода установление порядка, то есть образование "конденсата" в системе, начинается с возникновения парных корреляций в областях атомного масштаба, восстанавливаются одномерные связи. Корреляции большего масштаба в многочастичной системе установиться не могут, поскольку их энергетические характеристики и силовые характеристики связи существенно меньше, чем это необходимо при парных корреляциях. Они не могут ещё возникнуть стабильно, стационарно в интенсивном поле внешнего воздействия, способного эти связи разорвать, так как не выполняется условие стационарности (I0). Дальнейшее понижение температуры позволяет установиться корреляциям большего масштаба: образование сначала двумерных, а затем и

трёхмерных структур, отражающих установление порядка в ПОС, в "конденсате".

Обратим внимание на характер организации и развития ПОС и ПВС в поле внешнего воздействия. Различение их параметрами порядка и беспорядка отражает, разумеется, относительность наших понятий, поскольку каждый из этих параметров является, по существу, параметром порядка для соответствующей подсистемы, свойства которой он характеризует. При росте внешнего воздействия на систему в целом идёт разрушение ПОС с уменьшением параметра  $I - \eta$  и организация ПВС, сопровождающаяся ростом параметра  $\eta$ . При подходе к критической точке под действием внешнего воздействия разрушаются самые "прочные" связи в ПОС, происходит нарушение ближнего порядка, специфичного для ПОС. Размеры области, в которой можно говорить о заметных корреляциях, уменьшаются до атомного. Одинаковость ситуации во всём объёме диктуется одинаковостью во всём объёме внешнего воздействия, которое и выделяет энергетическую и силовую величину устойчивых и нарушенных связей. Следует подчеркнуть, что совместное действие поля теплового излучения, межчастичных взаимодействий и граничных условий формирует новую структуру, новую систему (например, газ в критической точке жидкость-газ). Для этой новой системы, возникающей в результате эволюции ПВС, характеризовавшейся параметром беспорядка  $\eta$ , критическая точка является и началом отсчёта её существования, когда параметр  $\eta$  достигает значения единицы, то есть когда корреляции, специфичные именно для этой новой подсистемы, наступают во всём объёме, занимаемом веществом. Теперь ПВС, достигшая своего предельного развития, сама становится подсистемой основного состояния (ПОС), но на новом уровне внешних воздействий, с новым спектром энергетических и силовых связей. При дальнейшем изменении внешних условий можно говорить об эволюции новой системы (например, газа), изменение состояния которой будет следовать той же закономерности ( $I$ ), но с новыми, естественно, параметрами и рекуррентными соотношениями, устанавливающими связь между величинами  $\eta_i$ ,  $D_i$ ,  $\varepsilon_i$  и  $n$  при разных  $i$ . Этот процесс будет характеризоваться и ионизацией газа; и здесь будет существовать своя "критическая точка", начиная с которой можно будет

говорить об образовании новой системы полностью ионизованного газа — плазмы. Эволюция таких систем с изменением внешних условий будет следовать, по-видимому, тем же общим закономерностям, которые отражены в соотношении (I). Есть основания полагать, что прецизионное зондирование таких систем позволит обнаружить иерархию состояний, распределение частиц по группам — оболочкам, в каждой из которых будет выполняться соотношение вида (I). Характер распределения частиц по скоростям, обнаруженный в [30], и свидетельствует, возможно, о такой иерархии состояний в тлеющем разряде.

Эксперимент и вытекающие из него следствия, не потребовавшие для анализа каких-либо новых предположений, базирующиеся лишь на общеизвестных свойствах и проявлениях взаимодействия в реальных веществах, дают основания полагать, что общность поведения веществ в области фазовых переходов следует связывать не с крупномасштабными чертами потенциала [13] и другими особенностями, рассматриваемыми в современных теориях [17], а с универсальностью вида потенциала взаимодействия и общностью в механизмах взаимодействия, которая проявляется в том, что реализуются только те процессы, для которых выполняется определенное соотношение между энергетическими и силовыми характеристиками взаимодействия. (II), на которое накладываются особенности структуры конкретных веществ, определяемые свойствами составляющих эти вещества частиц, атомов или молекул.

Предложенное прочтение результатов прецизионных исследований фазовых переходов представляет собой анализ эксперимента в рамках существующих принципов и понятий со структурой логики, диктуемой экспериментально выведенной закономерностью. Этот этап рассматривается как необходимый шаг в исследовании фазовых переходов, который предшествует созданию аксиоматического подхода к решению проблемы.

### Заключение

Анализ прецизионных исследований фазовых переходов привёл к необходимости изменения представления о картине развития фазового перехода в реальных системах, предоставив возможность получить и математическое описание линии фазового перехода, от-

ражающее изменение параметров порядка и беспорядка в ходе эволюции системы в поле внешнего воздействия. Эксперимент даёт основания полагать, что переход от одной стадии к другой, отражая проявление особого свойства квантовых систем — оболочечности структуры состояний, — реализуется через условия, определяемые спецификой фазового перехода третьего рода. Анализ исследований приводит к убеждению, что аксиоматический подход для более адекватного описания реальных фазовых переходов требует с необходимостью и переход от механической к электромагнитной концепции теплоты.

Пользуясь случаем, приношу глубокую благодарность А.Р.Регелю за внимание к работе и плодотворные дискуссии по принципиальным вопросам проблемы фазовых переходов, В.Н.Ролову за постоянное стимулирование исследований в этом направлении.

#### Литература

1. Ehrenfest P. Phasenunwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn klassifiziert nach den entsprechenden singularitäten des thermodynamischen Potentials. — *Communic. Leiden Univ.* 1933, vol.20, Suppl. 75 b, p. 628 — 632.
2. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. — *ФТТ*, 1960, т. 2, с. 2031 — 2043.
3. Onsager L. Crystal Statistics. I. A Two — Dimensional Model with an Order — Disorder Transition. — *Phys. Rev.*, 1944, vol.65, p. 117 — 149.
4. Mermin N., Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. — *Phys.Rev.Letts.*, 1967, vol.17, p. 1133 — 1136.
5. Боголюбов Н.Н. К теории сверхтекучести. — *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, 1947, т. II, с. 77 — 90.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964, с. 506 — 511.
7. Устойчивость и фазовые переходы. / Под ред. Каменецкой Д.С. — М.: Мир, 1973. — 373 с.
8. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и  $\epsilon$  — раз-

ложение. - М.: Мир, 1975.- 256 с.

9. Браут Р. Фазовые переходы. - М.: Мир, 1967. - 288 с.
10. Фишер М. Природа критического состояния. - М.: Мир, 1968. - 221 с.
11. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. - Рига: Зинатне, 1972. - 311 с.
12. Срикпов В.П. Метастабильная жидкость. - М.: Наука, 1972. - 312 с.
13. Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. / Под ред. Федянина В.К. - М.: Мир, 1975. - 220 с.
14. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. - М.: Мир, 1973. - 419 с.
15. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1975. - 255 с.
16. Синай Я.Г. Теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1980. - 207 с.
17. Ма Ш. Современная теория критических явлений. - М.: Мир, 1980. - 298 с.
18. Гиббсовские состояния в статистической физике. / Под ред. Миндоса Р.А. - М.: Мир, 1978. - 256 с.
19. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. - М.: Мир, 1979. - 279 с.
20. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. - М.: Мир, 1979. - 512 с.
21. Хакен Г. Синергетика. - М.: Мир, 1980. - 404 с.
22. Смирнов А.П. Общие закономерности фазовых переходов. - В кн. Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1978, вып. 9, с. 3-28.
23. Смирнов А.П., Смирнов В.П. Фазовый переход в реальных системах. - В кн. Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1978, вып. 9, с. 29-41.
24. Смирнов А.П., Смирнов В.П. Реальный фазовый переход и специфические свойства реальных систем. - В кн. Физика фазовых переходов. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1980, с. 24-42.
25. Haken H. Cooperative Phenomena in systems far from thermal equilibrium and in nonphysical systems. - Rev. of Modern Phys., 1975, vol. 47, p. 67-121.

26. Брошьё Д. Экспериментальные исследования ширины сверхпроводящего перехода. - В кн.: Труды У Вакуринского (советско-французского) коллоквиума по сверхтекучести и сверхпроводимости. Тбилиси, ИФ ГССР, 1968, т. III, с. 222-240.
27. Ленин В.И. Философские тетради. - М.: ИШЛ, 1978, с. 143.
28. Ньютон И. Математические начала натуральной философии. - Петроград, 1915, т. I, с. 52.
29. Ферми Э. О квантовании идеального одноатомного газа. - Научные труды. - М.: Наука, 1971, т. I, с. 203-213.
30. Паули В. Труды по квантовой теории. Квантовая теория. Общие принципы волновой механики. - М.: Наука, 1975, с. 352-528.
31. Френкель Я.И. Статистическая физика. - М.;Л.: АН СССР, 1948, с. 743-752.
32. Смирнов А.П. Флуктуационный характер развития фазового перехода в жидком гелии. - ФНТ, 1977, т. 3, с. 123-126.
33. De Boer J. Quantum effects and exchange effects on thermodynamic properties of Liquid Helium. - Progress in Low Temperature Physics, 1957, vol. 2, p. 1-58.
34. Муромцев В.И., Солорьев С.П., Веневцев Ю.Н. Обнаружение идентичной подсистемы энергетических уровней в веществах разной природы. - Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 1405-1408.
35. Веневцев Ю.Н., Муромцев В.И., Соловьев С.П. Обнаружение универсальной системы энергетических уровней, дискретной системы особых температурных точек и их корреляции. - В кн.: Физика и химия твердого тела. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1976, вып. 8, с. 4-52.
36. Вагнер С.Д., Шляев Б.В. Функции распределения электронов по энергии в тлеющем разряде со скрещенными полями. - ЖТФ, 1978, т. 48, с. 675-680.

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Термодинамическое описание основных физических свойств сегнетоактивных твердых растворов в зависимости от состава кристалла [1,2], а также результаты анализа роли размерных эффектов [3], позволяют рассмотреть более общий случай, когда свойства системы являются как функцией концентрации примеси, так и ее геометрических размеров. Это особенно важно для решения проблемы получения материалов с заранее заданными свойствами. Для наглядности рассмотрим наиболее простой случай равномерного распределения поляризации по всему объему системы. Тогда в разложении  $\Psi$  термодинамического потенциала [4] пренебрегается градиентным членом. При таком приближении для учета не только размеров, но и геометрической формы системы (пленка, нитевидный кристалл или частица сферической формы) необходимо принимать во внимание анизотропию системы [5]. Начнем рассмотрение с наиболее простого случая фазового перехода (ФП) второго рода (ФП II) для сегнетоэлектрической частицы сферической формы.

Учитывая [2,3], термодинамический потенциал  $\Psi$  системы можно представить в форме разложения по четным степеням поляризации, используя модифицированные коэффициенты разложения

$$\Psi = \Psi_0 + \alpha (T, x, R) P^2 + \frac{1}{2} \beta (x, R) P^4, \quad (1)$$

где  $T$  - температура,  $x$  - концентрация примеси,  $R$  - радиус частицы,  $P$  - поляризация,  $\Psi_0$  - плотность термодинамического потенциала в параэлектрической фазе. Коэффициенты разложения включают как объемную, так и поверхностную составляющую энергетического баланса системы

$$\alpha (T, x, R) = \frac{2\pi}{C_w^{01} C_w^{02}} \left\{ (T - T_{01}) \left[ C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02}) x \right] + C_w^{01} (T_{11} - T_{02}) x + \frac{C_w^{01} C_w^{02} \alpha_{01}^s + (C_w^{02} - C_w^{01}) x}{2\pi R} \right\},$$

$$\beta (x, R) = \left[ \beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v) x + \frac{\beta_{01}^s + (\beta_{02}^s - \beta_{01}^s) x}{R} \right], \quad (2)$$

где  $C_w$  есть постоянная Кюри-Вейсса. Индексы "01" и "02" описывают соответственно чистую первую и вторую компоненты, а индексы "V" и "S" характеризуют объемную и поверхностную составляющие коэффициентов разложения. В результате (2) все основные физические свойства системы в окрестности точки ФП можно представить в общем случае в виде

$$A(T, x, R) = A_0 \cdot F_x^A \cdot F_{x,R}^A \quad (3)$$

Первый множитель описывает поведение свойства  $A$  для чистой первой компоненты ( $x=0$ ) в случае бесконечного кристалла ( $R \rightarrow \infty$ ). Вторым множителем определяется влияние концентрации примеси  $x$ , наконец, третий — влияние размера. В таблице I приведены соотношения для температуры ФП, постоянной Кюри-Вейсса, поляризации, диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах, скачка энтропии, скачка теплоемкости и пьезомодуля. Там же приведены поправочные функции, определяющие влияние состава и размеров системы.

Для учета влияния постоянного внешнего электрического поля, термодинамический потенциал ( $I$ ) дополняется членом  $-ER$ . Это приводит к качественному изменению характера ФП от точечного к размытому, когда процесс структурной перестройки кристалла растянут в некотором температурном интервале. В результате, полностью теряется понятие точки ФП в общепринятом смысле. Это приводит к необходимости иного определения точки ФП. Для этой цели выбирается наиболее характерная точка на кривых физических свойств системы [2,6], например, точка перегиба кривой поляризации, точка экстремального значения таких свойств как диэлектрическая проницаемость, нелинейность, пьезомодуль и т.д. Учитывая [2,3], температуру ФП можно представить в виде

$$T_0^A(x, R, E) = T_0^A(x, R) + K_A C_w(x) \beta^{1/3}(x, R) E^{2/3} \quad (4)$$

Величина  $K_A$  определяет численный коэффициент, характеризующий свойство  $A$ . Так, например, для поляризации, согласно [2],  $K_p \approx 0,137$ . Таким образом, в качестве независимых термодинамических параметров, позволяющих варьировать физические свойства системы, выступают следующие равномерные переменные: температура, концентрация примеси, размер и электриче-

ское поле. Это может быть использовано для оптимизации основных свойств кристалла. Так, например, не изменяя точку ФП системы, можно изменить характер ФП от точечного к размытому, что представляется важным при различных применениях сегнетоэлектриков. Учитывая (4), получаем взаимосвязь между степенью размытия (характеризуется величиной электрического поля) и другими параметрами системы, обеспечивающими постоянство точки ФП

$$\frac{T_{02} - T_{01}}{C_w^{02}} x + \left[ \alpha_{01}^s + \alpha_{02}^s - \alpha_{01}^s \right] x \sqrt{2TR} + K_A \left[ \beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v) x \right] + \frac{\beta_{01}^s + (\beta_{02}^s - \beta_{01}^s) x}{R} E^{2/3} = 0. (5)$$

В рамках данного термодинамического рассмотрения изменение характера ФП от точечного к размытому может иметь место только лишь под влиянием электрического поля, но не может произойти в результате варьирования состава системы или её размеров. Однако при наличии размытия ФП в кристалле, степень размытия существенным образом будет зависеть как от концентрации примеси, так и от размерных эффектов. Следовательно, можно преднамеренно изменять температуру ФП системы (например, потребовать, чтобы  $T_0^*(x, R, E) = T_0^*$ ), оставляя неизменной полуширину данной кривой А, определяющей степень размытия процесса ФП [2], т.е.

$$\left[ \beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v) x + \frac{\beta_{01}^s + (\beta_{02}^s - \beta_{01}^s) x}{R} \right]^{1/3} \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02}) x} E^{2/3} = \frac{T_0^* - T_0(x, R)}{K_A} = \text{const} (6)$$

имеет большое значение при решении практических задач инженерного характера. Аналогичным образом можно поставить задачу получения вполне конкретного значения того или иного свойства кристалла непосредственно в точке ФП, например, диэлектрической проницаемости. Учитывая [2, 3], получаем

$$\left[ \beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v) x + \frac{\beta_{01}^s + (\beta_{02}^s - \beta_{01}^s) x}{R} \right]^{-1/3} E^{-2/3} = \text{const}. (7)$$

На основе предложенной термодинамической теории для любой физической характеристики системы можно рассчитать значения концентрации примеси, его размеры и величину постоянного внешнего электрического поля, при которых данная си-

стема будет иметь заданную фиксированную температуру ФП, степень размытия и, наконец, заданное значение рассматриваемого физического свойства непосредственно в точке ФП. Определение оптимальных параметров системы сводится к решению системы трех уравнений с тремя неизвестными ( $x, R, E$ ).

Аналогичным образом проведем анализ поведения основных физических свойств системы в окрестности точки ФП первого рода (ФП1). Для этого плотность термодинамического потенциала кристалла (I) необходимо дополнить членом

$$f(x, R) R^6, \text{ где} \quad f(x, R) = \left[ f_{01}^v + (f_{02}^v - f_{01}^v)x + \frac{f_{01}^s + (f_{02}^s - f_{01}^s)x}{R} \right]. \quad (8)$$

Кроме того, в отличие от ФП2, в данном случае коэффициент при квадрате поляризации в точке ФП не обращается в нуль, а следовательно, состоит из двух слагаемых, где первое может быть, с учетом [2, 3], представлено в виде

$$\alpha_0(x, R) = \left[ \alpha_{01}^v + (\alpha_{02}^v - \alpha_{01}^v)x + \frac{\alpha_{01}^{s1} + (\alpha_{02}^{s1} - \alpha_{01}^{s1})x}{R} \right], \quad (9)$$

а второе полностью совпадает с соотношением (2) и описывает температурную зависимость. Это позволяет рассчитать критические значения концентрации примеси и размера системы, при которых ФП1 переходит в ФП2, т.е.  $\alpha_0(x, R) = 0$ . Кроме того, в точке ФП, с учетом [2, 3, 7],

$$\beta^2 = 16 \alpha_0 f. \quad (10)$$

Это значительно сокращает число параметров теории, поскольку данное соотношение устанавливает зависимость между поправочными функциями, определяющими влияние концентрации примеси и размеров системы

$$\frac{f_{01}^s}{f_{01}^v} = \frac{f_{02}^s}{f_{02}^v} = \frac{\beta_{01}^s}{\beta_{01}^v} = \frac{\beta_{02}^s}{\beta_{02}^v} = \frac{\alpha_{01}^{s1}}{\alpha_{01}^v} = \frac{\alpha_{02}^{s1}}{\alpha_{02}^v}. \quad (11)$$

Учитывая [2, 3], можно получить дополнительные ограничения на объемные и поверхностные составляющие коэффициентов

$$\beta_{01}^v + \frac{\beta_{01}^s}{R} < 0, \beta_{02}^v + \frac{\beta_{02}^s}{R} < 0, f_{01}^v + \frac{f_{01}^s}{R} > 0, f_{02}^v + \frac{f_{02}^s}{R} > 0, \alpha_{01}^v + \frac{\alpha_{01}^{s1}}{R} > 0, \alpha_{02}^v + \frac{\alpha_{02}^{s1}}{R} > 0. \quad (12)$$

Здесь  $\alpha_{01}^{s1}$  и  $\gamma_{01}^s$  (или  $\alpha_{02}^{s1}$  и  $\gamma_{02}^s$ ) имеют одинаковые знаки между собой, а  $\beta_{01}^s$  (или  $\beta_{02}^s$ ) имеет противоположный знак по сравнению с  $\alpha_{01}^{s1}$  или  $\gamma_{01}^s$  (соответственно  $\alpha_{02}^{s1}$  или  $\gamma_{02}^s$ ). По сравнению с ФП II, в данном случае нет жестких ограничений на направление сдвига температуры ФП под влиянием размерных эффектов (при ФП II при уменьшении размеров кристалла температура ФП падает [3]). Если предположить, основываясь на экспериментальных данных [7,8], что при ФП I под влиянием уменьшения кристалла точка ФП растет, то из условий устойчивости системы [9] можно показать, что

$$\gamma_{01}^s < 0, \gamma_{02}^s < 0. \quad (13)$$

Тогда, учитывая (II), получаем

$$\alpha_{01}^{s1} < 0, \alpha_{02}^{s1} < 0, \beta_{01}^s > 0, \beta_{02}^s > 0, \alpha_{01}^s < 0, \alpha_{02}^s < 0. \quad (14)$$

Аналогичным образом можно получить ограничения на коэффициенты разложения, если температура ФП под влиянием размерных эффектов сдвигается в область низких температур.

В рамках предлагаемой термодинамической теории физические свойства определяются коэффициентами разложения (I). Подобно случаю ФП II можно найти поправочные функции для всех свойств системы и в случае ФП I. В качестве примера рассмотрим поляризацию в точке ФП. Учитывая [2,3], имеем

$$P_0^2(x, R) = -\frac{3}{4} [\beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v)x] [\gamma_{01}^v + (\gamma_{02}^v - \gamma_{01}^v)x]^{-1}. \quad (15)$$

Скачок поляризации в точке ФП зависит от состава, но не чувствителен к размерным эффектам. Это подтверждается экспериментом [7,8]. Другие физические свойства кристалла в окрестности точки ФП равноправным образом зависят как от температуры, так и от концентрации примеси и размеров системы. Анализ влияния постоянного внешнего электрического поля в случае ФП I можно провести только лишь на основе численных расчетов, переходя к безразмерным переменным

$$\alpha \rightarrow T_r = \frac{\alpha(T, x, R)}{\beta^2(x, R)} \gamma(x, R), P \rightarrow P_r = \left[ \frac{\gamma(x, R)}{\beta(x, R)} \right]^2 P(T, x, R), E \rightarrow E_r = \frac{1}{2} \frac{\gamma^{3/2}(x, R)}{\beta^{3/2}(x, R)} E \quad (16)$$

Это позволяет записать уравнение для приведенной поляризации  $P_r$  в зависимости от приведенной температуры  $T_r$  и приведенного поля  $E_r$  в виде [10]

$$P_r^5 - P_r^3 + T_r P_r = E_r \quad (17)$$

В работе [10] проведен численный расчет и представлены графические иллюстрации влияния температуры  $T_r$  и поля  $E_r$  на основные физические свойства кристалла в окрестности точки ФП (поляризация, диэлектрическая проницаемость, нелинейность, пьезомодуль, энтропия и др. свойства). Учет концентрации примеси и размерных эффектов, согласно (16), приведет лишь к изменению масштабов по осям рассчитанных графиков [10], но не изменит качественного характера ФП. Используя расчеты [10] и аналитические соотношения (16), можно определить влияние температуры, концентрации примеси, размера системы и постоянного внешнего электрического поля на основные свойства любого кристалла путем численного расчета масштабных множителей (16), определяющих переход от реальной системы к приведенным переменным.

Полученные результаты позволяют рассмотреть более сложную физическую систему - коллоидный раствор сегнетоэлектрических частиц. Это представляет собой статистический ансамбль отдельных подсистем, каждая из которых находится в одной из фаз (обозначим эти фазы как А и В). Сам ансамбль в области ФП есть суперпозиция фазы А и В. Термодинамический потенциал всего ансамбля в этом случае будет включать члены, определяющие вклад сегнетоэлектрических частиц, находящихся в фазе А и В соответственно, а также энтропийный член. Фазовое состояние данного ансамбля будет определяться соотношением числа частиц, находящихся в разных фазах ( $N_A$  - число частиц в фазе А,  $N_B$  - в фазе В), и может быть описано, согласно [8], функцией включения

$$\eta = \left[ 1 + \exp\left(\frac{F_B - F_A}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (18)$$

Здесь  $F_A$  и  $F_B$  определяют термодинамический потенциал одной подсистемы в фазе А и В соответственно. Фазовый переход в каждой из подсистем может произойти как под влиянием температуры, так и под влиянием других параметров; электриче-

ское поле, механические напряжения, состав кристалла и т.д. В результате, раскладывая термодинамический потенциал в ряд в окрестности точки ФП подсистемы, соотношение (18), с учетом [8], можно привести к виду

$$\eta = [1 + \exp A(\psi_0 - \psi)]^{-1} \quad (19)$$

Здесь  $\psi$  описывает температуру, давление или концентрацию примеси, а величина  $A$  определяет рассматриваемый ансамбль. Следовательно, функция включения рассматриваемого ансамбля равноправным образом зависит как от температуры, так и от других термодинамических параметров, например, концентрации примеси. Проводя целенаправленное варьирование концентрации примеси, можно изменять все основные физические свойства наблюдаемого раствора. В качестве примера, рассмотрим температурную зависимость параметра  $\eta$  ( $\psi \equiv T$ ). В этом случае, с учетом [8,9] имеем

$$A = \frac{q(x, R)}{kT_0(x, R)}, \quad q(x, R) = \sqrt{\frac{3\Delta(x, R)}{f(x, R)}} \left[ \frac{2\pi}{\omega(x)} \right]^{\frac{1}{2}} T_0(x, R) v. \quad (20)$$

Здесь  $q(x, R)$  определяет теплоту ФП, необходимую для перевода подсистемы из фазы А в фазу В. Величина  $\Delta(x, R)$  есть разница между температурой ФП подсистемы и температурой Кюри, а  $v$  определяет средний объем подсистемы. Комбинируя между собой влияние размерных эффектов (размер сегнетоэлектрической частицы в коллоидном растворе) и концентрации примеси, можно получить практически любые зависимости функции включения от необходимого термодинамического параметра. Это особенно важно при разработке материалов с заранее заданными свойствами.

Полученные аналитические соотношения могут быть обобщены на более сложный случай сети топологических кристаллов, когда необходимо учитывать вклад электронной подсистемы. Это сводится к дополнительной трансформации и модификации коэффициентов разложения (1), (3) и (9). В этом случае термодинамический потенциал необходимо дополнить членом [10]  $k\Delta E_g$ , где  $k$  определяет плотность квазиравновесных носителей, а  $\Delta E_g$  - изменение ширины запрещенной зоны. В общем случае все переменные зависят от концентрации

примеси. В результате, коэффициенты разложения будут включать две составляющие, где первая составляющая описывает сегнетоэлектрическую подсистему (обозначим ее индексом  $F$ ), а вторая - электронную (обозначим ее индексом  $S$ ):

$$\alpha \rightarrow [\alpha_F^v(T, x) + \alpha_S^v(x)] + \frac{\alpha_F^s(x) + \alpha_S^s(x)}{R}, \beta \rightarrow [\beta_F^v(x) + \beta_S^v(x)] + \frac{\beta_F^s(x) + \beta_S^s(x)}{R}, \gamma \rightarrow [\gamma_F^v(x) + \gamma_S^v(x)] + \frac{\gamma_F^s(x) + \gamma_S^s(x)}{R}. \quad (21)$$

Следовательно, все основные физические свойства кристалла также будут зависеть как от сегнетоэлектрической подсистемы, так и от электронной. Таким образом, на поведение системы вблизи точки ФП будут оказывать влияние такие параметры как температура, концентрация примеси, размер и, наконец, характеристики электронной подсистемы, что в целом дает дополнительные возможности целенаправленного варьирования всех свойств кристалла в нужном направлении.

Свойства	Чистая первая компонента	Поправочная функция по концентрации	Поправочная функция по размерам
Температура ЭП	$T_{01}$	$F_x^T = 1 - \frac{C_w^{01}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x} \frac{T_{01} - T_{02}}{T_{01}}$	$F_{x,R}^T = 1 - \frac{C_w^{01} C_w^{02} [\alpha_{01}^S + (\alpha_{02}^S - \alpha_{01}^S)x]}{T_{01} [C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x] - C_w^{01} (T_{01} - T_{02})x} \cdot \frac{1}{2TR}$
Постоянная	$C_w^{01}$	$F_x^{C_w} = \frac{C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x}$	—
Квадрат поляризации	$P_0^2 = \frac{2\pi}{\beta_{01}^v} \frac{T_{01} - T}{C_w^{01}}$	$F_x^{P^2} = \frac{1 + \frac{(T - T_{01})(C_w^{01} C_w^{02} - C_w^{01}(T_{01} - T_{02}))}{C_w^{02}(T - T_{01})}}{1 + \frac{\beta_{02}^v - \beta_{01}^v}{\beta_{01}^v} x}$	$F_{x,R}^{P^2} = \frac{1 + \frac{C_w^{01} C_w^{02} [\alpha_{01}^S + (\alpha_{02}^S - \alpha_{01}^S)x]}{2T[(T - T_{01})(C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x) + C_w^{01}(T_{01} - T_{02})x]}}{1 + \frac{\beta_{02}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v)x}{\beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v)x}} \cdot \frac{1}{R}$
Обратная диэлектрическая проницаемость (парафаза)	$\xi_P^0 = \frac{2\pi}{C_w^{01}} (T - T_{01})$	$F_x^{\xi_P} = 1 + \frac{(T - T_{01})(C_w^{01} C_w^{02} + C_w^{01}(T_{01} - T_{02}))}{C_w^{02}(T - T_{01})} x$	$F_{x,R}^{\xi_P} = 1 + \frac{\alpha_{01}^S + (\alpha_{02}^S - \alpha_{01}^S)x}{C_w^{01} C_w^{02} (T - T_{01}) [C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x] + C_w^{01}(T_{01} - T_{02})x} \cdot \frac{1}{R}$
Обратная диэлектрическая проницаемость (сегнетофаза)	$\xi_F^0 = 4\pi \frac{T_{01} - T}{C_w^{01}}$	$F_x^{\xi_F} = F_x^{\xi_P}$	$F_{x,R}^{\xi_F} = F_{x,R}^{\xi_P}$
Скачок энтропии	$\Delta S_0 = \frac{2\pi}{C_w^{01}} P_0^2$	$F_x^{\Delta S} = \frac{F_x^{P^2}}{F_x^{C_w}}$	$F_{x,R}^{\Delta S} = F_{x,R}^{P^2}$
Квадрат пьезомодуля	$d_0^2 = \frac{\alpha_{01}^2}{4} \frac{P_0^2}{(\beta_{01}^v)^2}$	$F_{x,d}^2 = 1 + \frac{\alpha_{02} - \alpha_{01}}{\alpha_{01}} x$ $F_x^{d^2} = \left[ \frac{F_x^{\xi_P}}{F_x^{C_w}} \right] \left[ 1 + \frac{\beta_{02}^v - \beta_{01}^v}{\beta_{01}^v} x \right]^{-2}$	$F_{x,R}^{d^2} = (F_{x,R}^{P^2})^{-1} \left[ 1 + \frac{\beta_{02}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v)x}{\beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v)x} \cdot \frac{1}{R} \right]^{-2}$
Скачок теплоемкости	$\Delta C_0 = 4\pi \frac{T_{01}}{\beta_{01}^v (C_w^{01})^2}$	$F_x^{\Delta C} = \frac{F_x^T}{(F_x^{C_w})^2} \left[ 1 + \frac{\beta_{02}^v - \beta_{01}^v}{\beta_{01}^v} x \right]^{-1}$	$F_{x,R}^{\Delta C} = F_{x,R}^T \left[ 1 + \frac{\beta_{02}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v)x}{\beta_{01}^v + (\beta_{02}^v - \beta_{01}^v)x} \cdot \frac{1}{R} \right]^{-1}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Janovec V. The Thermodynamic Theory of Solid Solutions of Isomorphous Ferroelectricity. - Proc. Intern. Meet. on Ferroelectricity. Prague, 1968, vol.1, p.174-175.
2. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. - Рига: Зинатне, 1978. - 214 с.
3. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1977, № 2, с.61-69.
4. Маджулис И.Я., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамический потенциал систем с размерным эффектом. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1978, № 2, с.35-39. °
5. Юркевич В.Э., Марван М.В., Ролов Б.Н. Учет анизотропии в сегнетоэлектрических тонких пленках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1978, № 4, с.20-27.
6. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. - Рига: Зинатне, 1972. - 311 с.
7. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа  $BaTiO_3$ . - Рига: Зинатне, 1971. - 227 с.
8. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Коллоидный раствор сегнетоэлектрических ч/стид. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1977, вып.9, с.77-87.
9. Юркевич В.Э. Термодинамические соотношения в сегнетополупроводниковых твердых растворах с учетом фазовых флуктуаций. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1973, т.195, вып.5, с.104-108.
10. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. - М.: Наука, 1976. - 408 с.

## ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫЙ ФАЗОН

В работах [1-3] был рассмотрен случай сферически-симметричного фазона и флукутона. Однако, в общем случае необходимо учесть наличие анизотропии в распределении спонтанной поляризации. Для достаточно толстого однородного монокристаллического сегнетоэлектрического кристалла можно пренебречь условием экранировки на его поверхности [4]. Тогда внутри кристалла в сегнетофазе существует равновесная спонтанная поляризация  $\vec{P}_e$  и соответствующая ей индукция электрического поля [5,6]

$$\vec{D}_e = \vec{E}_e + 4\pi \vec{P}_e, \quad (1)$$

которая в отсутствии внешнего электрического поля напряженностью  $\vec{E}_e$  равна  $\vec{D}_e = 4\pi \vec{P}_e$ . В парафазе во всем кристалле  $\vec{D}_e = \vec{P}_e = 0$ .

Термодинамические флуктуации приводят к появлению в кристалле областей со значением спонтанной поляризации  $\vec{P}_i(\vec{r})$ , отличных от равновесного значения  $\vec{P}_e$ . При этом флуктуации спонтанной поляризации  $\vec{P}'(\vec{r}) = \vec{P}_i(\vec{r}) - \vec{P}_e$  имеют выделенное направление вдоль вектора  $\vec{P}'$ .

Выбрав начало координат в центре области флуктуации спонтанной поляризации и направив ось  $Oz$  вдоль  $\vec{P}'$ , можно принять, что эта область имеет эллипсоидальную форму с большой полуосью  $R^{(z)} = R_{||}$  вдоль оси  $Oz$ . Примем также, что изменение  $\vec{P}' = \vec{P}_i - \vec{P}_e$  происходит скачком на поверхности эллипсоида вращения и электрическое поле внутри такого эллипсоида однородно.

Для эллипсоида с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_i$  в случае линейной окружающей среды аналогично [5] можно получить соотношение (для  $z$ -компоненты):

$$[1 - n^{(z)}] \epsilon_e E_i^{(z)} + n^{(z)} D_i^{(z)} = \epsilon_e E_e^{(z)} = D_e^{(z)}. \quad (2)$$

Здесь  $\epsilon_e$  - диэлектрическая проницаемость окружающей среды,  $n^{(z)}$  - коэффициент деполяризации ( $z$ -компонента) [5];  $\vec{D}_i$  и  $\vec{E}_i$  - индукция и напряженность электрического поля внутри эллипсоида. С учетом (1) и при  $\vec{E}_e = 0$  из (2) для  $\vec{E}_i$  следует выражение:

$$E_i^{(z)} = \frac{4\pi n^{(z)} [P_e^{(z)} / n^{(z)} P_i^{(z)}]}{[1 - n^{(z)}] \epsilon_e + n^{(z)}} \quad (3)$$

Таким образом, внутри эллипсоида, в отсутствие внешнего поля  $\vec{E}_e$ , будет создаваться однородное электрическое поле  $\vec{E}_i$ , определяемое выражением (3).

Для тетрагонально-кубического фазового перехода первого рода, при  $T > T_0^v$  ( $T_0^v$  - температура фазового перехода во всем объеме кристалла),  $P_e = 0$  и напряженность электрического поля внутри образующегося эллипсоидального фазона определяется выражением:

$$E_i^{(z)} = - \frac{4\pi n^{(z)} \cdot P_i^{(z)}}{[1 - n^{(z)}] \epsilon_e + n^{(z)}} \quad (4)$$

При  $T < T_0^v$ ,  $\vec{P}_i = 0$  и образование фазона (область парафазы в сегнетоэлектрической среде) приводит к возникновению внутри него электрического поля:

$$E_i^{(z)} = \frac{4\pi \cdot P_e^{(z)}}{[1 - n^{(z)}] \epsilon_e + n^{(z)}} \quad (5)$$

Потенциал электрического поля внутри диэлектрического эллипсоида определяется [5, 6]:

$$\varphi_i = - \int E_i^{(z)} dz = - E_i^{(z)} \cdot z = - \frac{4\pi n^{(z)} [P_e^{(z)} / n^{(z)} - P_i^{(z)}]}{[1 - n^{(z)}] \epsilon_e + n^{(z)}} z, \quad z = r \cos \theta. \quad (6)$$

Тогда, при  $T > T_0^v$ , получим (для  $P_{инд} \ll P_{сн}$ ,  $P_e = P_{сн} + P_{инд}$ )

$$V_e = -q \varphi_i = - \frac{4\pi n^{(z)} q P_i^{(z)} z}{[1 - n^{(z)}] \epsilon_e + n^{(z)}} = -QPz, \quad (7)$$

и при  $T > T_0^v$ , учитывая влияние поляризации и заряда  $q$ , при  $P_{сн} \sim P_{инд}$   
 $(P_e = P = P_{сн} + P_{инд})$

$$V_e = -q\varphi_i = - \frac{4\pi n^{(2)} P_i^{(2)} z}{[1 - n^{(2)}] \epsilon_e + n^{(2)}} = -AP^2 z; (P = P_i^{(2)}) \quad (8)$$

На рис. I приведен вид потенциала  $\varphi_i$  внутри эллипсоида для  $T > T_0^v$  (пунктиром) и потенциальная энергия электрона  $V_e = -q\varphi_i$  (сплошная линия).

Электрическое поле вне эллипсоида в отсутствие внешнего поля равно полю диполя с моментом  $\vec{P}^{(2)} = V_{\text{эл}} \cdot P_i^{(2)}$  [5, 6]. Потенциал и напряженность электрического поля вне эллипсоида выражаются в этом случае [5, 6]:

$$\varphi_e = \frac{\vec{P}^{(2)} \cdot \vec{z}}{\epsilon_e r^3} = \frac{\vec{P} \cdot \vec{r}}{\epsilon_e r^3}, \quad z = r \cos \theta, \quad (9)$$

$$\vec{E}_e = -\nabla \varphi_e = \frac{3\vec{n}(\vec{P} \cdot \vec{n}) - \vec{P}}{\epsilon_e |\vec{r}|^3}, \quad \vec{n} = \vec{r}/r. \quad (10)$$

Используя  $E_i = E_i^{(2)} = 2\alpha^v P + 2\beta^v P^3 + 2\gamma^v P^5$  [5, 7], можно учесть нелинейность  $V_e = -(AP^2 + BP^4)z$ , но для простоты ограничимся (7), (8).

Энергия деполяризации [5, 6, 7] в рассматриваемом случае может быть записана следующим образом:

$$W_d = -(\vec{E} \cdot \delta \vec{P}_i) \cdot V_{\text{эл}}. \quad (11)$$

При  $T < T_0^v$ , так как  $\vec{P}_i = 0$  в принятой модели, то  $W_d = 0$ . При  $T > T_0^v$ , с учетом (4):

$$W_d = -\left(\frac{\vec{E}_i \cdot \vec{P}_i}{2}\right) V_{\text{эл}} = \frac{2\pi n^{(2)} [P_i^{(2)}]^2}{[1 - n^{(2)}] \epsilon_e + n^{(2)}} \cdot V_{\text{эл}} = \omega_d V_{\text{эл}}, \quad (12)$$

где введена плотность энергии деполяризации

$$\omega_d = \frac{2\pi n^{(2)} [P_i^{(2)}]^2}{[1 - n^{(2)}] \epsilon_e + n^{(2)}} = \alpha_d P_i^2, \quad \alpha_d = \frac{2\pi n^{(2)}}{[1 - n^{(2)}] \epsilon_e + n^{(2)}}. \quad (13)$$

С учетом энергии деполяризации объемная плотность термодинамического потенциала фазона при  $T > T_0^v$  [2, 3] может быть представлена в виде:

$$\Delta \varphi_d = \Delta \varphi + W_d = \alpha_d^v P_i^2 + \frac{1}{2} \beta^v P_i^4 + \frac{1}{3} \gamma^v P_i^6, \quad (14)$$

где  $\alpha_d^v = \alpha^v + \alpha_d$  (15)

есть перенормированный коэффициент  $\alpha^v$ .

Коэффициент  $\alpha_d$  зависит от установившейся формы эллипсоидального фазона, которая определяется коэффициентами деполаризации  $\kappa^{(i)}$ . В общем случае - это сложная самосогласованная задача: форма эллипсоида находится из условий минимума соответствующего функционала всей системы  $\int [\psi, \xi]$  по волновой функции локализованного электрона  $\psi(\vec{r})$  и величине флуктуации поляризации  $\xi(\vec{r})$  [1-3].

При тетрагонально-кубическом фазовом переходе существует выделенное направление - ось  $Oz$ . Тогда эллипсоид можно считать эллипсоидом вращения с осями  $R^{(z)} = R_{||} > R^{(x)} = R^{(y)} = R_{\perp}$  и коэффициенты деполаризации имеют вид [5]:

$$n^{(z)} = \frac{1-e^2}{2e^3} \left( \ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right); \quad n^{(x)} = n^{(y)} = \frac{1}{2} [1 - n^{(z)}], \quad (16)$$

где  $e = (1 - R_{\perp}^2 / R_{||}^2)^{1/2}$  (17)

- эксцентриситет эллипсоида. При  $R_{||} / R_{\perp} \ll 1$   $n^{(z)} = (1-e) \left[ \ln \frac{2}{1-e} - 2 \right] \ll 1$ .

В предельном случае сферы,  $R_{||} = R_{\perp} = R$ ,  $e = 0$ ,

$$n^{(x)} = n^{(y)} = n^{(z)} = \frac{1}{3} \quad \text{и} \quad \alpha_d = \frac{2\pi}{2\epsilon_e + 1} \approx \pi / \epsilon_e, \quad \text{т.к.}$$

$$\epsilon_e \gg 1. \quad \text{При } T > T_0^v \quad \epsilon_e = 2\pi / \alpha^v \quad /10/.$$

тогда  $\alpha_d^v = \alpha^v + \alpha_d = \alpha^v + \frac{1}{2}\alpha^v = \frac{3}{2}\alpha^v$ . Если  $R_{||} / R_{\perp} \ll 1$   $\alpha_d^v \approx \alpha^v (1 + n^{(z)})$

Рассмотрим теперь условия локализации электрона в области анизотропной эллипсоидальной флуктуации поляризации. Анализ профиля потенциальной энергии электрона (см. рис. I) показывает, что флуктуонная потенциальная яма в этом случае асимметрична: её минимум смещен относительно центра эллипсоида к его положительно заряженной вершине в точку  $z = -R_{||}$  при  $T > T_0^v$  ( $z = R_{||}$  при  $T < T_0^v$ ); тогда в случае (7) имеем

$$V = V_{\min} = -q \frac{4\pi n^{(z)} R_{||}^{(z)} R_{||}}{[1 - n^{(z)}] \epsilon_e + n^{(z)}} \quad (18)$$

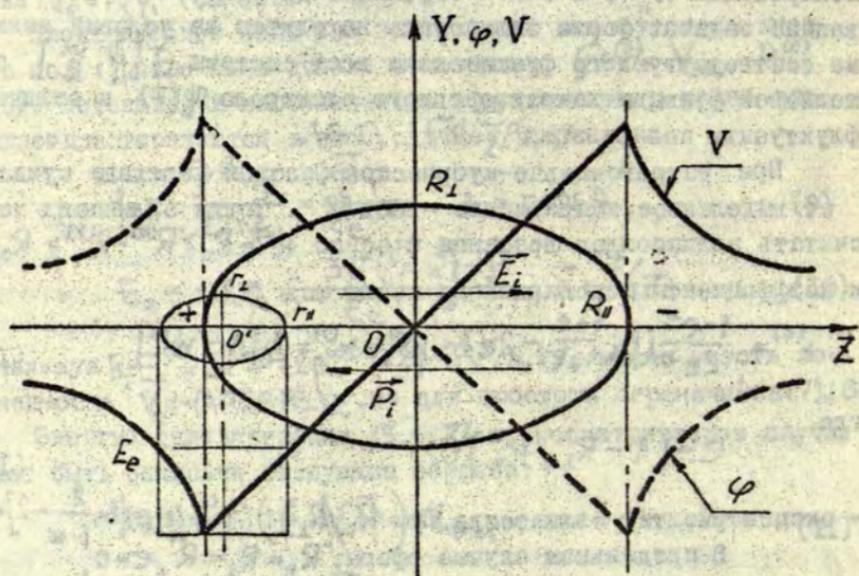


Рис. I. Профиль потенциала  $\varphi_i$  при  $T > T_0^y$  (пунктиром) и потенциальной энергии электрона  $V = -q\varphi_i$  (сплошная линия).

Таким образом, потенциал асимметричен и распределение электронной плотности будет иметь сложную асимметричную форму.

Упрощая задачу, рассмотрим локализацию электрона в непроницаемом эллипсоиде. Распределение электронной плотности в этом случае также эллипсоидально с полуосями  $r_{\parallel}$  и  $r_{\perp}$  (см. рис. 2). Ограничим величину  $r_{\perp}$  эксцентриситетом  $e$  внешнего эллипсоида

$$r_{\perp}^2 = r_{\parallel}^2 \frac{R_{\perp}^2}{R_{\parallel}^2} = r_{\parallel}^2 (1 - e^2). \quad (19)$$

Тогда энергия основного состояния электрона в непроницаемом эллипсоиде вращения может быть выражена

$$E_e^{(0)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{1}{r_{\parallel}^2} + \frac{a}{r_{\perp}^2} \right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \cdot \frac{1}{r_{\parallel}^2} \cdot \frac{b - e^2}{1 - e^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m r_0^2}, \quad (20)$$

где

$$r_0 = r_{\parallel} \left( \frac{1 - e^2}{b - e^2} \right)^{1/2}, \quad b = 1 + a, \quad a = (2.4/\pi)^2, \quad (21)$$

— обобщенный размер потенциальной ямы. При  $r_{\perp}^2 \approx 2 r_{\parallel}^2 \frac{R_{\perp}^2}{R_{\parallel}^2}$   $b = 1 + \frac{a r_{\perp}^2}{2 R_{\parallel}^2}$ .

При этом полная энергия локализованного электрона отсчитывается от уровня потенциальной энергии:

$$V = V_0 = q \int_{-R_{\parallel} + r_{\parallel}}^0 E_i^{(2)} dz = -4\pi q N (R_{\parallel} - r_{\parallel}) P_i^{(2)}, \quad (22)$$

$$N = \frac{n^{(2)}}{[1 - n^{(2)}] \epsilon_e + h^{(2)}}.$$

Далее будем обозначать  $P_i^{(2)} = P$ .

В случае непроницаемого эллипсоида полный функционал системы, определяющий образование фазона, согласно [1-3], можно быть записан

$$J = V_{\phi} \Delta \phi + S_{\phi} \sigma^2 + E_e, \quad (23)$$

где

$$V_{\phi} \equiv V_{\text{эМ}} = \frac{4}{3} \pi R_{\perp}^2 R_{\parallel} = \frac{4}{3} \pi R_{\parallel}^3 (1 - e^2), \quad (24)$$

$$S_{\phi} = 2\pi R_{\perp}^2 \left( 1 + \frac{a r_{\perp} \sin e}{e} \cdot \frac{R_{\perp}}{R_{\perp}} \right) = 4\pi R_{\parallel}^2 \frac{(1 - e^2)^{3/2}}{2} \left[ 1 + \frac{r_{\perp} \sin e}{e(1 - e^2)^{1/2}} \right], \quad (25)$$

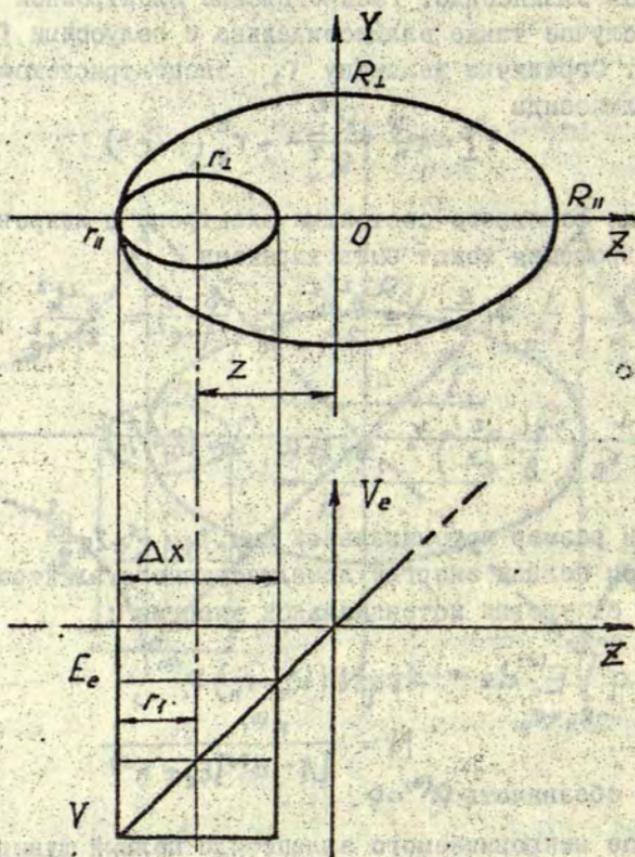


Рис. 2. Распределение электронной плотности ( $r_{\parallel}$ ,  $r_{\perp}$ ) непроницаемого эллипсоидального фазона.

$$E_e = V_0 + E_e^{(0)} = -4\pi q P N (R_{II} - r_{II}) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu c_{II}^2} \frac{8 - e^2}{1 - e^2}, \quad (26)$$

$$\Delta\varphi_d = \Delta\varphi(P) + 2\pi N P^2; \quad \sigma = \alpha^5 P^2 + \frac{1}{2}\beta^5 P^4 + \frac{1}{3}\gamma^5 P^6. \quad (27)$$

Плотности термодинамического потенциала  $\Delta\varphi(P)$  и поверхностной энергии  $\sigma(P)$  определены в [1-3]. Таким образом  $\mathcal{F}$  является функцией 4-х параметров  $P, R_{II}, r_{II}$  и  $e$ ;

$\mathcal{F} = \mathcal{F}(P, R_{II}, r_{II}, e)$  и для определения самосогласованного базонного состояния необходимо рассмотреть систему 4-х уравнений  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = 0$ ,  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial R_{II}} = 0$ ,  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial r_{II}} = 0$  и  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial e} = 0$ . Однако,

последнее уравнение оказывается весьма громоздким трансцендентным алгебраическим уравнением, что затрудняет анализ решения системы. Поэтому рассмотрим систему из 3-х первых уравнений, приняв  $e$  в качестве параметра. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = & \frac{8}{3}\pi R_{II}^3 (1 - e^2) P \left\{ \alpha^5 + \beta^5 P^2 + \gamma^5 P^4 + 2\pi N(e) \right\} + \\ & + 8\pi R_{II}^2 P \frac{(1 - e^2)}{2} \left\{ 1 + \frac{\arcsine e}{e\sqrt{1 - e^2}} \right\} \left\{ \alpha^5 + \beta^5 P^2 + \gamma^5 P^4 \right\} - \\ & - 4\pi q N(e) (R_{II} - r_{II}) = 0, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial R_{II}} = & 4\pi R_{II}^2 (1 - e^2) \left[ \varphi(P) + 2\pi N(e) P^2 \right] + 8\pi R_{II} \sigma(P) \cdot \\ & \cdot \frac{(1 - e^2)}{2} \left\{ 1 + \frac{\arcsine e}{e\sqrt{1 - e^2}} \right\} - 4\pi q P N(e) = 0, \end{aligned} \quad (29)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial r_{II}} = 4\pi q P N(e) - \frac{2\pi^2 \hbar^2}{2\mu r_{II}^3} \frac{8 - e^2}{1 - e^2} = 0. \quad (30)$$

Соотношение (30) следует также прямо из условий квантования [8]. Первое уравнение этой системы преобразуем к виду, аналогичному [1-3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = & \frac{8}{3}\pi R_{II}^3(e) \cdot P \left\{ \left[ \alpha_d^5(e) + \frac{\alpha_{ef}^5(e)}{R_{ef}(e)} \right] + \right. \\ & \left. P^2 \left[ \beta^5 + \frac{\beta_{ef}^5(e)}{R_{ef}(e)} \right] + P^4 \left[ \gamma^5 + \frac{\gamma_{ef}^5(e)}{R_{ef}(e)} \right] - g_{ef}(e) \right\} = 0, \end{aligned} \quad (31)$$

где

$$R_{ef}(\epsilon) = R_{11} (1 - \epsilon^2)^{1/3}, \quad (32)$$

$$\alpha_{ef}^s(\epsilon) = \alpha^s \kappa(\epsilon), \quad \beta_{ef}^s(\epsilon) = \beta^s \kappa(\epsilon), \quad \gamma_{ef}^s(\epsilon) = \gamma^s \kappa(\epsilon), \quad (33)$$

$$\kappa(\epsilon) = \frac{3}{2} (1 - \epsilon^2)^{1/2} \left[ 1 + \frac{\arcsin \epsilon}{\epsilon \sqrt{1 - \epsilon^2}} \right], \quad (34)$$

$$g_{ef}(\epsilon) = 4\pi q (R_0 - r_{11}) N(\epsilon). \quad (35)$$

Здесь величины  $R_{11}$  и  $r_{11}$  выражаются аналитически из 2-го и 3-го уравнений системы (29), (30)

$$R_{11} = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{\Delta q d} \left[ 1 + \frac{\arcsin \epsilon}{\epsilon (1 - \epsilon^2)^{1/2}} \right] + \left\{ \frac{1}{4} \frac{q^2}{\Delta q d} \left[ 1 + \frac{\arcsin \epsilon}{\epsilon (1 - \epsilon^2)^{1/2}} \right]^2 + \frac{q P N(\epsilon)}{(1 - \epsilon^2) \Delta q d} \right\}^{1/2}, \quad (36)$$

$$r_{11} = \left[ \frac{\pi^2 h^2}{2m} \left( \frac{1 - \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \frac{1}{4\pi q P N(\epsilon)} \right]^{1/3}. \quad (37)$$

Численное решение уравнения (31) относительно  $P$  с учетом выражений (36) и (37) для  $R_{11}$  и  $r_{11}$  определяет значения  $P$ ,  $R_{11}$  и  $r_{11}$  при каждом заданном значении эксцентриситета  $\epsilon$ . В качестве примера был проведен расчет (методом деления отрезка пополам) для  $\text{BaTiO}_3$ . На рис. 3 приведена полученная зависимость энергии  $E_e$  от эксцентриситета при значении  $\alpha^s = 0,5 \cdot 10^{-9}$  СГСЭ ед. В таблице представлены также некоторые величины, характеризующие фазон в этом случае. Как видно, при определенных значениях  $\epsilon$  энергия  $E_e$  имеет минимум, причем положение  $E_e^{\min}$  существенно зависит от температуры  $T$ . Значения  $\epsilon$  оказываются  $\epsilon \approx 0,9 \pm 0,9999$ , т.е. эллипсоид сильно вытянут. Из уравнения (30) можно получить также следующее соотношение. Так как в однородном поле рассматриваемого фазона максимальная глубина потенциальной ямы  $V$  определяется величиной  $V_{\min}$  (18)

$$V = |V_{\min}| = 4\pi q N P R_{11} = q E_e^{(2)} R_{11} = Q P R_{11}, \quad (38)$$

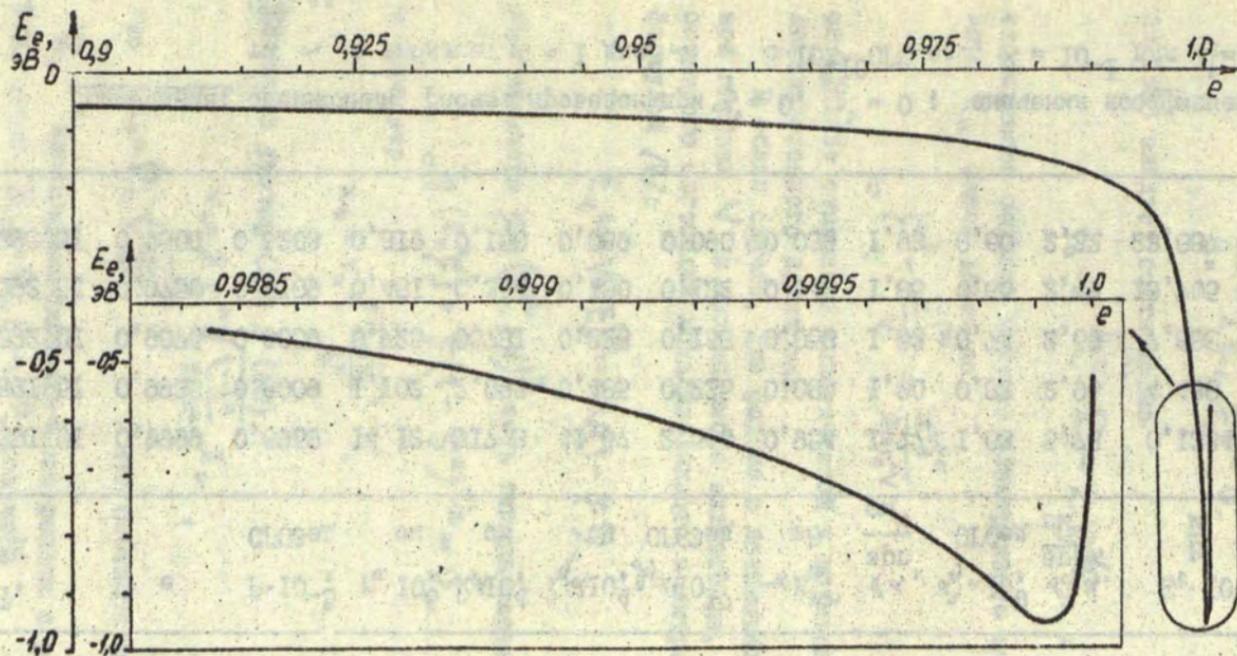


Рис.3. Зависимость энергии локализованного электрона от эксцентриситета фазона,  $T > T_0^v = 391^\circ\text{K}$ ;  
 $T = 391,01^\circ\text{K}$ ,  $\alpha^s = 5 \cdot 10^{-9}$  СГС ед.

Таблица

Характеристики эллипсоидального фазона в титанате бария

 $T_0^V = 391^\circ\text{K}$ , ( непроницаемый эллипсоид )

$T, ^\circ\text{K}$	$e$	$P \cdot 10^{-5}$ СГСЭед	$\eta \cdot 10^5$ см	$R_{\text{в}} \cdot 10^4$ см	$R_{\text{г}} \cdot 10^4$ см	$d_{\text{г}} \cdot 10^{17}$ СГСЭед	$-\alpha E_e^{\text{мин}}$ эВ	$\sigma \cdot \alpha$ эрг/ см <sup>2</sup>	$\alpha^2 \cdot \alpha \cdot 10^9$ СГСЭед	$d_{\text{г}} \cdot \alpha$ эрг/ см <sup>2</sup>	$E_t \cdot 10^{-4}$ В/ М
391,01	0,9999	0,5959	14,12	717,3	41,67	2,564	0,954	1,77	1,63	5,78	0,1334
391,51	0,9938	0,6009	1,102	2,095	0,486	0,235	0,086	1,80	0,82	2,96	4,438
392,01	0,9875	0,6059	0,725	0,781	0,228	0,158	0,058	1,83	0,74	2,69	7,888
392,51	0,9750	0,6109	0,481	0,354	0,130	0,122	0,042	1,86	0,66	2,47	13,705
393,51	0,9500	0,6203	0,319	0,150	0,069	0,090	0,033	1,93	0,60	2,32	23,887

Примечание: оценочный расчет проведен при  $\beta^s = 0$ ,  $\chi^s = 0$ ; значения коэффициента  $\alpha$  в таблице:  $\alpha = 1$  для  $\alpha^s = 5 \cdot 10^{-10}$  СГС ед.,  $\alpha = 10^{-1}$  для  $\alpha^s = 5 \cdot 10^{-9}$  СГС ед.

то, с учетом также (20), (21) уравнение (30) может быть представлено в виде

$$\frac{V}{R_{11}} - 2E_e^{(0)} \frac{1}{r_{11}} = 0. \quad (39)$$

из (38) следует соотношение

$$r_{11} = 2 \frac{E_e^{(0)}}{V} R_{11} = 2 \xi^2 R_{11}, \quad (40)$$

связывающее большие полуоси электронного оолама  $r_{11}$  и фазона  $R_{11}$ . Здесь величина

$$\xi^2 = \frac{E_e^{(0)}}{V} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m r_0^2 V} \quad (41)$$

определяет отношение кинетической и потенциальной энергии локализованного электрона.

В общем случае, для фазона с потенциальной ямой конечной глубины  $V$  и пронизаемого эллипсоида, полная энергия основного состояния локализованного электрона выражается формулой [8]:

$$E_e = -V + E_e^{(0)} = -V(1 - \xi^2), \quad (42)$$

где величина  $\xi = (E_e^{(0)}/V)^{1/2}$  есть теперь корень уравнения

$$t_{\xi}(x_0, \xi) + \xi(1 - \xi^2)^{-1/2} = 0, \quad (43)$$

а параметр

$$x_0 = r_0 \sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2}} \quad (44)$$

Тогда, с учетом (21) и (40)

$$x_0 = 2 \xi^2 \sqrt{\frac{1 - e^2}{b - e^2}} \bar{x}_0, \quad (45)$$

где  $\bar{x}_0 = R_{11} \sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2}}$ , что соответствует параметру

$\bar{x}_0$  сферически-симметричного фазона с радиусом  $R = R_{11}$ . Или, вводя  $R_{ef} = R_{11}(1 - e^2)^{1/2}$ , получаем

$$x_0 = 2 \xi^2 (1 - e^2)^{1/2} (b - e^2)^{-1/2} x_0^{ef}, \quad (46)$$

где

$$x_0^{ef} = R_{ef} \sqrt{\frac{2\mu V}{\hbar^2}} \quad (47)$$

Таким образом, в случае фазона с потенциальной ямой конечной глубины, задача сводится к сферически-симметричному фазону с эффективным радиусом  $R_{ef}$ , зависящем параметрически от эксцентриситета. Функционал системы в этом случае с учетом (32)-(34) может быть записан:

$$J_{ef} = \frac{4}{3} \pi R_{ef}^3 \Delta \rho_d + 4\pi R_{ef}^2 \sigma_{ef} + E_e, \quad (48)$$

где

$$\sigma_{ef} = \alpha_{ef}^3 P^2 + \frac{1}{2} \beta_{ef}^3 P^4 + \frac{1}{3} \gamma_{ef}^3 P^6, \quad (49)$$

энергия  $E_e$  определяется (42), где  $\xi$  есть корень уравнения:

$$\lg [\xi^3 2 x_0^{ef} (1-\epsilon)^{1/6} (b-\epsilon)^{-1/2}] + \xi (1-\xi^2)^{-1/2} = 0, \quad (50)$$

а глубина потенциальной ямы определяется в рамках метода параметрического потенциала [2,3]:

$$V = -g_{ef} P = -QR_{ef} P. \quad (51)$$

В этом случае эффективная константа взаимодействия  $g_{ef}$ , определяемая выражением (51) для непроницаемого эллипсоида, имеет более широкий смысл и фактически учитывает неизвестные зависимости  $N = N(\epsilon, \epsilon_c)$ , а также неоднородность электрического поля внутри фазона (которое только приближенно однородно) и искажения, вносимые полем диполя вне эллипсоида (9). Как следует из (51) константа  $g_{ef}$ , а логичная введенной ранее в работах [1-3], оказывается в случае эллипсоидального фазона линейной функцией размера фазона  $R_{ef}$ . Так как  $r_{ef} \ll R_{ef}$ , то для эффективной константы  $g_{ef}$  можно записать

$$g_{ef} = QR_{ef} = Q_{ef} R_{ef}, \quad (52)$$

где коэффициенты пропорциональности

$$Q = 4\pi q N, \quad Q_{ef} = 4\pi q N (1 - e^2)^{-1/2} \quad (53)$$

Численные расчеты при решении задачи с уравнением (50) показали, что результаты практически не отличаются от решения задачи на основе уравнения (43), в котором  $x_0 = X_0^{et}$  или  $\bar{x}_0$ . Это позволяет в практических расчетах пользоваться более простым уравнением (43), заменяя  $E_e(42)$  на  $E_e = -V(1 - \zeta^{2/3})$ .

Такое совпадение обусловлено тем, что в области устойчивого состояния фазона потенциальная фазонная яма почти непроницаема. Некоторые ее отклонения в области распада фазона не являются существенными, так как интервал  $\Delta T^*$  распада фазона очень узок.

Отметим также, что с учетом (32) соотношение (40) записывается в виде:

$$r_{11} = 2\zeta^{2/3} (1 - e^2)^{-1/2} R_{ef} \quad (54)$$

Таким образом, для учета анизотропии фазона, его эллипсоидальной формы, достаточно в расчетах сферически-симметричного фазона [2,3] учесть:

- 1) эксцентриситет, т.е. ввести эффективные величины  $q_{ef}$   $R_{ef}$  и  $\zeta_{ef}$  согласно (32), (33), (49), (52), (53);
- 2) асимметрию локализации электронного облака: его размеры  $r_{11}$  (54);  $r_1$  (19) и смещение  $\Delta z = R_{11} - r_{11}$  относительно центра фазона.

В заключение отметим, что можно учесть также и анизотропию диэлектрической проницаемости  $\epsilon_i (\epsilon_i^{(2)}, \epsilon_i^{(1)} = \epsilon_i^{(1)} = \epsilon_i)$ . Это сводится согласно [7] к замене  $z \rightarrow z' = z \sqrt{\epsilon_i / \epsilon_i^{(2)}}$

или

$$R_{11} \rightarrow R_{11} \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\epsilon_i^{(2)}}}; \quad r_{11} \rightarrow r_{11} \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\epsilon_i^{(2)}}};$$

$$e = \sqrt{1 - \frac{R_1^2}{R_{11}^2} \frac{\epsilon_i^{(2)}}{\epsilon_i}}$$

Аналогично может быть проанализирован фазон на основе (8).

Рассмотренная асимметрия фазона вытекает также из общих квантовомеханических принципов для электрона в однородном поле. Решение подобной задачи в параболических координатах прямо приводит к асимметричной волновой функции [9].

Асимметричный потенциал и асимметричная волновая функция играют важную роль в возникновении аномального фотovoltaического эффекта [10-12]. Однако природа асимметричных потенциальных ям [12] до сих пор не исследована и не ясна. Рассмотренный асимметричный эллипсоидальный фазон представляет собой, как видно, именно такую асимметричную потенциальную яму. Поэтому в случае образования фазонов аномальный фотovoltaический эффект может быть обусловлен фазонным механизмом или давать в него вклад.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров В.С., Ролов Б.И. к флуктуационному механизму изменения показателя преломления в сегнетоэлектриках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, к 6, с. 56-65.
2. Быстров В.С., Ролов Б.И. Состояния электронов в сегнетоэлектрике в окрестности точки фазового перехода первого рода при больших флуктуациях поляризации. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1979, с. 116-139.
3. Быстров В.С. Анализ функционала самосогласованных флуктуонных состояний электронов в сегнетоэлектрике в приведенном безразмерном виде. - В кн.: Физика фазовых переходов. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1980, с. 59-66.
4. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. - М.: Наука, 1976. - 408 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. - М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959. - 532 с.
6. Пановский В., Филипс М. Классическая электродинамика. - М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. - 432 с.
7. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. - Рига: Зинатне, 1971. - 227 с.

8. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. - М.: Мир, 1974, т. I. - 341 с.
9. Ландау Л. Д. Квантовая механика. - М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. - 702 с.
10. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. - М.: Наука, 1979. - 262 с.
11. Фридкин В. М., Попов Б. Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках. - УФН, 1978, т. 126, с. 657-671.
12. Белиничер В. И., Стурман Б. И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии. - УФН, 1980, т. 130, в. 3, с. 415-458.

ФЛУКТУОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Флуктуонные состояния электронов (флуктуоны и фазоны) в сегнетоэлектрических кристаллах вблизи точки фазового перехода исследовались в работах [1-4]. Представляет интерес рассмотреть подобные состояния электронов и в сегнетоэлектрических твердых растворах (СЭТР). Аналогично работе [5], рассмотрим случай больших флуктуаций в парафазе.

В СЭТР коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят от концентрации примеси  $X$  [5]. Рассмотрим сферическую частицу СЭТР радиуса  $R$ . Термодинамический потенциал такой частицы с учетом поверхностной энергии можно записать в виде [3,6]:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + \Phi_v + \Phi_s = \\ &= \Phi_0 + \frac{4}{3}\pi R^3 \left[ \alpha^v(x) + \frac{\alpha^s(x)}{R} \right] P^2 + \frac{1}{2} \left[ \beta^v(x) + \frac{\beta^s(x)}{R} \right] P^4 + \\ &+ \frac{1}{3} \left[ \gamma^v(x) + \frac{\gamma^s(x)}{R} \right] P^6 = \Phi_0 + \frac{4}{3}\pi R^3 \left[ \alpha(x,R) P^2 + \frac{1}{2} \beta(x,R) P^4 + \frac{1}{3} \gamma(x,R) P^6 \right], \quad (1) \end{aligned}$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — коэффициенты разложения термодинамического потенциала,  $P$  — поляризация внутри частицы, индексы "v" и "s" определяют объемную и поверхностную составляющую соответственно.

Для фазовых переходов как первого, так и второго родов зависимость коэффициентов разложения  $\beta^v$  и  $\gamma^v$  от концентрации  $X$  можно представить, согласно [5], в виде линейной аппроксимации:

$$\beta^v(x) = \beta_{01}^v (1-x) + \beta_{02}^v x, \quad (2)$$

$$\gamma^v(x) = \gamma_{01}^v (1-x) + \gamma_{02}^v x, \quad (3)$$

где  $\beta_{01}^v$ ,  $\gamma_{01}^v$  и  $\beta_{02}^v$ ,  $\gamma_{02}^v$  - коэффициенты разложения для основной и примесной компонент соответственно. Аналогично следует представить и поверхностные коэффициенты разложения  $\beta^s$  и  $\gamma^s$ :

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

$$\gamma^s(x) = \gamma_{01}^s(1-x) + \gamma_{02}^s x. \quad (5)$$

Таким образом коэффициенты  $\beta(x, R)$  и  $\gamma(x, R)$  в (I) можно записать следующим образом:

$$\beta(x, R) = \left(\beta_{01}^v + \frac{\beta_{01}^s}{R}\right)(1-x) + \left(\beta_{02}^v + \frac{\beta_{02}^s}{R}\right)x, \quad (6)$$

$$\gamma(x, R) = \left(\gamma_{01}^v + \frac{\gamma_{01}^s}{R}\right)(1-x) + \left(\gamma_{02}^v + \frac{\gamma_{02}^s}{R}\right)x, \quad (7)$$

$$\beta(x, R) = \beta_{01}^v \left(1 + \frac{\beta_{01}^s/\beta_{01}^v}{R}\right)(1-x) + \beta_{02}^v \left(1 + \frac{\beta_{02}^s/\beta_{02}^v}{R}\right)x, \quad (8)$$

$$\gamma(x, R) = \gamma_{01}^v \left(1 + \frac{\gamma_{01}^s/\gamma_{01}^v}{R}\right)(1-x) + \gamma_{02}^v \left(1 + \frac{\gamma_{02}^s/\gamma_{02}^v}{R}\right)x. \quad (9)$$

В случае фазовых переходов второго рода коэффициент  $\alpha^v(x)$  с точностью до линейных членов по концентрации примеси можно представить в виде

$$\alpha^v(x) = \alpha_0'(1 + \kappa_1 x)(T - T_{01}) + \alpha_1(x), \quad (10)$$

где  $\alpha_1$  описывает изменение температуры фазового перехода основной компоненты  $T_{01}$ , а  $\kappa_1$  - зависимость постоянной Кюри-Вейсса основной компоненты  $C_w^{01} = 2T/\alpha_0'$  под влиянием концентрации примеси. Выражение (10) можно преобразовать к виду [5]:

$$\alpha^v(x) = \frac{2T}{C_w(x)} [T - T_0(x)], \quad (11)$$

где

$$C_w(x) = \frac{1-x}{C_w^{01}} + \frac{x}{C_w^{02}}, \quad (12)$$

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w^{01}(T_{01} - T_{02})x}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02})x} \quad (13)$$

Здесь  $C_w^{02}$  и  $T_{02}$  - постоянная Кюри-Вейсса и температура фазового перехода чистой второй компоненты (в предельном случае при  $x \rightarrow 1$ ). Для поверхностного коэффициента  $\alpha^s(x)$  примем линейную аппроксимацию в виде:

$$\alpha^s(x) = \alpha_{01}^s(1-x) + \alpha_{02}^s(x), \quad (14)$$

где

$$\alpha_{01}^s = \lim_{x \rightarrow 0} \alpha^s(x) \quad \text{и} \quad \alpha_{02}^s = \lim_{x \rightarrow 1} \alpha^s(x).$$

Тогда получаем для фазовых переходов второго рода

$$\alpha(x, R) = \frac{2K}{C_w(x)} [T - T_0(x)] + \frac{\alpha_{01}^s(1-x) + \alpha_{02}^s x}{R} \quad (15)$$

В случае фазовых переходов первого рода линейная аппроксимация коэффициента  $\alpha^v(x)$  дает /1/:

$$\alpha^v(x) = \alpha_0^v(x) + \frac{2K}{C_w(x)} [T - T_0(x)], \quad (16)$$

где  $\alpha_0^v(x)$  значение  $\alpha^v(x)$  в точке фазового перехода первого рода. Поверхностный коэффициент  $\alpha^s(x)$  в случае фазового перехода первого рода также представим в виде линейной аппроксимации (14), но только в этом случае его необходимо еще разбить на две компоненты:  $\alpha^{sT}$  - влияющую на температуру фазового перехода, и  $\alpha^{s0}$  - влияющую на значение  $\alpha^s(x)$  в точке фазового перехода. В результате получаем:

$$\alpha^s(x) = \alpha^{sT}(x) + \alpha^{s0}(x) = (\alpha_{01}^{sT} + \alpha_{01}^{s0})(1-x) + (\alpha_{02}^{sT} + \alpha_{02}^{s0})x. \quad (17)$$

Следовательно, для фазового перехода первого рода коэффициент  $\alpha(x, R)$  в разложении (I) имеет вид:

$$\alpha(x, R) = \alpha_0(x, R) + \alpha'(x, R, T) = \left\{ (\alpha_{01}^v + \frac{\alpha_{01}^{s0}}{R}) + [(\alpha_{01}^v - \alpha_{01}^v) + \frac{\alpha_{02}^{s0} - \alpha_{01}^{s0}}{R}] x \right\} + \left\{ \frac{2K}{C_w(x)} [T - T_0(x)] + \frac{\alpha_{01}^{sT} + (\alpha_{02}^{sT} - \alpha_{01}^{sT})x}{R} \right\}; \quad (18)$$

где  $\alpha_0(x, R)$  - значение  $\alpha(x, R)$  в точке фазового перехода,  $\alpha'(x, R, T)$  - определяет сдвиг температуры фазового перехода.

Сдвиг температуры фазового перехода определяется также радиусом  $R$  частицы. Согласно [6], новую температуру фазового перехода можно определить следующим образом

$$T(x, R) = T_0(x) - \frac{C_w(x)}{2\pi} \frac{\alpha_{01}^{ST}(1-x) + \alpha_{02}^{ST}x}{R} \quad (19)$$

В случае фазового перехода первого рода выполняются также соотношения [6]:

$$\frac{\alpha_0^s}{\alpha_0^v} = \frac{\beta^s}{\beta^v} = \frac{r^s}{r^v} = \delta < 0. \quad (20)$$

В таком случае можно записать:

$$\alpha(x, R) = \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) [\alpha_{01}^v(1-x) + \alpha_{02}^v x] + \frac{2\pi}{C_w(x)} [T - T_0(x)] + \frac{\alpha_{01}^{ST}(1-x) + \alpha_{02}^{ST}x}{R}, \quad (21)$$

$$\beta(x, R) = \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) [\beta_{01}^v(1-x) + \beta_{02}^v x], \quad (22)$$

$$r(x, R) = \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) [r_{01}^v(1-x) + r_{02}^v x]. \quad (23)$$

Представляя теперь термодинамический потенциал (I) в приведенном виде, запишем:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\beta^3(x, R)}{r^2(x, R)} \left[ T_r(x, R) P_r^2 \pm \frac{1}{2} P_r^4 + \frac{1}{3} P_r^6 \right], \quad (24)$$

где

$$P_r^2 = P^2 \left[ -\frac{T(x, R)}{\beta(x, R)} \right], \quad T_r(x, R) = \frac{\alpha(x, R) \cdot r(x, R)}{\beta^2(x, R)} \quad (25)$$

Здесь знак "+" соответствует фазовому переходу второго рода, знак "-" - фазовому переходу первого рода.

При локализации электрона у такой частицы СЭП и образовании флукуона (фазона), волновая функция электрона и поляризация внутри частицы определяются теперь из условия

минимума функционала, зависящего от концентрации примеси  $x$  :

$$J(\psi, P, x) = E_e(\psi, P, x) + \Delta\Phi(x, P) =$$

$$= \int_V \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\psi(\vec{r})|^2 - g(\alpha) P^2 |\psi(\vec{r})|^2 \right] d\vec{r} + \frac{4}{3} \pi R^3 \left[ \alpha(\alpha, R) P^2 + \frac{1}{2} \beta(\alpha, R) P^4 + \frac{1}{3} \gamma(\alpha, R) P^6 \right] \quad (26)$$

Здесь введена также линейная зависимость от концентрации примеси  $x$  и в константу взаимодействия:

$$g(x) = g_{01}(1-x) + g_{02}x = g_{01} + (g_{02} - g_{01})x; \quad g_{01} = g_{01} R, \quad g_{02} = g_{02} R \quad (27)$$

где  $g_{01}$  - константа взаимодействия для чистой основной компоненты (при  $x \rightarrow 0$ ) и  $g_{02}$  - константа взаимодействия чистой примесной компоненты (при  $x \rightarrow 1$ ). Полученный функционал (26) с обобщенными коэффициентами, зависящими от концентрации примеси  $x$ , идентичен рассмотренному в работе [7] функционалу для простого сегнетоэлектрического кристалла, где он сводится к безразмерному приведенному виду и подробно анализируется. Отличие заключается лишь в том, что в перенормирующие коэффициенты входит в качестве добавочного параметра концентрация примеси  $x$  и  $V_0 \sim g_0 R P^2$ .

Таким образом, анализ основных свойств самосогласованных электронных состояний типа флуктуаций и фазовых и физических эффектов, обусловленных этими состояниями в СЭТР, может быть приведен в обобщенном виде на основе того же приведенного функционала, который рассмотрен в работе [7], для простого сегнетоэлектрика. Однако, рассмотрение и расчет конкретных материалов в настоящее время затруднено, так как отсутствуют точные экспериментальные исследования, позволяющие провести анализ поведения коэффициентов разложения термодинамического потенциала и константы взаимодействия от концентрации примеси. Для ряда материалов ( $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ , в работе [5] получены концентрационные зависимости постоянной Кюри-Вейсса (12) и температуры фазового перехода (13). Для данные могут быть использованы для оценки некоторых флуктуационных (фазовых) эффектов в СЭТР на основе анализа приведенного функционала [7].

В работе [5] рассматривается также влияние флуктуаций концентрации примеси на размытие фазового перехода в бинарных СЭТР (а также и в сегнетополюпроводниковых твердых растворах (СПТР)) и соответствующие изменения в поведении физических величин (диэлектрической проницаемости, пьезомодуля и т.п.). Не вдаваясь сейчас в подробный анализ, следует отметить, что флуктуации концентрации примеси могут также приводить к образованию флуктуонов, связанных с этими флуктуациями [8]. При этом потенциальная энергия электрона в макроскопическом приближении может быть представлена в виде:

$$V(\vec{r}) = -g(x_0)P^2 - A(P)[x(\vec{r}) - x_0];$$

$$g(x_0) = g_{01} + (g_{02} - g_{01})x_0; \quad A(P) = (g_{02} - g_{01})P^2, \quad (28)$$

где первый член с константой взаимодействия  $g(x_0)$  описывает флуктуон (фазон), связанный с флуктуацией поляризации  $P$  при средней концентрации примеси в кристалле  $x_0$ , а второй член с константой взаимодействия

$$A = A(P) = (g_{02} - g_{01})P^2, \quad g_{01} = q_{01}R, \quad g_{02} = q_{02}R, \quad (29)$$

описывает флуктуон, связанный с флуктуацией концентрации  $x(\vec{r}) - x_0$  от средней концентрации  $x_0$  при поляризации  $P$ . В простейшем случае минимальную работу, необходимую для создания распределения концентрации  $x(\vec{r})$ , в макроскопическом приближении можно определить в виде [8]:

$$R(x) = \frac{\kappa T}{\nu} \int \left\{ \psi[x(\vec{r})] - \psi(x_0) - \frac{\delta \psi(x_0)}{\delta x_0} [x(\vec{r}) - x_0] \right\} d\vec{r},$$

$$\psi(x) = x \ln x + (1-x) \ln(1-x), \quad (30)$$

где  $\nu$  - атомный объем. Тогда полный функционал системы при локализации электрона будет:

$$\mathcal{E}[\psi, P, x(\vec{r})] = E_e[\psi, P, x(\vec{r})] + \Delta\Phi[P, x(\vec{r})] + R(x). \quad (31)$$

Минимизируя функционал (31) по  $x(\vec{r})$  при заданном  $\psi$  и  $P$ , аналогично [8], получим распределение  $x(\vec{r})$  и функционал

$\mathcal{J}(\psi, P)$ , зависящий теперь только от  $\psi(\vec{r})$  и  $P$ :

$$x(\vec{r}) = \frac{b \cdot \exp\left\{\frac{\psi}{kT} [A(P) - \Delta\phi'_x]\right\} |\psi(\vec{r})|^2}{1 + b \exp\left\{\frac{\psi}{kT} [A(P) - \Delta\phi'_x]\right\} |\psi(\vec{r})|^2}, \quad b = \frac{x_0}{1-x_0};$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\psi, P) = & \int \left[ \frac{1}{2m} |\nabla\psi(\vec{r})|^2 g_{01} P |\psi(\vec{r})|^2 \right] d\vec{r} - \frac{kT}{\tau} \left\{ \ln(1-x_0) + \right. \\ & \left. + x_0 \exp\left\{\frac{\psi}{kT} [A(P) - \Delta\phi'_x]\right\} |\psi(\vec{r})|^2 \right\} d\vec{r} - \\ & - \int \Delta\phi'_x \frac{x_0 \exp\left\{\frac{\psi}{kT} \exp[A(P) - \Delta\phi'_x] |\psi(\vec{r})|^2\right\}}{1-x_0 + x_0 \exp\left\{\frac{\psi}{kT} [A(P) - \Delta\phi'_x]\right\} |\psi(\vec{r})|^2} d\vec{r} + \Delta\Phi(x, P, \psi), \quad (32) \end{aligned}$$

где  $\Delta\phi'_x$  — производная по концентрации  $x$  от изменения термодинамического потенциала  $\Delta\phi'_x = \phi(x) - \phi_0$ , в котором зависимость от  $x$  описана формулами (6-8, 15, 18). Как следует из этих формул, при такой линейной аппроксимации величина  $\Delta\phi'_x$  от  $x$  уже не будет зависеть. Однако, полученный функционал  $\mathcal{J}(\psi, P)$  (32) имеет весьма громоздкий вид и сложную зависимость от  $\psi$  и  $P$ . Поэтому дальнейший анализ в таком подходе (на основе прямого вариационного метода для  $\psi$  и  $P$ ), представляется весьма затруднительным и нецелесообразным. Более рациональным мог бы быть подход, аналогичный методу параметрического потенциала [2-4].

В заключение отметим, что взаимное влияние флуктуонов по концентрации и по поляризации должно дать ряд очень интересных своеобразных эффектов в СЭТР и СПР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров В.С., Ролов Б.Н. К флуктуационному механизму изменения показателя преломления в сегнетоэлектриках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1978, №6, с.56-63.
2. Быстров В.С., Ролов Б.Н. О применении параметрического потенциала при расчетах флуктуонов в сегнетоэлектриках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1979, № 1, с.68-71.
3. Быстров В.С., Ролов Б.Н. Состояния электронов в сегнетоэлектрике в окрестности точки фазового перехода первого рода при больших флуктуациях поляризации. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с.116-139.
4. Быстров В.С., Ролов Б.Н. Термодинамика сегнетоэлектрических материалов при локализации электронов на зародышах в окрестности точки фазового перехода. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига: РПИ, 1979, с.74-78.
5. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. - Рига: Зинатне, 1978, - 216 с.
6. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. Термодинамическая теория геометрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1977, № 2, с.61-69.
7. Быстров В.С. Анализ функционала самосогласованных флуктуонных состояний электронов в сегнетоэлектрике в приведенном безразмерном виде. - В кн.: Физика фазовых переходов. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1980, с.59-66.
8. Кривоглаз М.А. Состояния электронов вблизи точки фазового перехода и в неупорядоченных системах. - ФТТ, 1969, т. II, вып.8, с.2230-2240.

Б.Н.Ролов, В.Н.Кузовков

ЛГУ им.П.Стучки (Рига)

## КИНЕТИКА И СТАТИСТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕННЫХ СТРУКТУРАХ

В процессе переполаризации сегнетоэлектриков важную роль играет боковое движение доменных стенок. Скорость стенки  $v$  и связанный с ней ток переполаризации  $i$  зависят от напряженности поля  $E$  и температуры  $T$  [1,2].

Данная работа содержит обзор основных результатов, полученных в предположении, что боковое движение стенки следует рассматривать как кинетический фазовый переход (КФП). Эта точка зрения основывается на некоторых чертах, общих для обычных фазовых переходов (ФП), например, в сегнетоэлектриках, и для процесса переполаризации кристалла. При изменении  $E$  и  $T$  в обоих случаях происходит замена энергетически менее выгодной структуры более выгодной. Эта замена в одном случае происходит во всем объеме кристалла, в другом — путем движения доменной границы, разделяющей две структуры. Необходимой предпосылкой ФП является развитость флуктуаций структуры (поляризации), характеризуемая восприимчивостью, причем состояние системы характеризуется значением параметра упорядочения. Если принять, что движение стенки происходит за счет флуктуационного образования на ней и дальнейшего разрастания выступов, то физическое состояние структуры при переполаризации можно охарактеризовать скоростью доменной стенки. Как и параметр упорядочения в равновесном случае, скорость  $v$  определяет упорядоченность системы (в данном случае гетерогенной) в неравновесном случае. Отличие этой характеристики от обычного параметра порядка, особый математический аппарат теории, основанный на использовании кинетических уравнений физики ФП, позволяют рассматривать движение стенки как КФП.

## Флуктуационная теория фазовых переходов

Согласно флуктуационной теории ФП [3, 4] флуктуирующую структуру можно описать полем упорядочения  $\eta(\vec{r})$ . В качестве  $\eta$  в сегнетоэлектриках используется поляризация  $P(\vec{r})$ . Поле упорядочения имеет макроскопический смысл: его Фурье-разложение не содержит коротковолновых гармоник с

$$q = |\vec{q}| > q_0 = \frac{\pi}{\ell} \quad (\text{объем } \ell^3 \text{ макроскопичен})$$

$$\eta = \sum_{q < q_0} \eta_{\vec{q}} \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (1)$$

Полю  $\eta$  отвечает термодинамический потенциал гетерогенного состояния ("гамильтониан" флуктуаций)

$$H = \int \left\{ \frac{1}{2} \delta_0 (\nabla \eta)^2 + \Phi(\eta) \right\} d^3 r, \quad (2)$$

представляемый интегростепенным рядом по степеням  $\eta$  (полином  $\Phi$  в (2)) и его производных. Термодинамические особенности системы рассчитываются с помощью статистического интеграла

$$\bar{Z} = \int \exp(-\beta H) D[\eta], \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (3)$$

Приближение молекулярного поля получается при замене континуального интеграла (по амплитудам  $\eta_{\vec{q}}$ ) подинтегральным выражением, отвечающим минимуму (2):

$$\frac{\delta H}{\delta \eta} = \Phi'(\eta) - \delta_0 \Delta \eta = 0, \quad \Phi'(\eta) = \frac{\partial \Phi(\eta)}{\partial \eta}. \quad (4)$$

Методом молекулярного поля нельзя рассчитать критические индексы в (3). Уравнение (4) без ограничения условием (1) применяется для расчета неподвижных доменных стенок и позволяет связать параметр  $\delta_0$ , характеризующий корреляционную энергию в (2), с толщиной  $h$  и плотностью поверхностной энергии  $\sigma$  стенки [5].

Простейшее кинетическое уравнение феноменологической теории ФП имеет вид [3,4]

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\lambda \frac{\delta H}{\delta \eta} \quad (5)$$

В равновесии уравнение (5) переходит в (4).

#### Движение доменной стенки

Рассмотрим сегнетоэлектрическую  $180^\circ$  доменную стенку в системе, испытывающей ФП второго рода. Тогда

$$\varphi = \frac{1}{2} a (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} b P^4 - P E \quad (6)$$

При  $T < T_0$  потенциал (6) описывает систему, способную находиться в состояниях  $P_1$  или  $P_2$  (корни уравнения  $\Phi'(P) = 0$  при условии  $\Phi''(P_1) > 0$ ,  $\Phi''(P_2) > 0$ ). Плоская доменная стенка, движущаяся в направлении оси  $x$ , является решением одномерной задачи и удовлетворяет асимптотике

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} P = P_1, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} P = P_2, \quad \lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

при  $E \neq 0$  уравнение (4) с условиями (7) не имеет решения; исходим из уравнения (5):

$$\frac{1}{\lambda} \frac{\partial P}{\partial t} = \delta_0 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - [a(T - T_0)P + bP^3 - E] \quad (8)$$

Уравнение (8) обладает решением вида  $P = P(\rho)$ , где  $\rho = x - vt$ , описывающим доменную стенку, перемещающуюся со скоростью  $v$  [6,7]. Производя замену

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -v \frac{dP}{d\rho}, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \frac{d^2 P}{d\rho^2},$$

перейдем к безразмерным переменным:

$$\rho = \delta_0^{1/2} b^{-1/6} E_m^{-1/3} \gamma, \quad P = b^{-1/3} E_m^{1/3} \delta, \quad E = E_m \epsilon, \quad (9)$$

$$v = \lambda \delta_0^{1/2} b^{1/6} E_m^{1/3} u,$$

где

$$E_m = 2b^{-1/2} \left( \frac{\alpha(T_0 - T)}{3} \right)^{3/2}$$

есть максимальное поле, выше которого возможно лишь монодоменное состояние сегнетоэлектрика. В переменных  $v$ ,  $s$ ,  $e$  и  $u$  уравнение (8) приобретает вид

$$\frac{d^2 s}{dv^2} + u \frac{ds}{dv} = \varphi'(s) = -3 \cdot 2^{-2/3} s + s^3 - e \quad (10)$$

с граничными условиями

$$\lim_{v \rightarrow -\infty} s = s_1, \quad \lim_{v \rightarrow +\infty} s = s_2, \quad \lim_{|v| \rightarrow \infty} \frac{ds}{dv} = 0, \quad (11)$$

где  $s_1$  и  $s_2$  - корни уравнения  $\varphi'(s) = 0$ .

Безразмерная скорость стенки  $u$  является функцией только параметра  $e = E/E_m$ . Тем самым еще до решения (10) можно установить закон подобия для скорости

$$u = \text{const} \cdot E_m^{1/3} u(E/E_m). \quad (12)$$

Вариационный метод расчета скорости стенки

Умножая (10) на  $\frac{ds}{dv}$  и интегрируя с учетом (11), получаем соотношение

$$u \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{ds}{dv} \right)^2 dv = \varphi(s_2) - \varphi(s_1) = \Delta\varphi, \quad (13)$$

показывающее, что скорость  $u$  определяется "движущей силой" процесса переполяризации - разностью плотностей термодинамических потенциалов структур, разделяемых стенкой.

Уравнение (10) в отличие от (4) не решается точно. Для вычисления  $u$  в [6,7] использовался вариационный метод локального потенциала [8]. Уравнение (10) можно получить из условия экстремальности интеграла

$$J = \int L dv,$$

где

$$L = \frac{1}{2} \left( \frac{ds}{dv} \right)^2 - \varphi'(s)v \frac{ds}{dv} + us^0 \frac{ds}{dv}. \quad (14)$$

В (14) варьирование ведется по  $s$ , функция  $s^0$  считается заданной

$$\frac{d^2 s}{dv^2} + u \frac{ds^0}{dv} = \varphi'(s). \quad (15)$$

После нахождения экстремума накладывается дополнительное условие  $s^0 = s$ .

Используем однопараметрические пробные функции вида  $s = s(\mu)$ , где  $\mu = V/\omega$ ,  $\omega$  — вариационный параметр. Вычисление  $\frac{\delta J}{\delta \omega} = 0$  дает уравнение

$$\frac{A}{\omega^2} - 2 \frac{u}{\omega} B - C = 0, \quad (16)$$

где

$$A = \frac{1}{2} \int_{s_1}^{s_2} \frac{ds}{\mu'(s)}, \quad B = \frac{1}{2} \int_{s_1}^{s_2} \frac{M(s)}{\mu'(s)} ds, \quad C = - \int_{s_1}^{s_2} \varphi'(s) M(s) ds. \quad (17)$$

Подстановка  $s(\mu)$  в (13) дает

$$2 \frac{u}{\omega} A = \Delta \varphi, \quad (18)$$

откуда следует

$$u = \frac{\Delta \varphi}{2(AC + B\Delta \varphi)^{1/2}}. \quad (19)$$

Точность вычисления  $u$  зависит от выбора пробных функций. Пробные функции должны удовлетворять условиям (II) и качественно правильно описывать изменение  $z$  в доменной стенке. Желательно, чтобы вычисление интегралов (17) не создавало дополнительных трудностей. Этим требованиям удовлетворяют, к примеру, пробные функции

$$s = \begin{cases} s_1, & \mu \leq 0 \\ s_1 + (s_2 - s_1)\mu, & 0 < \mu < 1 \\ s_2, & \mu \geq 1 \end{cases} \quad (20)$$

$$s = s_1 + (s_2 - s_1)(1 + \exp 2(-\mu))^{-1}. \quad (21)$$

## Анализ результатов

На результаты измерения скорости доменной стенки сильно влияют методика измерения, сложность доменных конфигураций и большие значения скорости стенок уже при обычных полях. Более надежна информация о токе переполаризации  $i$  и времени переполаризации  $t_0$ . Предполагая, что  $v \sim i \sim t_0^{-1}$ , проанализируем экспериментальные данные.

Поскольку  $E_{12} \sim (T_0 - T)^{3/2}$ , соотношение (12) утверждает, что "скорость"  $v^* = v(T_0 - T)^{-1/2}$  должна являться универсальной функцией "поля"  $e^* = E(T_0 - T)^{-3/2}$ . На рис. I пред-

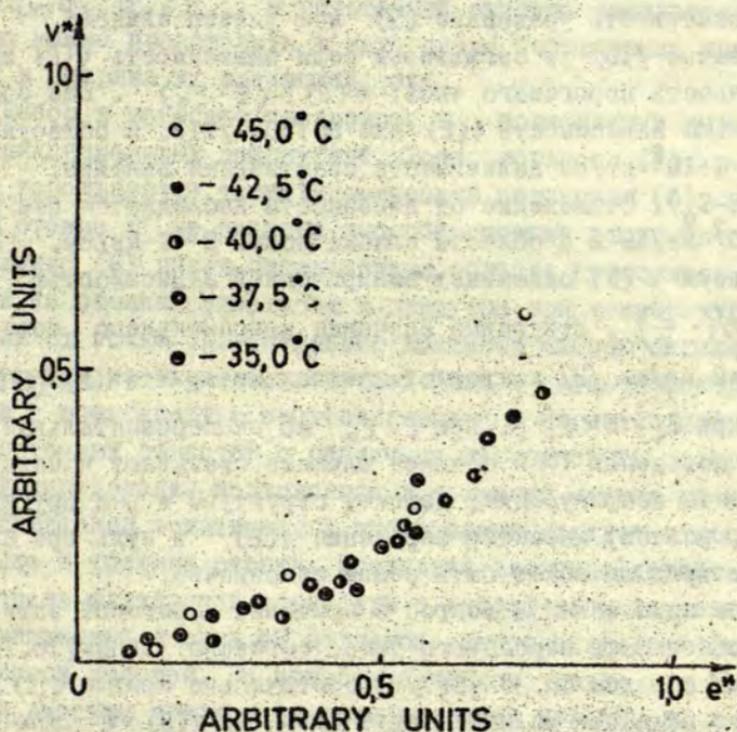


Рис. Проверка выполнения закона Исидория для триглицинсульфата. Экспериментальные точки взяты из работы [9].

ставлен результат проверки закона подобия (12) для сегнетоэлектрика триглицинсульфат. Использовались экспериментальные данные о  $t_0$ , полученные в достаточно широком диапазоне температур и полей (до 60 кв/см) [9].

Согласно [9], кривые  $v(E)$  имеют два линейных участка, отвечающих разным подвижностям стенки. Излом на кривых связывался с упругими эффектами, возникающими при скоростях  $v$ , близких к скорости звука. Теоретическая кривая, рассчитанная с помощью пр-ной функции (20) [6,7], также отвечает отмеченным закономерностям. Линейность  $v(E)$  при  $E \ll 1$  определяется линейностью  $\Delta\varphi \sim E$  в (19).

Изложенный подход, таким образом, дает непротиворечивое описание кинетики доменных стенок в триглицинсульфате.

Существует, однако, ряд результатов, которые не позволяют рассматривать уравнение (5) как универсальное.

Согласно [10] в сегнетовой соли зависимость  $v(E)$  имеет особенность порогового типа:  $v(E) \sim (E - E_0)$ . Еще более показательна зависимость  $i(E)$  для  $BaTiO_3$  [11]. В области полей  $E \sim 1 + 10^2$  кв/см зависимость практически линейна:

$i(E) \sim (E - E_0)$ . Отклонение от линейности наблюдается при полях  $E > 10^2$  кв/см и в области слабых полей  $E \sim 1$  кв/см. В этой области  $i(E)$  описывает эмпирической зависимостью

$i(E) \sim \exp(-\frac{E'}{E})$ . Ненулевые значения коэрцитивного поля  $E_c = 0,5 + 2$  кв/см [2] позволяют предположить, что  $i(E) \sim (E - E_c)^{\gamma}$

с  $\gamma > 1$  при  $E_c < E < E_0$ . При  $E < E_0$  на экспериментальные данные о поведении  $i(E)$  большое влияние оказывают начальная доменная конфигурация, дефекты структуры и ряд других факторов, поэтому характер обращения  $i(E)$  в нуль при слабых полях вряд ли может быть решен однозначно.

Более принципиален вопрос о причинах пороговой зависимости. Особенность порогового типа, согласно данным [10, 11], не связана с родом ФП. В [6, 7] теоретические кривые  $v(E)$  для ФП первого рода при малых  $E$  ведут себя как  $v(E) \sim E$ . Ключ к решению этого вопроса содержится в информации о толщинах доменной стенки  $h$ . Теоретические методы, основанные на (4) и (5), рассматривают стенку в кристалле как непрерывную среду.

Такой подход законен лишь при  $h$  много больше постоянной решетки, и заведомо некорректен для тонких  $180^\circ$  стенок. Для  $\text{BaTiO}_3$   $h \sim 10^{-7}$  см и условие  $q < q_0$  в (I), отбрасываемое в (4) и (5), должно учитываться.

### Флуктуационная теория тонких доменных стенок

Использование в (I) ограничения на  $\vec{q}$  эквивалентно переходу к решеточным моделям физики ФП, поскольку сумму по  $\vec{q}$  можно рассматривать как сумму в некоторой эффективной зоне Бриллюэна. Ограничение на  $\vec{q}$  проще всего достичь, разбивая объем системы на кубические ячейки с линейным размером  $\ell$  и вводя параметры порядка  $\eta_j$  в ячейках с координатами  $\vec{j} = (x, y, z)$ . Для такой ячейочной (решеточной) системы  $-q_0 \leq q_x, q_y, q_z \leq q_0$ . В решеточной системе гамильтониан  $H$  всегда можно представить в виде суммы собственных энергий ячеек и энергии их взаимодействия.

Выбор в качестве параметров  $\eta_j$  поляризации вызывает ряд принципиальных возражений. Хотя, согласно (8), в уравнении используется термодинамический потенциал (6), скорость стенки  $v$  не связана с особенностями этого потенциала. Разложение (6) имеет ограниченную область применимости, доменные же стенки существуют и движутся при температурах, далеких от точки ФП. Появление доменных стенок связано не с переходом из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, а с возможностью сосуществования в сегнетоэлектрическом состоянии областей с различным направлением поляризации.

Распределение поляризации в доменной стенке не является наблюдаемой величиной. К наблюдаемым следует отнести скорость и толщину стенки. Последняя величина характеризует развитость флуктуаций структуры в направлении движения. Флуктуационная теория ФП является макроскопической феноменологической теорией. На макроскопическом уровне нет принципиальной разницы между движением доменной границы и, к примеру, движением межфазной границы при плавлении и кристаллизации. В обоих случаях объектом исследования является поверхность, разделяющая две структуры. Движение этой поверхности обладает некоторыми общими свойствами. Это обстоятельство отмечалось, в частности, в [12].

На макроскопических масштабах, превосходящих толщину стенки  $h$ , структуру стенки можно не учитывать. Ее можно описывать моделью математической поверхности, полагая толщину границы между двумя структурами, равной нулю. На тех же масштабах термодинамический потенциал системы можно определить общим выражением

$$H = \int [\psi_0 + \Delta\psi \eta(\vec{r})] d^3r + \sigma \Omega(\eta), \quad (22)$$

где  $\psi_0$  и  $\psi_1$  — плотности термодинамического потенциала двух структур, разделенных стенкой,  $\Delta\psi = \psi_1 - \psi_0$ ,  $\sigma$  — плотность поверхностной энергии. Параметр  $\eta(\vec{r}) = 1$ , если точка  $\vec{r}$  попадает в объем, занятый энергетически выгодной структурой, и  $\eta(\vec{r}) = 0$  в другом случае.  $\Omega(\eta)$  — площадь поверхности стенки, являющаяся функционалом  $\eta$ .

Известно [3,4], что для ФП термодинамические особенности системы определяются длинноволновыми флуктуациями поля упорядочения, носящими макроскопический характер. Если считать поле упорядочения в (22)  $\eta(\vec{r})$ , то выражение (22) справедливо для  $q \rightarrow 0$ . Для  $q \sim q_0$  (22) может давать погрешности, однако согласно общим результатам теории ФП [3], эти погрешности не могут существенно сказаться на результатах.

Это обстоятельство позволяет использовать (22) для любых флуктуаций поля упорядочения. В пользу излагаемого подхода свидетельствует результат (19), подтверждающий важную роль в теории доменных стенок величины  $\Delta\psi \sim \Delta\varphi$ . Изложенная выше процедура перехода к решеточной системе сводится к определению возможных значений переменных  $\eta_j = 0, 1$  и записи (22) в форме, обычной для решеточных моделей:

$$\beta H = -\alpha \sum_j \eta_j + \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} \omega(\eta_i, \eta_j) + Q(\eta). \quad (23)$$

В (23)  $Q(\eta)$  обращается в бесконечность для конфигураций системы, не отвечающих доменной структуре, величины  $\alpha_{ij}$  равны единице для ближайших ячеек и нулю в других случаях

$$\omega(\eta_i, \eta_j) = \begin{cases} 1, & \eta_i \neq \eta_j, \\ 0, & \eta_i = \eta_j, \end{cases} \quad (24)$$

$$\alpha = -\beta \Delta \psi \ell^3, \quad \varkappa = \beta \delta \ell^2. \quad (25)$$

Для  $180^\circ$  стенки

$$\Delta \psi = -2 P_s E + O(E^3), \quad (26)$$

где  $P_s$  - спонтанная поляризация, поэтому

$$\alpha \approx 2 \beta \ell^3 P_s E. \quad (27)$$

Нелинейность  $\Delta \psi$  по  $E$  сказывается при больших  $E$  и малых  $P_s$ .

В модели (23) соседние ячейки с различной структурой разделены математической стенкой с энергией  $\delta \ell^2$ . Отсюда не следует, что толщина  $h$  доменной стенки тоже равна нулю. Для системы с гамильтонианом (23) поверхность стенки не является идеально гладкой, а состоит из выступов и впадин, в общем хаотически меняющих форму поверхности стенки. Поэтому кроме среднего положения стенки можно еще ввести характеристику флуктуационного движения - дисперсию положения стенки, связывая ее с  $h$ .

Изложенные выше общие принципы описания границ раздела структур в гетерогенных системах сформулированы впервые в [13, 14]. Для решеточных систем существует возможность получения кинетических уравнений, выходящих за рамки приближения молекулярного поля [15]. В [13, 15] получены общие уравнения кинетической теории ФП, дающие как и (3) в статистике столь же полное описание кинетики. Эти уравнения решались в кластерном приближении. Они изоморфны, как и ожидалось, уравнениям теории кристаллизации [16].

### Пороговое поле

Не останавливаясь подробно на выводе основных уравнений и на методе их решения [13, 15], приведем основные результаты, полученные при учете макроскопичности параметров упорядочения системы. Скорость бокового движения неаналитична:

$$v \sim \begin{cases} 0, & 0 \leq \alpha < \alpha_0, \\ (\alpha - \alpha_0), & \alpha \geq \alpha_0, \quad \alpha_0 = \alpha_0(\varepsilon). \end{cases} \quad (28)$$

Для значений  $\varepsilon < \varepsilon_0 \approx 0,60$ ,  $\alpha_0 = 0$  и  $h \gg \ell$  (толстые стенки). Тонкие стенки ( $h \sim \ell$ ) имеют  $\varepsilon > \varepsilon_0$  и  $\alpha_0 > 0$ . Постановка данных о  $\phi$ ,  $P_3$  и  $h$  для  $\text{BaTiO}_3$  [13] дает самосогласованные результаты. Зависимость с  $\alpha_0 = 0$  можно было ожидать из общих соображений, поскольку для толстых стенок становится справедливым континуальное приближение (5). Поскольку  $\alpha \sim \varepsilon$ , из полученных результатов следует, что  $v \sim (\varepsilon - \varepsilon_0(\varepsilon))$ .

Для тонких стенок состояние диссипативной структуры разбивается значениями "параметра дальнего порядка"  $v$  на две "фазы": неподвижную с  $v = 0$  ( $\alpha < \alpha_0$ ) и подвижную с  $v \neq 0$  ( $\alpha > \alpha_0$ ). В точке  $\alpha = \alpha_0$  происходит кинетический ФП. Использование терминологии теории ФП не случайно. Неподвижная "фаза" исследована в [14]. Устойчивость ее может быть охарактеризована величиной  $r_0$  - радиусом корреляции флуктуаций поверхности стенки. Радиус корреляции конечен при  $\alpha < \alpha_0$ . Этот результат означает, что флуктуационно возникающие в процессе термического движения выступы на стенке не могут беспредельно разрастаться по ней (тангенциальный рост). При  $\alpha \rightarrow \alpha_0$ , однако,

$$r_0 \sim (\alpha_0 - \alpha)^{-1/2}. \quad (29)$$

Для значений  $\alpha \geq \alpha_0$  разрастание выступов не ограничено по величине ( $r_0 = \infty$ ), выступы тангенциально разрастаются, заполняя всю стенку. Стенка движется путем флуктуационного образования и развития выступов. По аналогии с термодинамическими ФП можно ввести "восприимчивость" системы

$$\chi = \frac{\partial X_0}{\partial \alpha} \sim r_0^2, \quad \text{где } X_0 - \text{положение стенки.}$$

Таким образом, необходимой предпосылкой кинетического ФП является поверхностный ФП, происходящий при  $\alpha = \alpha_0$ . Движение стенки предполагает достижение критической интенсивности флуктуаций структуры. Для толстых доменных стенок область существования неподвижной "фазы" вырождается в точку.

Отклонение от линейности, наблюдаемое в эксперименте в полях  $E \sim E_0$ , не описывается формулой (28). Этот недостаток теории вполне объясним. Соотношения (28) и (29) получены при использовании кластерного метода и приближения молекулярного поля. Эти методы в теории ФП не позволяют точно рассчитывать критические индексы системы, а также температуру ФП, давая лишь асимптотику кривых для больших значений соответствующих параметров. Вопрос о типе особенности, т.е. характере обращения  $V(E)$  в нуль для доменных стенок, остается поэтому открытым.

### Выводы

1. Изменение гетерогенного состояния сегнетоэлектрика можно рассматривать как КФП. Важнейшей характеристикой ФП, отражающей особенности гетерогенной системы, является скорость бокового движения доменной стенки.

2. В зависимости от плотности поверхностной энергии на границе раздела двух структур скорость стенки может иметь (тонкие стенки) или не иметь (толстые стенки) особенность порогового типа  $V \sim (E - E_0)$ .

3. Для тонких доменных стенок описание структуры стенки как непрерывной среды становится незаконным. Необходимо учитывать макроскопичность поля упорядочения системы.

4. Движение стенки возможно лишь тогда, когда интенсивность флуктуаций поверхности стенки достигает определенной критической величины и стенка испытывает поверхностный ФП. При этом в плоскости стенки устанавливаются дальнедействующие корреляции в расположении выступов.

5. Для толстых стенок установлен закон подобия в зависимости скорости стенки от внешнего поля и температуры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений.- М.; Мир, 1970.-352 с.
2. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы.- М.; Мир, 1965.-555 с.
3. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.- М.; Наука, 1975.-255 с.

4. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Метод ренорм-группы в теории фазовых переходов. - УФН, 1977, т.121, вып.1, с.55-96.
5. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Л.; Наука, 1971. - 475 с.
6. Кузовков В.Н., Юркевич В.Э. Боковое движение сегнетоэлектрических доменных стенок. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1976, № 3, с.54-57.
7. Rolov P.N., Kuzovkov V.N., Yurkevich V.E. On the calculation of domain wall motion perovskite-type ferroelectric crystals. - Acta Phys. Polon., 1977, vol. A 52, No. 3, p. 383-387.
8. Шехтер Р.С. Вариационный метод в инженерных расчетах. - М.; Мир, 1971. - 291 с.
9. Binggeli B., Fatuzzo E. Supersonic domain wall motion in triglycine sulfate. - J. Appl. Phys., 1965, vol. 36, No. 4, p. 1431-1435.
10. Mitsui T., Furuchi J. Kinetic properties of the domains in rochelle salt. - Phys. Rev., 1954, vol. 95, No. 2, p. 558.
11. Merz W.J. Domain formation and domain motions in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> single crystals. - Phys. Rev., 1954, vol. 95, No. 3, p. 690-698.
12. Jaśkiewicz A. The growth of a nucleus formed on a domain wall of a ferroelectric crystal. - Matematyka fizyka astronomia XXV. Domain Structure of Ferroelectrics. Acta University Wratislaviensis, 1977, No. 341, p. 91-98.
13. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Кинетика гетерогенных состояний в сегнетоэлектриках. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 5, с.31-40.
14. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Статистика гетерогенных состояний в сегнетоэлектриках. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1980, № 1, с.9-14.
15. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Кинетические уравнения в теории фазовых переходов. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 6, с.22-41.
16. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Черепанова Т.А. Кинетические уравнения в теории кристаллизации. - Известия АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 5, с.43-50.

В.Н.Кузовков  
ЛГУ им.П.Стучки (Рига)

ВАРИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ  
ПЕРЕХОДОВ

Для задач, не решаемых аналитически, вариационные методы обычно являются удобной альтернативой прямого решения уравнений численными методами. Вариационная формулировка использует функционал, условие экстремума которого дает уравнения теории и основание для приближенного определения искомых функций. Выяснение роли какого-либо параметра при прямом решении уравнений связано с большим объемом вычислений (вариационные же методы дают аналитическую аппроксимацию, явно зависящую от исследуемого параметра).

В теории фазовых переходов (ФП), что характерно и для других проблем многих тел, уравнения теории не решаются точно. Поскольку прямое решение уравнений методом расщепления и вариационные методы используют в общем одинаковые приближения, оба подхода дают сопоставимые результаты. В методе расщепления многочастичные функции распределения (ФР) выражаются через ФР меньшего порядка: методы Цернике [1], Мамадо-Такано [2] (см. также [3,4]). Вариационные методы исходят из условия максимума информационной энтропии

$$S = - \langle \ln P \rangle = - \sum_{\vec{\sigma}} P(\vec{\sigma}) \ln P(\vec{\sigma}) \quad (1)$$

при дополнительных условиях

$$\langle H \rangle = \sum_{\vec{\sigma}} P(\vec{\sigma}) H(\vec{\sigma}) = \text{const}, \quad \langle 1 \rangle = 1.$$

Здесь  $P(\vec{\sigma})$  - вероятность состояния системы, символически обозначенного  $\vec{\sigma}$  [3,4], с энергией  $H(\vec{\sigma})$ . Эта задача эквивалентна нахождению минимума функционала свободной энергии  $F$

$$\beta F = -S + \beta \langle H \rangle, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (2)$$

Вариационные методы (см./5/) дают обоснование эвристическим приближениям (метод молекулярного поля и приближение Бете [6]) и позволяют достичь результатов значительно более точных, чем методы расщепления, где путь систематического улучшения результатов не ясен. Однако, для исследования кинетики ФП применимы только методы расщепления [3,4].

Вариационный подход (в приближении молекулярного поля) позволяет выразить  $F$  через параметры дальнего порядка системы и дать статистическое обоснование феноменологической теории ФП Ландау. Равновесные значения параметров находятся из условия минимума  $F$ . Кинетическая теория ФП кроме равновесных значений параметров порядка рассматривает параметры, связанные с неравновесностью процесса: времена релаксации [3,4], скорость движения [7,8]. Представляется весьма перспективным поиск такого вариационного метода, в котором все перечисленные параметры находились бы из условия экстремума некоторого функционала. Иными словами, попытаемся распространить методы, применяемые ранее только в статистической теории ФП на неравновесные процессы.

#### Локальный потенциал

Для неравновесных процессов производство энтропии  $E = \frac{\partial S}{\partial t}$  играет столь же важную роль, как и энтропия в равновесных [9,10]. В кинетической теории ФП справедливо основное кинетическое уравнение [3,4]

$$\frac{\partial P(\vec{\sigma})}{\partial t} = \sum_{\vec{\sigma}'} (A(\vec{\sigma}|\vec{\sigma}') P(\vec{\sigma}') - A(\vec{\sigma}'|\vec{\sigma}) P(\vec{\sigma})), \quad (3)$$

где  $A(\vec{\sigma}|\vec{\sigma}')$  - вероятности перехода. Вычисляя  $E$  с помощью (1) и (3) и учитывая, что  $\sum_{\vec{\sigma}} \frac{\partial P(\vec{\sigma})}{\partial t} = 0$ , находим

$$E = \sum_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} A(\vec{\sigma}|\vec{\sigma}') P(\vec{\sigma}') \ln \frac{P(\vec{\sigma}')}{P(\vec{\sigma})}. \quad (4)$$

Для системы, описываемой уравнением (3), не применим принцип минимального возникновения энтропии [9, 10] для нахождения стационарного ( $\frac{\partial P(\vec{\sigma})}{\partial t} = 0$ ), в данном случае равновесного, состояния. Не существует функции, имеющей экстремум в стационарном состоянии. В частности, варьирование (4) не дает (3) при условии  $\frac{\partial P(\vec{\sigma})}{\partial t} = 0$ . Глансдорф и Пригожин [11] (см. также [10]) предложили обобщенный принцип, основанный на понятии локального потенциала. Следуя [10, 11], рассмотрим вместо (4) обобщенное производство энтропии (локальный потенциал)

$$E^* = \sum_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} A(\vec{\sigma} | \vec{\sigma}') P^o(\vec{\sigma}') \ln \frac{P(\vec{\sigma}')}{P(\vec{\sigma})} \quad (5)$$

со свойством

$$P(\vec{\sigma}) \frac{\delta E^*}{\delta P(\vec{\sigma})} = - \sum_{\vec{\sigma}'} (A(\vec{\sigma}' | \vec{\sigma}) P^o(\vec{\sigma}') - A(\vec{\sigma} | \vec{\sigma}') P^o(\vec{\sigma})). \quad (6)$$

При варьировании функции с индексом нуль фиксировались [10, 11]. При дополнительном условии  $P^o(\vec{\sigma}) = P(\vec{\sigma})$  выражение (6) обращается в нуль для стационарного состояния, а (5) совпадает с (4). Для нестационарных процессов есть возможность обобщения вариационной формулировки [10]. Можно показать, что функционал

$$\Phi = \int_0^{\infty} w dt, \quad w = E^* + \sum_{\vec{\sigma}} \ln P(\vec{\sigma}) \cdot \frac{\partial P^o(\vec{\sigma})}{\partial t} \quad (7)$$

экстремален, если удовлетворяется уравнение (3). Как и ранее, функции с индексом нуль варьированию не подвергаются. Получаемые уравнения решаются с дополнительным условием  $P^o(\vec{\sigma}) = P(\vec{\sigma})$ .

### Модель Изинга

Для иллюстрации рассмотрим модель Изинга с гамильтонианом

$$\beta H(\vec{\sigma}) = - \frac{1}{2} \theta \sum_{i,k} a_{ik} \sigma_i \sigma_k - h \sum_i \sigma_i,$$

где спиновые переменные узлов решетки  $\sigma_i = \pm 1$ , а величины  $a_{ik}$  отличны от нуля и равны единице лишь для ближайших соседей. Вектор состояния  $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ , где  $N$  - число узлов решетки. Кинетическое уравнение (3) использует вероятность перехода [3, 4]

$$A(\vec{\sigma}/\vec{\sigma}') = \sum_i f_i(\sigma_i) \prod_{j \neq i} \delta_{\sigma_j \sigma'_j}, \quad (8)$$

где  $\delta_{\sigma_i \sigma'_i}$  - символ Кронекера, а связь с  $H(\vec{\sigma})$  вводится определением

$$f_i(\sigma_i) = \exp(-\beta H(\vec{\sigma})) \left[ \sum_{\sigma'_i} \exp(-\beta H(\vec{\sigma}'_i)) \right]^{-1},$$

$$\vec{\sigma}'_i = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma_N). \quad (9)$$

Для удобства в (8) опущен масштабный множитель  $\tau^{-1}$ , имеющий размерность, обратную времени, так что в дальнейшем используется "безразмерное" время  $t' = t/\tau$ . Для модели Изинга

$$f_i(\sigma_i) = \frac{1}{2}(1 + \sigma_i \tanh \Omega_i),$$

$$\Omega_i = \theta \sum_k a_{ik} \sigma_k + h. \quad (10)$$

Используя (8), перепишем  $E^*$  в (5):

$$E^* = \sum_i \sum_{\sigma_i} f_i(\sigma_i) \ln \frac{P(\vec{\sigma}'_i)}{P(\vec{\sigma})}(\vec{\sigma}_i). \quad (11)$$

Обозначим  $R = \ln \frac{P(\vec{\sigma}'_i)}{P(\vec{\sigma})}$  при условии  $\sigma'_i = -1$   $\sigma_i = +1$ .

Тогда

$$E^* = \frac{1}{2} \sum_i \langle R(\tanh \Omega_i - \sigma_i) \rangle, \quad (12)$$

где символом  $\langle \dots \rangle$  обозначается среднее вычисляемое с помощью функции  $P(\vec{\sigma})$ . В дальнейшем ограничимся исследованием пространственно-однородного состояния.

## Приближения

Простейшее приближение основано на аппроксимации [5]

$$\ln P(\vec{\sigma}) = \sum_i \ln P_i(\sigma_i), \quad (13)$$

где введена одночастичная ФР

$$P_i(\sigma_i) = \frac{1}{2} (1 + \sigma \cdot \sigma_i), \quad \sigma = \langle \sigma_i \rangle.$$

В этом приближении  $R = \ln \frac{1-\sigma}{1+\sigma}$  не зависит от спиновых переменных. Для вычисления  $W$  в (7) удобно использовать свойства переменных  $\sigma_i$  ( $\sigma_i^2 = 1$ ) :

$$\ln P_i(\sigma_i) = \frac{1}{2} \ln \frac{1-\sigma^2}{4} - \frac{1}{2} R \cdot \sigma_i.$$

Находим

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \sum_i R (\langle \text{th } \Omega_i \rangle^\sigma - \langle \sigma_i \rangle^\sigma - \langle \sigma_i \frac{\partial}{\partial t} \rangle^\sigma) = \\ &= \frac{1}{2} R \sum_i (\langle \text{th } \Omega_i \rangle^\sigma - \sigma^\sigma - \frac{\partial \sigma^\sigma}{\partial t}). \end{aligned} \quad (14)$$

Условие экстремума  $\frac{\partial W}{\partial \sigma} \Big|_{\sigma=\sigma} = 0$  совпадает с условием

$$\langle \text{th } \Omega_i \rangle - \sigma - \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0.$$

Формально это уравнение точное (см. [3, 4]), в действительности вариационный метод требует, чтобы при расчете среднего применялась аппроксимация (13) ( $z = \sum_k \alpha_{ik}$ ) :

$$\langle \text{th } \Omega_i \rangle = \sum_{n=0}^z \binom{z}{n} \left(\frac{1+\sigma}{2}\right)^n \left(\frac{1-\sigma}{2}\right)^{z-n} \text{th}(\theta(2n-z) + \Omega).$$

Полученное уравнение совпадает с уравнением Цернике [1, 2, 3, 4].

Следующее приближение, соответствующее методу Бете в вариационном подходе [5], основано на аппроксимации

$$\ln P(\vec{\sigma}) = \sum_i \ln P_i(\sigma_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \alpha_{ik} \ln \frac{P_2(\sigma_i, \sigma_k)}{P_1(\sigma_i) P_1(\sigma_k)}, \quad (15)$$

где парная ФР для ближайших соседей

$$P_2(\sigma_i, \sigma_k) = \frac{1}{4}(1 + \sigma(\sigma_i + \sigma_k) + \Gamma\sigma_i\sigma_k), \quad \Gamma = \langle \sigma_i\sigma_k \rangle.$$

В этом приближении

$$R = Q + G \sum_k \alpha_{ik} \cdot \sigma_k,$$

где

$$Q = -(z-1) \ln \frac{1-\delta}{1+\delta} + \frac{z}{2} \ln \frac{1-2\delta+\Gamma}{1+2\delta+\Gamma},$$

$$G = \frac{1}{2} \ln \frac{(1-\Gamma)^2}{(1+\Gamma)^2 - 4\delta^2}.$$

Справедливо также разложение

$$\begin{aligned} \ln P(\sigma_i, \sigma_k) &= \frac{1}{4} \ln \frac{(1-\Gamma)^2 [(1+\Gamma)^2 - 4\delta^2]}{4} + \\ &+ \frac{(\sigma_i + \sigma_k)}{4} \ln \frac{1+2\delta+\Gamma}{1-2\delta+\Gamma} + \frac{\sigma_i\sigma_k}{4} \ln \frac{(1+\Gamma)^2 - 4\delta^2}{(1-\Gamma)^2}. \end{aligned}$$

Находим

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{2} \sum_i \left[ Q \langle \text{th } \Omega_i - \sigma_i - \sigma_i \frac{\partial}{\partial t} \rangle^\circ + \right. \\ &+ G \sum_k \alpha_{ik} \langle \text{th } \Omega_i \sigma_k - \sigma_i \sigma_k - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \rangle^\circ \left. \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \left[ Q \langle \text{th } \Omega_i \rangle^\circ - \sigma_i^\circ - \frac{\partial \sigma_i^\circ}{\partial t} \right] \\ &+ G \sum_k \alpha_{ik} \left( \langle \text{th } \Omega_i \sigma_k \rangle^\circ - \Gamma^\circ - \frac{1}{2} \frac{\partial \Gamma^\circ}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Условия экстремума дают уравнения

$$\langle \text{th } \Omega_i \rangle - \sigma \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0,$$

$$\langle \text{th } \Omega_i \sigma \rangle - \Gamma - \frac{1}{2} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0.$$

(17)

В этих уравнениях узлы  $i$  и  $k$  являются ближайшими соседями. Для вычисления средних в (17) достаточно  $(z+1)$ -частичной ФР, поскольку  $\Omega_i$  зависит, согласно (10), лишь от спиновых переменных ближайших соседей. Аппроксимация, отвечающая приближению (15), есть

$$p^{(z+1)} = P_1(\sigma_i) \prod_{k=1}^z \frac{P_2(\sigma_i, \sigma_k)}{P_1(\sigma_i)}$$

Ее использование приводит к уравнениям Мамадо-Такано [2]. Таким образом, изложенная вариационная формулировка позволяет установить связь между приближениями вариационного метода [5] и результатами, полученными методом расщепления, причем эта связь распространяема и на кинетические уравнения. Следуя [5], можно получить и следующие приближения.

Метод локального потенциала не представлял бы большого интереса, если бы целиком сводился только к возможности вывода кинетических уравнений, ранее получаемых методом расщепления. Вариационная формулировка позволяет получить аналитически основные характеристики неравновесного состояния, не прибегая к численному решению уравнений типа (17).

#### Вычисление функционала

Для систем, испытывающих ФП, обычно бывает известен (качественно) характер приближения системы к равновесному состоянию. Так для модели Изинга

$$\sigma(t) \approx \sigma_0 + (\sigma' - \sigma_0)(1 - e^{-\alpha t}),$$

где  $\sigma'$  значение  $\sigma$  в момент  $t=0$ ,  $\sigma_0$  равновесное значение и  $\alpha^{-1}$  время релаксации системы. Решение такого типа можно подтвердить линеаризацией кинетических уравнений при условии  $|\sigma' - \sigma_0| \ll 1$ . При удалении от равновесного состояния релаксационный характер процесса в общем сохраняется, но эффективно время релаксации начинает зависеть от начального состояния. Выяснение зависимости  $\alpha(\sigma')$  для различных значений  $\theta$  и  $h$  требует больших численных расчетов.

Вариационная формулировка требует рассчитать с помощью (14) функционал  $\Phi$ , определяемый формулой (7). Следует различать пробные функции  $b(t)$  и

$$b^{\circ}(t) = b_0^{\circ} + (b' - b_0^{\circ})(1 - e^{-\alpha^{\circ} t}).$$

Вычисляя интеграл в (7), получим

$$\Phi = (\alpha, \alpha^{\circ}; b_0, b_0^{\circ}).$$

Условия экстремума

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right|_{\substack{\alpha^{\circ} = \alpha \\ b_0^{\circ} = b_0}} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial b_0} \right|_{\substack{\alpha^{\circ} = \alpha \\ b_0^{\circ} = b_0}} = 0$$

дают уравнения для нахождения параметров системы. Для наглядности рассмотрим случай  $h = 0$ ,  $T > T_c$ , когда  $b_0 = 0$ . Считаем  $b' \ll 1$ . Разложение  $\langle th \Omega_i \rangle$  по степеням  $b$  имеет вид

$$\langle th \Omega_i \rangle \approx q_1 b + q_3 b^3 + \dots,$$

где  $q_1 < 1$  (знак равенства при  $T = T_c$ ),  $q_3 < 0$ . Величины  $q_1$ ,  $q_3$  и т.д. зависят от  $\Theta$  и  $z$ . Для линеаризованного уравнения  $\alpha = (1 - q_1)$ . Величину  $R$  также можно разложить в ряд

$$R = \ln \frac{1-b}{1+b} \approx -2 \left( b + \frac{b^3}{3} + \dots \right).$$

Используем пробные функции  $b = b' e^{-\alpha t}$ ,  $b_0^{\circ} = b' e^{-\alpha^{\circ} t}$  и ограничимся при вычислении  $W$  членами до степени  $(b')^4$  включительно:

$$W \approx \frac{N}{2} \left[ (1 - q_1) b^{\circ} b^{\circ} - \alpha^{\circ} b^{\circ} b^{\circ} + (1 - q_1) \frac{b^{\circ 3} b^{\circ 3}}{3} - \alpha^{\circ} \frac{b^{\circ 3} b^{\circ 3}}{3} - q_3 (b^{\circ})^3 b^{\circ} \right].$$

С той же точностью

$$\Phi = \frac{N(b')^2}{2} \left[ \frac{(1 - q_1) - \alpha^{\circ}}{\alpha + \alpha^{\circ}} + \frac{(b')^2}{3} \left( \frac{(1 - q_1) - \alpha^{\circ}}{3\alpha + \alpha^{\circ}} - \frac{3q_3}{\alpha + 3\alpha^{\circ}} \right) \right].$$

Условие экстремума

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right|_{\alpha^{\circ} = \alpha} = 0 \quad \text{дает}$$

$$\alpha \approx \frac{(1 - q_1) - \frac{(b')^2}{4} q_3}{1 + \frac{(b')^2}{4}}$$

Полученный результат содержит поправки к решению линеаризованного уравнения. Поскольку коэффициенты  $q_1$  и  $q_3$  могут быть найдены в явном виде, есть возможность аналитического исследования задачи.

### Выводы

1. Сформулирован новый для кинетической и статистической теории фазовых переходов вариационный принцип, основанный на понятии локального потенциала.

2. Показано, что простейшие приближения дают уравнения, получаемые ранее методом расщепления. Указана возможность исследования следующих приближений.

3. Построен функционал неравновесного состояния, позволяющий определить как равновесные значения параметров порядка системы, так и некоторые кинетические характеристики (время релаксации) системы. Исследуемые параметры системы, в отличие от теорий равновесного состояния, описываются в функционале удвоенным числом переменных. Значения параметров находятся из условия экстремума функционала, причем половина переменных варьированию не подвергается, подчиняясь после варьирования некоторым дополнительным условиям.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zernike F., The propagation of order in co-operative phenomena. Part I. The AB case. - *Physica*, 1940, vol.7, No.7, p.656-585.
2. Mamado T., Takano F. New approximate method for Ising system. - *J.Phys.Jap.*, 1968, vol.25, No.3, p.675-686.
3. Кузовков В.Н., Ролов Б.И. Кинетические уравнения в теории фазовых переходов. - *Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук* 1977, № 6, с.22-41.
4. Ролов Б.И., Ивин Г.А., Кузовков В.Н. Статистика и кинетика фазовых переходов в твердом теле. - Рига: Зинатне, 1979. - 179 с.
5. Kikuchi R., Brush S.G. Improvement of the cluster-variation method. - *J.Chem.Phys.*, 1967, vol.47, No.1, p.195-203.

6. Bethe H. Statistical theory of superlattices. - Proc. Roy. Soc., 1935, vol. A150, p. 552-575.
7. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н., Черепанова Т.А. Кинетические уравнения в теории кристаллизации. Ч. I. Однокомпонентная система. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 5, с. 43-50.
8. Кузовков В.Н., Ролов Б.Н. Кинетика гетерогенных состояний в сегнетоэлектриках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 5, с. 31-40.
9. Эбелинг В. Образование структуры при необратимых процессах. - М.: Мир, 1979. - 279 с.
10. Шехтер Р.С. Вариационный метод в инженерных расчетах. - М.: Мир, 1971. - 291 с.
- II. Glansdorff P., Prigogine I. On a general evolution criterion in macroscopic physics. - Physica, 1964, vol. 30, No. 2, p. 351-379.

СОЛИТОНЫ В УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ.  
I. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В последнее время достигнуты значительные успехи в изучении различных нелинейных эволюционных уравнений. Наиболее известные из них и интересные с физической точки зрения — это уравнения Кордевега-де-Фриза, нелинейное уравнение Шредингера и уравнение синус-Гордона. Для каждого из них была разработана методика [1-4], позволяющая получить аналитические выражения для эволюции широкого класса начальных условий, убывающих на бесконечности. С каждым таким нелинейным уравнением можно связать спектральную задачу для некоторого линейного оператора, исследование которой приводит к решению задачи Коши для исходного нелинейного уравнения (метод обратной задачи рассеяния). Исчерпывающему описанию характеристик таких нелинейных уравнений в отечественной и зарубежной литературе посвящен целый ряд монографий и обзорных статей [5-18].

Солитонные образования (удеянные волны) и солитонные периодические решетки (кноидальные волны) впервые были обнаружены Кордевегом и де-Фризом (1895), как решение нелинейного дифференциального уравнения, описывающего поведение волны на поверхности мелкой воды [6, 19]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + a \frac{\partial a}{\partial x} + \beta \frac{\partial^3 a}{\partial x^3} = 0.$$

Несмотря на внешнюю сложность их структуры, оказалось, что поведение весьма схоже с поведением обычных классических частиц [20]. Эта внешняя аналогия оказывается весьма глубокой по отношению к слабо взаимодействующим солитонам. Если различия скоростей (энергий) солитонов мало и на протяжении

в процессе расстояние между их максимумами остается больше по сравнению с их эффективной шириной, их взаимодействие аналогично взаимодействию частиц и описывается обычными уравнениями Ньютона. Солитон в поле хвоста другого солитона ведет себя, как шарик в желобе. Например, для пары солитонов получается уравнение [22]

$$\frac{d^2 u}{dt^2} - v'_E f(u, u) = 0, \quad (I.1)$$

где  $u$  — расстояние между максимумами солитонов,  $f(u)$  описывает силовое поле одного солитона в месте расположения другого,  $v(E)$  — зависимость скорости солитона от энергии. Подобные уравнения при слабом взаимодействии выводятся из исходных уравнений для волн путем представления поля в окрестности каждого солитона в виде асимптотического ряда и учетом затем требования ограниченности слагаемых этого ряда. После того, как аналогия "солитоны-частицы" установлена, т.е. получено уравнение (I.1), для описания взаимодействия солитонов достаточно знать лишь вид силовой функции  $f(u)$ . Если  $f(u)$  монотонна, то солитоны либо притягиваются, либо отталкиваются [29]. Если же солитоны имеют осциллирующие хвосты, как, например, солитоны капиллярно-гравитационных волн на мелкой воде [24] или в нелинейной искусственной линии передачи с индуктивной связью между звеньями [22], то функция  $f(u)$  знакопеременна и солитоны, то отталкиваются, то притягиваются, образуя осциллирующую пару (связанное состояние). Аналогичным образом могут быть рассмотрены процессы взаимодействия и большого числа однотипных солитонов, поскольку характер хвостов не зависит от числа сидящих на нем солитонов.

Существование нелинейных волн в среде без диссипации с стационарным профилем тесно связано с наличием дисперсии. В среде без диссипации учет нелинейности неизбежно ведет к нарушению стационарности волны. Скорость распространения различных точек профиля оказывается зависящей от значения амплитуды в этих точках, что и приводит к изменению профиля. Так, например, в гидродинамике идеальной сжимаемой жидкости нелинейные эффекты приводят к постепенному увеличению крутизны

переднего фронта волны. Дисперсия же, со своей стороны, приводит к постепенному расплыванию профиля, и оба влияния могут взаимно компенсироваться, приводя к стационарности профиля волны [19].

В настоящее время целый ряд работ посвящен исследованию солитонов в плазме, в сверхпроводниках, проведен анализ различных ионно-акустических и электрорезонансных солитонов [например, 5, 20, 25]. Появились и первые работы, исследующие солитонные образования в сегнетоэлектриках [39]. Большое внимание уделяется исследованиям солитонов в решетках с двухатомными подсистемами [39, 40]. Исследуются солитоны и в диэлектриках [41, 42].

### Солитоны как решения уравнения Ландау-Лифшица

Для получения солитонного решения исходим из уравнения движения магнитного момента [26, 27, 28]:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = g [\vec{M} \times \vec{H}^e], \quad (2.1)$$

где  $\vec{M}$  - намагниченность,  $\vec{H}^e$  - эффективное поле,

$$\vec{H}^e = \vec{H} + \alpha \Delta \vec{M} - \beta \{ \vec{M} - \vec{n} (\vec{M} \vec{n}) \}. \quad (2.2)$$

Величина  $\vec{H}$  есть магнитное поле, удовлетворяющее уравнениям магнитостатики

$$\operatorname{div} (\vec{H} + 4\pi \vec{M}) = 0, \quad \operatorname{rot} \vec{H} = 0.$$

Далее, в формуле (2.1)  $g$  - гиромангнитное отношение,  $\vec{n}$  - единичный вектор в направлении оси легчайшего намагничивания,  $\alpha$  - постоянная обменного взаимодействия,  $\beta$  - постоянная, характеризующая анизотропию магнитных свойств кристалла. Выберем систему координат так, чтобы ось  $Ox$  была бы параллельна оси легчайшего намагничивания. Преобразовав уравнения (2.1)-(2.2), получим

$$\begin{aligned} -v \frac{\partial \vec{M}}{\partial x} &= g [\vec{M} \times \vec{H}^e], \\ \vec{H}^e &= \alpha \Delta \vec{M} + v_0 \vec{n} - \beta \vec{M} - (4\pi - \beta) \vec{n} (\vec{M} \vec{n}), \end{aligned} \quad (2.3)$$

где  $V$  - скорость распространения волны и

$$B_0 = (\vec{H} + 4\pi\vec{M})\vec{k}.$$

Отметим так же, что  $B_0 \neq f(x, t)$ . Рассмотрим волны стационарного профиля ( $\vec{M} = \vec{M}(\vec{r} - \vec{v}t)$ ), распространяющиеся вдоль оси легчайшего намагничивания кристалла. Существует два типа решения: периодические волны и уединенные волны (солитоны). Умножая (2.3) скалярно на  $\vec{M}$  и на  $\vec{H}^e$ , получаем два интеграла движения:

$$\vec{M}^2 = M_0^2 = \text{const}, \quad (2.4)$$

$$\alpha \{ (\vec{M}')^2 - (M_0')^2 \} + 2B_0 \{ \vec{M}\vec{H} - M_0 \} - (4\pi - \beta) \{ (\vec{H}\vec{H})^2 - M_0^2 \} = 0,$$

где  $M_0^2$  - квадрат плотности магнитного момента,  $M_0'$  - значение производной  $M'$  в точке, где магнитный момент принимает свое равновесное значение  $\vec{M} = M_0 \vec{k}$ . Умножая (2.3) на  $\vec{k}$  и вводя обозначения

$$M_y + iM_z = M_{\perp} e^{i\psi}, \quad \psi' = v (g\alpha M_{\perp}^2)^{-1} (M_0 - \vec{M}\vec{k}),$$

приведем (2.4) к виду

$$\frac{\alpha}{4\pi - \beta} z'^2 + u^2 z^2 = z(2-z) \{ m_0^2 + z(2p+z) \}, \quad (2.5)$$

где

$$z = 1 - \frac{\vec{M}\vec{k}}{M_0}, \quad m_0^2 = \frac{\alpha}{4\pi - \beta} M_0^{-2} (M_0')^2,$$

$$u^2 = \alpha^{-1} (4\pi - \beta)^{-1} (gM_0)^{-2} v^2, \quad p = (4\pi - \beta) M_0^{-1} B_0^{-1}.$$

Интегрируя (2.5), получаем выражение

$$x - vt = \left( \frac{\alpha}{4\pi - \beta} \right)^{1/2} \int dz \{ z(2-z)(m_0^2 + 2pz + z^2) - u^2 z^4 \}, \quad (2.6)$$

которое определяет  $\vec{M}\vec{k} = f(x, t)$  и полностью характеризует распределение плотности магнитного момента.

Рассмотрим солитонное решение уравнения (2.6). В такой уединенной волне при  $x \rightarrow \pm \infty$ ,  $\vec{M} \rightarrow 0$  и  $m_0^2 = 0$ . Интегрируя, получаем

$$1 - \frac{\vec{M}\vec{n}}{M_0} = \left\{ \xi_0 + \xi_1 \operatorname{ch} \frac{x-vt}{x_1} \right\}^{-1},$$

где  $\xi_0 = \frac{p-1}{4p-u^2}$ ,  $\xi_1 = \frac{[(1+p)^2 - u^2]^{1/2}}{4p-u^2}$ , (2.7)

$$x_1 = \alpha (4\pi - \beta)^{-1} (4p - u^2)^{-1}, \quad 4p - u^2 > 0.$$

При  $x \rightarrow \pm \infty$  магнитный момент в уединенной волне направлен по оси легчайшего намагничивания  $\vec{M} = M_0 \vec{n}$ . Амплитуда этой волны характеризуется углом максимального отклонения вектора плотности магнитного момента от равновесной ориентации

$$\theta_{\max} = \arccos \left\{ 1 - \frac{4p - u^2}{p - 1 + \sqrt{(p+1)^2 - u^2}} \right\},$$

причем при  $p \rightarrow \infty$ ,  $\theta_{\max} = \pi$ . При уменьшении параметра  $p$  амплитуда уединенной волны уменьшается. При  $p = u^2/4$  величина  $\theta_{\max} \rightarrow 0$ . При  $p < u^2/4$  уединенная спиновая волна невозможна и она может распространяться лишь со скоростью, не превосходящей некоторого критического значения:

$$v^2 < v_{\text{кр}}^2, \quad v_{\text{кр}} = 2gM_0 \alpha^{1/2} \left\{ B_0/M_0 - (4\pi - \beta) \right\}^{1/2}.$$

В других известных случаях скорость уединенной волны ограничена снизу. При  $x \rightarrow \pm \infty$  отклонение магнитного момента в волне мало и, следовательно, его изменение далеко впереди (или позади) гребня волны описывается линейной теорией:

$$1 - \frac{\vec{M}\vec{n}}{M_0} = \text{const.} \exp \left\{ -|(x-vt) \mathcal{J} m \kappa| \right\},$$

где  $\kappa$  - корень уравнения,  $\omega_{\kappa} = \kappa v$  и  $\omega_{\kappa}$  - частота спиновой волны малой амплитуды:

$$\omega_{\kappa} = gM_0 \left\{ B_0/M_0 - (4\pi - \beta) + \alpha \kappa^2 \right\}.$$

Условие существования уединенной волны ( $v^2 < v_{\text{кр}}^2$ ) совпадает с условием наличия линейной части у корней уравнения ( $\omega_{\kappa} = \kappa v$ ).

Если  $\theta_{\max} < \frac{\pi}{2}$ , то поперечная по отношению к оси легчайшего намагничивания составляющая магнитного момента  $M_{\perp}$  возрастает от нуля при  $x = -\infty$  до максимального значения  $M_0 \sin \theta_{\max}$  на гребне волны и затем снова убывает до нуля. Если  $\theta_{\max} > \frac{\pi}{2}$ , то величина  $M_{\perp}$  имеет два симметрично расположенных относительно гребня волны максимума, на которых  $M_{\perp} = M_0$ . В обоих случаях вектор  $\vec{M}_{\perp}$  совершает вращение вокруг оси  $\vec{k}$  с частотой:

$$\omega(x-vt) = v\psi' = \frac{v^2}{2g\alpha M_0} \left\{ 1 + [2\xi_{\perp} \operatorname{ch} \frac{x-vt}{x_1} + 2\xi_0 - 1]^{-1} \right\}.$$

Частота вращения возрастает от

$$\omega_{\min} = v^2 (2g\alpha M_0)^{-1} \Big|_{x \rightarrow -\infty}$$

до значения

$$\omega_{\max} = v^2 (g\alpha M_0)^{-1} (1 + \cos \theta_{\max})^{-1}$$

на гребне волны. Необходимо отметить существенное отличие солитонного решения от случая доменной стенки: значения вектора плотности магнитного момента перед фронтом уединенной волны и после неё совпадают по величине и направлению. Рассмотрим теперь такие колебания магнитного момента, при которых производная магнитного момента и отклонение от равновесного значения не обращаются в нуль одновременно ( $\vec{M}'_0 \neq 0$ ) — периодическая спиновая волна. В этом случае соотношение (2.6) определяет периодическую функцию  $z(x-vt)$ , пробегаящую все значения между  $z=0$  и  $z=z_m$ , где  $z_m$  — наименьший положительный корень уравнения:

$$P(z) = 2m_0^2 - z(u^2 - 4p + m_0^2) + 2z^2(1-p) - z^3 = 0.$$

Таким образом, при  $\vec{M}'_0 \neq 0$  в ферромагнетике распространяется периодическая волна стационарного профиля с амплитудой

$$\theta_{\max} = \arccos(1 - z_m).$$

Периодическая волна возможна при всех значениях параметров, характеризующих ферромагнетик и при произвольном значении скорости  $v$ , если только  $\vec{M}'_0 \neq 0$ . Для существования такой волны достаточно, чтобы выполнялось неравенство  $0 < z_m < 2$ . Выполнение этого неравенства легко доказать, учитывая, что

$$P(\alpha) = 2m_0^2 > 0 \text{ и } P(\beta) = -2m_0^2 < 0.$$

Рассмотрим для примера структуру периодической волны, распространяющейся с очень большой скоростью

$$v^2 \gg (gM_0)^2 \propto \max \{4\pi - \beta; B_0/M_0 - (4\pi - \beta)\}$$

В этом случае

$$1 - \frac{\vec{M} \vec{n}}{M_0} = \frac{2(M_0')^2}{(M_0')^2 + (\alpha g)^{-2} v^2} \sin^2 \frac{x - vt}{x_2},$$

$$x_2 = M_0 \left\{ (M_0')^2 + (\alpha g)^{-2} v^2 \right\}^{-1/2}$$

Длина волны очевидно равна  $\pi x_2$ , а амплитуда волны имеет вид

$$\theta_{\max} = \arccos \frac{(\alpha g)^{-2} v^2 - (M_0')^2}{(\alpha g)^{-2} v^2 + (M_0')^2}$$

Рассмотрим теперь вопрос о возбуждении нелинейных спиновых волн в ферромагнетиках и антиферромагнетиках [24]. Отметим прежде всего, что в отличие от ударных волн, возникающих благодаря диссипативным эффектам, одиночные волны возникают благодаря эффектам пространственной дисперсии. Их структура определяется недиссипативными характеристиками кристалла [29].

Диссипативные эффекты приводят к медленному убыванию амплитуды одиночной волны при её движении вдоль кристалла. Длина пробега одиночной волны равна по порядку величины  $l = \frac{v}{\omega_0} x_0$ , где  $x_0$  - ширина волны,  $\omega_0$  - частота и  $v$  - ширина линии ферромагнитного (антиферромагнитного) резонанса. Чтобы продлить время жизни одиночной волны или даже сделать её незатухающей, необходим "источник энергии", компенсирующий "сток" энергии волны вследствие диссипативных эффектов. В качестве такого источника энергии в случае ферромагнетика можно использовать бегущий вдоль кристалла импульс внешнего магнитного поля. В случае антиферромагнетика удобнее использовать ультразвуковой импульс.

Запишем соотношения (2.5) в виде

$$M_z = M_0 \cos \theta, \quad M_x + i M_y = M_0 \sin \theta e^{i\varphi},$$

где

$$\cos \theta = \frac{A}{\operatorname{ch} \frac{z-vt}{z_0}} ; \operatorname{tg} \varphi = \frac{\sqrt{1-A^2}}{\operatorname{sh} \frac{z-vt}{z_0}} ; \quad (2.8)$$

$$A = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} ; z_0 = \sqrt{\frac{c^2}{4\pi\beta}} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2} ; v_c = g M_0 \sqrt{4\pi\beta} .$$

Если учесть релаксационное слагаемое в уравнении движения, то при движении волны вдоль кристалла амплитуда её будет медленно убывать. При включении внешних переменных полей, "раскачивающих" спиновую волну, амплитуда её может нарастать. Запишем теперь уравнение движения магнитного момента в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} - g [\vec{M} \times \vec{H}^e] &= \vec{R} , \\ \vec{H}^e &= \alpha \vec{M}'' + \tilde{h} (1 - \beta) (\vec{M} \cdot \vec{n}) . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Здесь  $\vec{R}$  - величина, описывающая влияние внешнего поля и эффекта релаксации:

$$\vec{R} = g [\vec{M} \times \vec{n}] - \lambda [\vec{M} \times [\vec{M} \times \vec{H}^e]] ,$$

где  $\lambda$  - релаксационная постоянная,  $\lambda = \lambda(z-vt)$  .

Очевидно, что из-за наличия  $\vec{R}$  в правой части (2.9), характер решения изменится: 1) амплитуда одиночной волны начинает зависеть от времени, 2) несколько меняется профиль волны. Пренебрежем искажением профиля, по-прежнему описывая её структуру формулами (2.8), считая при этом амплитуду волны  $A$  функцией времени. Тогда получим уравнение для амплитуды волны, как функции времени. Дифференцируя по времени выражение для внутренней энергии ферромагнетика  $W$  , получим

$$W = \frac{\partial A}{\partial t} \int \frac{\delta W}{\delta \vec{M}} \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial A} dz = - \frac{\partial A}{\partial t} \int \vec{H}^e \frac{\partial \vec{M}}{\partial A} dz .$$

С другой стороны, согласно (2.9)

$$W = \int \frac{\delta W}{\delta \vec{M}} \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} dz = - \int \vec{H}^e \vec{R} dz .$$

Сравнивая эти выражения, получим

$$\frac{\partial A}{\partial t} \int \vec{H}^e \frac{\partial \vec{M}}{\partial A} dz = \int \vec{H}^e \vec{R} dz \quad (2.10)$$

Подставим в это уравнение выражения (2.5) для компонент вектора  $\vec{M}$  и  $\vec{H}^e$ . Правая часть уравнения (2.10) может быть приведена к виду

$$\int \vec{H}^e \vec{R} dz = -2M_0^2 \frac{\lambda v^2 A}{g^2} \sqrt{\frac{4\pi - \beta}{\alpha}} + v \Psi \{ \vec{h} \}, \quad (2.11)$$

$$\Psi \{ \vec{h} \} = \int \vec{M} \frac{\partial \vec{h}}{\partial z} dz.$$

Представив левую часть уравнения (2.9) в виде

$$\frac{\partial A}{\partial t} \int \vec{H}^e \frac{\partial \vec{M}}{\partial A} dz = \frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial t} \frac{\partial}{\partial A} \left\{ \alpha M^2 + (4\pi - \beta) (\vec{M} \vec{n})^2 \right\} dz$$

и воспользовавшись тем, что в волне поворота магнитного момента имеет место соотношение

$$\alpha M^2 = (4\pi - \beta) (\vec{M} \vec{n})^2,$$

найдем

$$\frac{\partial A}{\partial t} \int \vec{H}^e \frac{\partial \vec{M}}{\partial A} dz = 2\sqrt{\alpha(4\pi - \beta)} M_0^2 \frac{\partial A}{\partial t}.$$

С помощью этого соотношения, получим уравнение, определяющее зависимость амплитуды одиночной волны от времени:

$$2M_0^2 \sqrt{\alpha(4\pi - \beta)} \frac{\partial A}{\partial t} = -2M_0^2 \frac{\lambda v^2 A}{g^2} \sqrt{\frac{4\pi - \beta}{\alpha}} + v \Psi \{ \vec{h} \}. \quad (2.12)$$

Первое слагаемое в правой части этого уравнения описывает уменьшение амплитуды волны вследствие диссипации энергии при релаксации магнитного момента ("сток" энергии). Чтобы амплитуда волны поворота магнитного момента не убывала, правая часть уравнения (2.12) должна быть положительной. Для этого, согласно (2.11), градиенты переменного поля должны быть достаточно велики. В частности, если поле  $\vec{h}$  параллельно направлению  $o$  и анизотропии, то  $\frac{\partial A}{\partial t} > 0$  будет выполняться, если

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial h(z-vt)}{\partial z} \cdot \frac{1}{z_0 \operatorname{ch} \frac{z-vt}{z_0}} dz > 2 \frac{\lambda v}{g^2 z_0} M_0 \sqrt{\frac{4\pi - \beta}{2}}$$

Аналогично можно рассмотреть и случай волны опрокидывания магнитного момента [29]. В этом случае векторы магнитного момента перед фронтом волны (на  $-\infty$ ) и позади волны (на  $+\infty$ ) направлены вдоль легкой оси в противоположные стороны. Таким образом, скорость уединенной волны (солитона) по порядку равна скорости звука в кристалле. Поэтому в качестве источника энергии для возбуждения такой волны можно использовать бегущую вдоль кристалла звуковую волну, которая благодаря магнитоупругой связи может раскачивать спиновую волну. В пренебрежении магнитоупругой связью и релаксационными слагаемыми в уравнениях движения магнитных моментов одиночная спиновая волна в антиферромагнетике описывается уравнениями

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{1z} = M_0 \cos \theta, \quad M_{1x} + i M_{1y} = M_0 \sin \theta e^{i\varphi}, \\ \theta = \arccos \left( \cos \theta_0 + \frac{\sin^2 \theta_0}{\cos \theta_0} \cdot \frac{A}{1 + \operatorname{ch} \frac{\xi - v t}{\xi_0}} \right), \\ \vec{M}_2 = 2(\vec{M}_1 \vec{n}) \vec{n} - \vec{M}_1, \\ \xi_0 = (\alpha - \alpha_{12} + 2\alpha_{12} \sin^2 \theta_0) (2\delta \sin^2 \theta_0 A)^{-1/2}, \\ A = 1 - \frac{v^2}{v_c^2}. \end{array} \right. \quad (2.13)$$

Здесь  $\vec{M}_i$  - плотность магнитного момента, связанного с  $i$ -й подрешеткой,  $\xi = \frac{FV}{V}$ ,  $V$  - постоянная скорость волны;  $\alpha, \alpha_{12}, \delta$  - постоянные обменного взаимодействия,  $\theta$  - угол между  $\vec{M}_1$  и осью анизотропии  $\vec{k}$ ,  $\theta_0$  - равновесное значение угла  $\theta$ , определяемое внешним постоянным магнитным полем  $\vec{H}_0 = \vec{k} H_0$ ,  $\theta_0 = \arccos \frac{H_0}{2\delta M_0}$  и  $\varphi$  - азимутальный угол вектора  $\vec{M}_1$ , удовлетворяет уравнению:

$$\varphi' = \frac{v}{g(\alpha - \alpha_2) M_0} \cdot \frac{\cos \theta - \cos \theta_0}{\sin^2 \theta}$$

В работе [30] было показано, что уравнения Ландау-Лифшица допускают существование самолокализованных состояний при наличии внешнего магнитного поля, вращающегося в плоскости, перпендикулярной оси анизотропии.

### Микроскопический подход

Рассмотрим теперь цикл работ, в которых получено точное аналитическое выражение для структуры профиля солитонной волны в случае квазиодномерной цепочки. Впервые такое решение для случая одномерной молекулярной цепочки было получено в [31]. Аналогичный вид решения, для случая ферромагнитной цепочки был получен в работе [32]. В [34] солитонное решение рассматривалось, как следствие магно-магнного взаимодействия. Учитывая взаимодействие ближайших соседей, можно записать гамильтониан для линейной цепочки ферромагнетика в виде:

$$H = T + U - \frac{1}{4} \sum_j J(x_j - x_{j+\delta}) [S_j^+ S_{j+\delta}^- + S_j^- S_{j+\delta}^+] - \frac{1}{2} \sum_j \tilde{J}(x_j - x_{j+\delta}) S_j^z S_{j+\delta}^z,$$

где  $j$  - место  $x_j$  в цепочке,  $\delta$  - пробегает по всем ближайшим соседям,  $S_j^\pm$  - циклические спиновые компоненты  $S_j^\pm = S_j^x \pm i S_j^y$ ,  $J(x_j - x_{j+\delta})$  - обменные интегралы,  $T = \frac{m}{2} \sum_j \dot{x}_j^2$  - кинетическая энергия атомов с массой  $m$ ,  $U = \frac{m v_s^2}{2a} \sum_j (x_{j+1} - x_j - a)^2$  - потенциальная энергия в гармоническом приближении,  $v_s$  - скорость звука,  $a$  - постоянная решетки ( $a=1$  - для простоты). Используем далее, для упрощения задачи формализм Холштайна-Приманова [33] и перейдем от спиновых переменных к операторам рождения и уничтожения. Считая, что при низких температурах только некоторые спины возбуждены

$$S_j^+ = \sqrt{2s} a_j, \quad S_j^- = \sqrt{2s} a_j^\dagger, \quad S_j^z = s - a_j^\dagger a_j$$

Выразим теперь гамильтониан с помощью Бозе-операторов:

$$H = T + U - \frac{S^2}{2} \sum_j \tilde{J}(x_j - x_{j+s}) - \frac{S}{2} \sum_j \{ \tilde{J}(x_j - x_{j+s}) [a_j^\dagger a_{j+s} + a_j a_{j+s}^\dagger] - J(x_j - x_{j+s}) [a_j^\dagger a_j + a_{j+s}^\dagger a_{j+s}] \} \quad (3.1)$$

Так как нас интересует распределение возбуждения по цепи, необходимо найти решения уравнения Шредингера в форме:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j c_j(t) a_j^\dagger |0\rangle, \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle,$$

где  $\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_j |c_j|^2 = 1$  - нормировочное условие. Подставляя это выражение в уравнение Шредингера и считая, что:

$$J(|x_j - x_{j+1}|) + J(|x_j - x_{j-1}|) \approx 2J,$$

$$J(|x_j - x_{j-1}|) + \tilde{J}(|x_j - x_{j-1}|) \approx 2\tilde{J} - J(|x_{j+1} - x_{j-1}|),$$

$$\tilde{J}_1 = -\frac{\partial \tilde{J}}{\partial x_j} > 0,$$

$$\sum_j \tilde{J}(|x_j - x_{j+s}|) \approx 2\tilde{J}_0 N - \tilde{J}_1 \sum_j (|x_{j+1} - x_{j-1}|),$$

$$i\hbar \frac{\partial c_j}{\partial t} = [T + U - \frac{S^2}{2} \sum_j \tilde{J}(|x_j - x_{j+s}|)] c_j - S \sum_j J(|x_j - x_{j+s}|) c_{j+s} + \delta \sum_j \tilde{J}(|x_j - x_{j+s}|) c_j,$$

получим:

$$i\hbar \frac{\partial c_j}{\partial t} = [T + U - \tilde{J}_0 S^2 N + \tilde{J}_1 S \sum_j (x_{j+1} - x_{j-1}) + 2(\tilde{J}_0 - J) S] c_j - J(c_{j+1} + c_{j-1} - 2c_j) - \tilde{J}_1 S (x_{j+1} - x_{j-1}) c_j \quad (3.2)$$

После этого можно записать функционал:

$$H = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = T + U - \tilde{J}_0 S^2 N + \tilde{J}_1 S \sum_j (x_{j+1} - x_j) + 2(\tilde{J}_0 - J) S - \\ - JS \sum_j c_j^* (c_{j+1} + c_{j-1} - 2c_j) - \tilde{J}_1 S \sum_j (x_{j+1} - x_{j-1}) c_j^* c_j.$$

Следовательно:

$$p_j = - \frac{\partial H}{\partial x_j} = m v_0^2 (x_{j+1} + x_{j-1} - 2x_j) - \tilde{J}_1 S (|c_{j+1}|^2 - |c_{j-1}|^2), \quad (3.3)$$

$$\dot{x}_j = p_j / m, \quad m \ddot{x}_j = m v_0^2 (x_{j+1} + x_{j-1} - 2x_j) - \tilde{J}_1 S (|c_{j+1}|^2 - |c_{j-1}|^2).$$

Рассмотрим случай, когда область деформации много больше постоянной решетки. Сделаем переход

$$x_j(t) \rightarrow x(\xi, t), \quad c_j(t) \rightarrow c(\xi, t).$$

Получаем

$$\frac{\partial^2 x(\xi, t)}{\partial t^2} = v_0^2 \frac{\partial^2 x(\xi, t)}{\partial \xi^2} - \frac{2\tilde{J}_1 S}{m} \frac{\partial}{\partial \xi} |c(\xi, t)|^2,$$

$$\text{считая } x = x(\xi - vt), \quad |c(\xi, t)|^2 = \psi(\xi - vt),$$

где  $v$  — постоянная скорость распространения волны

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = \frac{2\tilde{J}_1 S}{m(v_0^2 - v^2)} |c(\xi, t)|^2.$$

Непрерывной аппроксимацией из (3.3) можно получить:

$$i\hbar \frac{\partial c(\xi, t)}{\partial t} = \left[ T + U - \tilde{J} S^2 N + \frac{(2\tilde{J}_1 S)^2}{m(v_0^2 - v^2)} + 2(\tilde{J}_0 - J) S \right] \cdot$$

$$c(\xi, t) - JS \frac{\partial^2 c(\xi, t)}{\partial \xi^2} - \frac{(2\tilde{J}_1 S)^2}{m(v_0^2 - v^2)} |c(\xi, t)|^2 c(\xi, t). \quad (3.4)$$

Здесь:

$$T + U = \frac{m}{2} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)^2 d\xi + v_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 d\xi \right] =$$

$$= \frac{(2\tilde{J}_1 S)^2}{2m v_0^2} \cdot \frac{1+\beta^2}{(1-\beta^2)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |c(\xi, t)|^4 d\xi, \quad \beta = \frac{v}{v_0}.$$

Точное решение уравнения (3.4) можно записать в виде

$$c(\xi, t) = (2\mathcal{L})^{-1/2} e^{i(\alpha\xi - \xi' - \omega t)} \operatorname{sech}\left(\frac{\xi - \xi_0 - vt}{\mathcal{L}}\right),$$

где

$$\alpha = \frac{\hbar v}{2JS}, \quad \mathcal{L} = \frac{Jm v_0^2}{\tilde{J}_1^2 S} (1-\beta^2), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |c(\xi, t)|^2 d\xi = 1, \quad (3.5)$$

$$\hbar\omega = T + U - \tilde{J}_0 S^2 N + \frac{(2\tilde{J}_1)^2 S^3}{m v_0^2 (1-\beta^2)} + 2(\tilde{J}_0 - J)S + \frac{\hbar^2 v^2}{4JS},$$

$$T + U = \frac{2}{3} \cdot \frac{(\tilde{J}_1 S)^4}{JS(m v_0^2)} \cdot \frac{1+\beta^2}{(1-\beta^2)^3}.$$

Здесь  $\xi_0, \xi'$  — произвольные постоянные,  $\xi_0$  появляется, как результат трансляционной инвариантности задачи и вместе со скоростью  $v$  может быть определено из начальных условий. Величина  $\xi'$  зависит от начальной фазы волновых функций. Следовательно, теперь можно получить уравнение для равновесных расстояний между отклонениями атомов

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = \frac{2\tilde{J}_1 S}{m v_0^2 (1-\beta^2)} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\xi - \xi_0 - vt}{\mathcal{L}}\right).$$

Размер области деформации порядка  $2\mathcal{L}$ . Необходимым условием использования непрерывной аппроксимации является неравенство:

$$\mathcal{L} \gg 1, \quad (\tilde{J}_1 S)^2 \ll JS m v_0^2 (1-\beta^2).$$

Если  $v$  возрастает, то число возбужденных спинов падает. В случае  $\tilde{J}_1 S \rightarrow 0, \mathcal{L} \rightarrow \infty$  и мы приходим обратно к решению в виде свободной плоской магнитной волны. Энергия системы с уединенными магнонами равна:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2 v^2}{4JS} + \frac{(\tilde{J}_1 S)^4}{JS(m v_0^2)} \cdot \frac{(2+3\beta^2-\beta^4)\beta^2}{(1-\beta^2)^3}, \quad (3.6)$$

где

$$\hbar\omega_0 = -\tilde{J}_0 SN^2 + 2(\tilde{J}_0 - J)S - \frac{(\tilde{J}_0 S)^4}{JS(mv_0^2)^2},$$

$v_0$  - скорость звука. Общая энергия  $\hbar\omega$  здесь представлена, как сумма энергии покоя  $\hbar\omega_0$  и кинетической энергии. Эта задача, с более сложным гамильтонианом вида

$$H = T + U - \mu \mathcal{H} \sum_i S_i^z - \frac{1}{2} \sum_{j\delta} \dot{I}(u_j - u_{j+\delta}) [S_j^+ S_{j+\delta}^- + \\ + \beta S_j^z S_{j+\delta}^z + \rho (S_j^+ S_j^- + \beta S_j^z S_{j+\delta}^z)^2]$$

решалась в работе [35]. Нелинейности в потенциальной энергии взаимодействия  $U$  учитывались в работе [36].

Рассмотрим теперь квазиклассическую интерпретацию солитонных состояний [38]. Начнем с гамильтониана Гейзенберга:

$$H = -\mu \mathcal{H} \sum_j S_j^z - \frac{1}{2} J \sum_{j\delta} S_j^+ S_{j+\delta}^- - \frac{1}{2} \tilde{J} \sum_{j\delta} S_j^z S_{j+\delta}^z. \quad (3.7)$$

Используя представление Холштейна-Примакова [33], выразим спиновые операторы в виде

$$S_j^+ = \sqrt{2S} (1 - \frac{1}{4s} a_j^+ a_j), \quad S_j^- = \sqrt{2S} a_j^+ (1 - \frac{1}{4s} a_j^+ a_j),$$

$$S_j^z = S - a_j^+ a_j.$$

Далее с помощью связанных глауберовских состояний  $\{|\alpha_i\rangle\} = \prod_i |\alpha_i\rangle$ , удовлетворяющих уравнениям  $a_i |\alpha_i\rangle = \alpha_i |\alpha_i\rangle$ , в непрерывном пределе  $\alpha_i(t) \rightarrow \alpha(x, t)$  получим уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t} = [\mu \mathcal{H} + 2(\tilde{J} - J)S] \alpha(x, t) - JS \frac{\partial^2 \alpha(x, t)}{\partial x^2} - \\ - 2(\tilde{J} - J) |\alpha(x, t)|^2 \alpha(x, t).$$

Можно получить и нелинейное уравнение Шредингера, нормированное на  $N$  солитонов, которое дает решение

$$\alpha(x, t) = \left(\frac{N}{2Z}\right)^{1/2} \exp(i(\gamma x - \rho_0 - \omega_n t)) \operatorname{sech}\left(\frac{x - x_0 - vt}{L}\right),$$

где

$$f = \frac{\hbar v}{2JS}, \quad nL = 2JS/(\tilde{J}-J),$$

$$\hbar\omega_n = \mu H + 2(\tilde{J}-J) + \frac{\hbar^2 p^2}{4JS} - \frac{(\tilde{J}-J)^2 \hbar^2}{4JS}$$

Если  $n = 1$ , то получаем (3.6). Макроскопическая длина  $L$  - размер "области солитона" или "магнолитонное состояние". Энергия системы

$$E_n = \left[ \mu H + 2(\tilde{J}-J)S + \frac{\hbar^2 p^2}{4JS} \right] n - \frac{(\tilde{J}-J)^2}{12JS} n^3, \quad \frac{dE_n}{dn} = \hbar\omega_n$$

где  $\hbar\omega_n$  - изменение энергии  $n$  -магнолитонного состояния при прибавлении 1 солитона к системе. В рассматриваемом случае квазиклассический предел системы может быть получен в виде

$$i\hbar \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\delta H}{\delta \alpha^*}, \quad i\hbar \frac{\partial \alpha^*}{\partial t} = -\frac{\delta H}{\delta \alpha},$$

где  $H$  - гамильтониан (3.7) в непрерывной аппроксимации. В угловых переменных  $N = \alpha^* \alpha$ ,  $\varphi = (\sqrt{2i}) \ln(\alpha/\alpha^*)$  [37]:

$$\hbar \frac{dN}{dt} = \frac{\delta H}{\delta \varphi}, \quad \hbar \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta N}$$

Используя (3.8), ток плотности магнитного момента можно записать в виде  $j(x, t) \sim |k|^2 v$ . Если  $L \rightarrow \infty$ , то солитонное решение (3.8) пропадает и получается однородное состояние ферромагнитной цепочки.

Рассмотрим еще одну квазиклассическую интерпретацию солитонного решения. Уравнение движения для оператора  $S_i^{\pm}$  имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial S_i^{\pm}}{\partial t} = \mu H S_i^{\pm} + \frac{1}{2} \sum_j \left[ \tilde{J} (S_i^{\pm} + S_{i+\delta}^{\pm}) S_i^{\pm} - 2JS_i^{\pm} S_{i+\delta}^{\pm} \right]$$

Используя  $S^{\pm} = S(S \mp 1) - S^{\mp} S^{\pm} - (S^{\pm})^2$ , представим  $S_i^{\pm}$  в виде

$$S_i^{\pm} = S - \frac{1}{2\delta} S_i^{\mp} S_i^{\pm} - \frac{1}{(2\delta)^2 (2\delta - 1)} S_i^{\mp} S_i^{\pm} S_{i-\delta}^{\mp} S_{i-\delta}^{\pm} \dots S > \frac{1}{2}$$

Производя непрерывную аппроксимацию, получаем

$$i\hbar \frac{\partial S^{\pm}}{\partial t} = \left[ \mu H + 2(\tilde{J}-J)S \right] S^{\pm} - JS \frac{\partial^2 S^{\pm}}{\partial x^2} - \frac{\tilde{J}-J}{\delta} S^{\pm} S^{\mp} S^{\pm}$$

Это уравнение можно рассматривать как классическое уравнение движения векторной компоненты  $S^+$ . В трехмерном ферромагнетике аналогичная процедура приводит к уравнению:

$$i\hbar \frac{\partial \alpha(\vec{r}, t)}{\partial t} = [\mu \mathcal{H} + 6(\tilde{J}-J)S] \alpha(\vec{r}, t) - JS \nabla^2 \alpha(\vec{r}, t) - 6(\tilde{J}-J) |\alpha(\vec{r}, t)|^2 \alpha(\vec{r}, t),$$

которое соответствует  $\hbar$  - магнитонному решению:

$$\alpha(\vec{r}, t) = \left(\frac{\hbar}{2L}\right)^{1/2} \exp(i(\vec{y}\vec{r} - \gamma_0 - \Omega_n t)) \operatorname{sech}\left(\frac{\vec{r}(\vec{r}-\vec{r}_0 - vt)}{L}\right), \quad (3.9)$$

где

$$\hbar L = \frac{2}{3} \frac{JS}{\tilde{J}-J}, \quad \vec{y} = \frac{\hbar \vec{r}}{2JS}$$

$$\frac{1}{L^2} = \sum_i \frac{1}{L_i^2}, \quad L_i = \frac{L}{v_i}, \quad v_i^2 = 1, \quad i = x, y, z$$

$$\hbar \Omega_n = \mu \mathcal{H} + 6(\tilde{J}-J)S + \frac{\hbar^2 v^2}{4JS} - \frac{9(\tilde{J}-J)^2 \hbar^2}{4JS}$$

Величины  $L_i$  ( $i = x, y, z$ ) - соответствующие длины солитонов по направлениям  $x, y, z$ . Если  $\vec{v} \parallel \vec{J} = (1, 0, 0)$ , то уравнение (3.9) эквивалентно (3.5). Но солитон (3.9) имеет плоский фронт волны и, конечно, не может быть нормирован на  $\hbar$ . Нормировка делается, как обычно, в случае плоских волн. В ферромагнитном кристалле, который бесконечен в одном направлении, но конечен в двух других, нормированный солитон (3.9) имеет форму (3.5), умноженную на  $\sigma^{-1/2}$ ,  $\sigma$  - сечение кристалла по нормали к  $x$ . В этом случае энергия системы равна

$$E_n = \sigma \left\{ \left[ \mu \mathcal{H} + 6(\tilde{J}-J)S + \frac{\hbar^2 v^2}{4JS} \right] \hbar - \frac{3(\tilde{J}-J)^2}{4JS} \hbar^3 \right\}.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gardner C.S. et al. Method for Solving the Korteweg-de-Vries equations. - Phys.Rev.Letts, 1967, vol.19, p.1095-1097.
2. Захаров В.Е., Шабат А.Ю. Точная теория двумерной самофокусировки и одномерной автомодуляции волн в нелинейных средах. - ЭТФ, 1971, т.61, с.118-137.
3. Ablowitz M.I. et al. Method for Solving the Sine-Gordon equations, - Phys.Rev.Letts, 1973, vol.20, p.1262-1267.
4. Захаров В.Е., Фаддеев Л.Д., Тахтаджян Л.А. Полное описание решений уравнения sine-Gordone. - ДАН СССР, 1974, № 6, с.219-231.
5. Карпман В.И. Нелинейные волны в диспергирующих средах. - М.: Наука, 1973. - 123 с.
6. Гапонов-Грехов А.В., Рабинович М.И. Л.И.Мандельштам и современная теория нелинейных колебаний и волн. - УФН, 1979, т.128, вып.4, с.579-624.
7. Кадомцев Б.Б. Коллективные явления в плазме. - М.: Наука, 1976. - 254 с.
8. Андронов А.А. Собрание трудов. - М.: Изд-во АН СССР, 1955. - 653 с.
9. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. - М.: Гостехиздат, 1957. - 235 с.
10. Хаяси Т. Нелинейные колебания в физических системах. - М.: Мир, 1968. - 432 с.
11. Бутенин Н.В., Неймарк Ю.И., Фуфаев Н.Е. Введение в теорию нелинейных колебаний. - М.: Наука, 1976. - 363 с.
12. Каботинский А.М. Концентрационные автоколебания. - М.: Наука, 1974. - 422 с.
13. Ахманов С.И., Хохлов Р.В. Проблемы нелинейной оптики. - М.: ВИНТИ, 1964. - 382 с.
14. Бломберген Л. Нелинейная оптика. - М.: Мир, 1966. - 312 с.
15. Цитович В.Н. Нелинейные эффекты в плазме. - М.: Наука, 1970. - 418 с.
16. Неймарк Ю.И. Метод точечных отображений в теории нелинейных колебаний. - М.: Наука, 1972. - 292 с.

17. Виноградова М.Б., Руденко О.В., Сухоруков А.П. Теория волн. - М.: Наука, 1979. - 384 с.
18. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. Нелинейные волны. - М.: Наука, 1979. - 45 с.
19. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. - М.: Наука, 1979. - 527 с.
20. Ikezi H. Solitons in Action. - New-York: Academic Press, 1978, p.153.
22. Горшков К.А., Островский Л.А., Папко В.В. Взаимодействие и связанные состояния солитонов, как классических частиц. - ЖЭТФ, 1976, т.71, с.585.
23. Лэкс П.Д. Полное описание решений некоторых уравнений. - Математика, 1969, т.13, с.128-143.
24. Kawahara T. Oscillatory solitary waves in dispersive media. - J. Phys. Soc. Japan, 1972, vol.33, No.1, p.260-264.
25. Воловик Г.Е., Минеев В.П. Частицеподобные солитоны в сверхтекучих фазах He<sup>3</sup>. - ЖЭТФ, 1977, т.73, вып. 2(8), с.767-773.
26. Ландау Л.Д. Собр. трудов. К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел. - М.: Наука, 1958, с.512.
27. Ахиезер И.А., Барьяхар В.Г., Каганов М.И. Спиновые волны в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. - УФН, 1960, т.71, с.533-549.
28. Ахиезер И.А., Боровик А.Е. К теории спиновых волн конечной амплитуды. - ЖЭТФ, 1967, т.52, вып.2, с.508-519.
29. Ахиезер И.А., Боровик А.Е. О возбуждении нелинейных спиновых волн в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. - ФТТ, 1968, т.10, вып.6, с.1609-1615.
30. Елеонский В.М., Кирова Н.Н. Самолокализованные состояния магнитного момента во вращающемся магнитном поле. - ЖЭТФ, 1978, т.75, вып.2(8), с.658-662.
31. Давыдов А.С., Кислуха Н.И. Солитоны в одномерных молекулярных цепях. - ЖЭТФ, 1976, т.71, вып.9, с.1091-1095.
32. Pushkarov D.I., Pushkarov Kh.I. Solitons in One-Dimensional Ferromagnetic Systems. - Phys.Stat.Sol.(b), 1977, vol.81, p.703-711.

33. Holstein T., Primakoff H. Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet. - Phys. Rev., 1940, vol.58, p.1098-1113.
34. Pushkarov D.I., On the theory of thermal conductivity in quantum crystals. - Phys. Stat. Sol.(b), 1977, vol.80, p.339-351.
35. Pushkarov Kh.I., Pushkarov D.I., Vlahov I.P. Solitary Bound States of Magnons and Lattice Deformation in Ferromagnets with Biquadratic Exchange. - Phys.Stat.Sol. (b), 1978, vol.90, p.361-372.
36. Pushkarov Kh.I., Pushkarov D.I. Solitary Bound State of Magnons and Lattice Deformation in an Anharmonic One-Dimensional Ferromagnet. - Phys.Stat.Sol.(b), 1976, vol.93, p.735-741.
37. Anderson P.W. Considerations on the Flow of Superfluid Helium. - Rev.Mod.Phys., 1966, vol.38, p.298-304.
38. Pushkarov D.I., Pushkarov Kh.I. Quasi-Classical Description of the Heisenberg Ferromagnet: Soliton Solution. - Phys.Stat.Sol.(b), 1978, vol.85, p.K89-K93.
39. Büttner H., Bilz H. Solitary Wave Solitons in a Diatomic Lattice. - In: Solitons and Condensed Matter Physics. New-York: Springer, 1978, p.162-166.
40. Yajima N., Satsuma I. Soliton Solutions in a Diatomic Lattice System. - Progress of Theoretical Physics, 1979, vol.62, No.2, p.370-378.
41. Mihaly L. Soliton Model for the Dielectric Permeability of Some Quasi One-Dimensional Charge Transfer Salts. - Solid State Commun, 1979, vol.31, p.399-402.
42. Su W.P., Schrieffer I.R., Heeger A.I. Solitons in Polyacetylene. - Phys.Rev.Letts, 1979, vol.42, No.25, p.1698-1701.

## СОЛИТОНЫ В УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ.

## II. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В первой части настоящего обзора (см. статью этого сборника) рассматривались классические и квазиклассические подходы, возникающие при рассмотрении уединенных волн (солитонов) в упорядоченных системах. В настоящей работе дается обзор квантомеханических подходов, используемых при решении этой задачи, а также рассматривается солитонное решение, как связанное состояние большого числа магновнов.

Состояния системы магновнов в гейзенберговской анизотропной цепочке спинов неоднократно исследовались ранее [1-6]. Рассмотрим подробнее вопрос о характеристиках волновых функций и энергиях связанных состояний. Рассмотрим систему с гамильтонианом [8]:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{l=1}^N \left[ \frac{1}{g} (S_l^x S_{l+1}^x - S_l^y S_{l+1}^y) + S_l^z S_{l+1}^z \right], \quad (I.1)$$

где  $\vec{S}_l$  - оператор спина в  $l$ -м узле,  $1 \leq l < \infty$ ,  $J > 0$ . Стационарные состояния такой системы в обычно принятой классификации характеризуются значением вектора  $z$ -й проекции полного спина. Это возможно благодаря коммутации оператора  $S^z$  с гамильтонианом. Если  $S_0^z$  соответствует основному состоянию системы,  $S_0^z = -\frac{1}{2}N$  при  $S = 1/2$  о состояниях с заданным  $n = S^z - S_0^z$  говорят, как о состояниях с  $n$  магновнами. Случай  $n = 1$  соответствует спиновым волнам Блоха. Нахождение энергии состояний с  $n \geq 2$  связано с учетом взаимодействий между магновнами. В изотропной гейзенберговской модели двухмагновная задача точно решена при любом числе измерений и для любого спина [9]. При  $n \geq 3$  реальные результаты полу-

чены только для спина  $S = 1/2$ . Мы ограничимся в дальнейшем этим значением спина. В одномерном случае Бете впервые показал, что взаимодействие между спиновыми волнами приводит к связанным состояниям, т.е. комплексам из двух и более перевернутых спинов в соседних узлах, распространяющихся вместе по кристаллу. Энергия таких состояний дается формулой

$$\varepsilon_n = (1 - \cos k) / n,$$

где  $k$  - импульс центра инерции системы магнов. За начало отсчета энергии принято основное состояние  $E_0 = -N/4$ . Здесь и дальше энергия измеряется в единицах обменного интеграла. Для системы (I.I) Орбах обобщил частично метод Бете и для энергии связанных состояний двух магнов получим выражение

$$[3]: \quad \varepsilon_2 = 1 - \frac{1}{g^2} \cos^2 \frac{k}{2}.$$

В последнее время появилась работа [10], где при помощи техники Фаддеева рассматривалась трехмагнонная задача для модели Гейзенберга. К полученному там интегральному уравнению в одномерном случае были применены численные методы. В работе [11] было сделано обобщение на случай трех магнов в модели с гамильтонианом (I.I). В сильно анизотропной цепочке  $\text{CoCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были обнаружены связанные состояния 2+5 магнов [12], а затем теми же авторами теоретически найдено асимптотическое выражение для  $\varepsilon_n$  при  $g \gg 1$  [13]:

$$\varepsilon_n \approx \sqrt{-1/2g^2}, \quad n > 2.$$

Полученное уравнение неплохо согласуется с экспериментом.

Многомагнонная задача сводится к диагонализации гамильтониана в подпространстве волновых функций

$$L_n = \left\{ S_{m_1}^+ S_{m_2}^+ \dots S_{m_n}^+ |0\rangle \right\},$$

где  $S_m^+ = S_m^x + iS_m^y$  - оператор рождения магнов,  $|0\rangle$  - основное состояние. Если  $\Psi_n \in L_n$ , то  $H\Psi_n \in L_n$  и решение уравнения Шредингера  $H\Psi_n = E_n\Psi_n$  можно разложить по базису в  $L_n$ :

$$\Psi_n = N^{-1/2} \sum_{m_1, m_2, \dots, m_n} B_{m_1, \dots, m_n} S_{m_1}^+ S_{m_2}^+ \dots S_{m_n}^+ |0\rangle.$$

Предположим, что  $m_1 < m_2 < \dots < m_n$ . Вид уравнений для определения амплитуд  $B_{m_1 \dots m_n}$  зависит от того, имеются ли среди индексов  $m_j$  пары, удовлетворяющие условию  $m_j - 1 = m_{j-1}$ . Такие пары в дальнейшем будем называть ближайшими соседями. В общем случае, когда все  $m_j - m_{j-1} > 1$ , подстановка в уравнение Шредингера дает

$$(\varepsilon - n) B_{m_1 \dots m_n} + \frac{1}{2g} \sum_{j=1}^n (B_{m_1 \dots m_{j-1} \dots m_n} + B_{m_1 \dots m_{j+1} \dots m_n}) = 0. \quad (I.2)$$

Для одной пары ближайших соседей соответствующие уравнения имеют вид:

$$(\varepsilon - n + 1) B_{m_1 \dots m_j, m_j + 1 \dots m_n} + \frac{1}{2g} \sum_{j=1}^{n-1} (B_{m_1 \dots m_{j-1} \dots m_n} + B_{m_1 \dots m_{j+1} \dots m_n}) = 0.$$

Штрих у суммы означает, что опущены нефизические амплитуды  $B_{m_1 \dots m_j, m_j \dots m_n}$ ,  $B_{m_1 \dots m_{j+1}, m_j + 1 \dots m_n}$ . Это является следствием того, что для  $S = I/2$  будет  $(S_m^+)^2 = (S_m^-)^2 = 0$ . Аналогично можно записать и  $n$  уравнений для случаев, когда имеется  $p$  пар ближайших соседей. Тогда в первом слагаемом вместо  $\varepsilon - n + 1$  будет стоять  $\varepsilon - n + p$ , а в сумме должны быть опущены  $2p$  нефизических амплитуд ( $p \leq n - 1$ ).

Ищем решение в виде

$$B_{m_1 \dots m_n} = A \exp \left\{ i \frac{\kappa}{n} (m_1 + \dots + m_n) \right\} \prod_{r=1}^{n-1} r_r^{m_{r+1} - m_r}. \quad (I.3)$$

Здесь  $\kappa$ , как обычно, импульс центра инерции,  $A$  - нормированный множитель,  $r_r$  - неизвестные. Подставляя это выражение в (I.2) и сокращая на  $B_{m_1 \dots m_n}$ , получим

$$\varepsilon - n + \frac{1}{2g} \sum_{j=0}^{n-1} \left[ e^{-i\kappa/n} \frac{r_{j+1}}{r_j} + e^{i\kappa/n} \frac{r_j}{r_{j+1}} \right] = 0. \quad (I.4)$$

Мы определили  $r_0 = r_n = 1$ . Аналогично можно получить еще  $n-1$  уравнений:

$$\begin{aligned} \varepsilon - n + 1 + \frac{1}{2g} \sum_{j=0}^{n-1} \left[ e^{-i\kappa/n} \frac{r_{j+1}}{r_j} + e^{i\kappa/n} \frac{r_j}{r_{j+1}} \right] &= \\ = \frac{1}{2gr_r} (e^{-i\kappa/n} r_{r+1} + e^{i\kappa/n} r_{r-1}), & \quad r = 1, 2, \dots, n-1. \end{aligned} \quad (I.5)$$

Остальные уравнения, соответствующие случаям, когда имеются две или более пар ближайших соседей, являются следствием (I.4) и (I.5). Вычитая (I.5) из (I.4), получим систему из  $n-1$  уравнений для определения  $n-1$  неизвестных  $r_1, r_2, \dots, r_{n-1}$ :

$$2gr_r = e^{i\kappa r/n} r_{r-1} + e^{-i\kappa r/n} r_{r+1}, \quad r_0 = r_n = 1, \quad r=1, 2, \dots, n-1. \quad (I.6)$$

Решение этой системы линейных уравнений можно записать в виде

$$r_r = U_{n-1}^{-1}(\eta) [e^{i\kappa r/n} U_{n-r-1}(\eta) + e^{i\kappa(r-n)/n} U_{r-1}(\eta)], \quad (I.7)$$

где  $U_n(\eta)$  — полиномы Чебышева второго рода. Для них, в частности, имеем  $U_0=1, U_1(\eta)=2\eta$ . Они подчиняются рекуррентному соотношению

$$U_{n+1}(\eta) = 2\eta U_n(\eta) - U_{n-1}(\eta).$$

Нетрудно показать, что  $|r_r| \leq 1$ , причем равенство достигается лишь при  $k=0$  и  $\eta = 1$ . Следовательно, в состоянии с волновой функцией  $\Psi_n$  перевернутые спины в основном будут находиться в соседних узлах, что соответствует максимуму амплитуды (I.3), как функции от расстояний  $m_j - m_{j-1}$ . Амплитуды  $B_{m_1 \dots m_n}$  можно нормировать на 1, коэффициент  $A$  в (I.3) определяется из условия

$$\sum_{m_j - m_{j-1} = 0} |B_{m_1 \dots m_n}|^2 = 1.$$

Мы распространили суммирование по  $m_j - m_{j-1}$  до бесконечности ввиду быстрой сходимости выписанного ряда. В этом смысле нормировка волновой функции при больших  $N$  не зависит от  $N$ . Из (I.4) с учетом (I.6) для энергии получаем

$$\epsilon_n = 1 - \frac{1}{2g} [r_1 e^{-i\kappa/n} + r_{n-1} e^{i\kappa/n}].$$

Подставляя сюда  $r_1$  и  $r_{n-1}$  из (4.7), имеем

$$\epsilon_n = 1 - \frac{1}{g} \frac{U_{n-2}(\eta) + \cos \kappa}{U_{n-1}(\eta)}. \quad (I.8)$$

Для  $n = 3$  отсюда получаем

$$\varepsilon_3 = 1 - \frac{1}{g} \frac{2g + \cos k}{4g^2 - 1}$$

Значения  $\varepsilon_3$ , получаемые из этой формулы, совпадают с результатами численного расчета. Интересно проследить за изменением энергии  $\varepsilon_n$  с изменением анизотропии  $g$ . С увеличением  $g$  величина  $\varepsilon_n(g, k)$  растет от начального значения  $\varepsilon_n = (1 - \cos k)/n$  при  $g = 1$ , до предельного  $\varepsilon_n = 1$  при  $g = \infty$ . При этом  $\varepsilon_n$  и растет быстрее, чем меньше  $|k|$ . Из (1.8) видно и поведение  $\varepsilon_n(g, k)$  при изменении  $k$ : энергия убывает по мере удаления от края зоны Бриллюэна. В этом отношении анизотропия не вносит ничего нового в качественную картину по сравнению со случаем  $g = 1$ . Рассмотрим состояния системы, где имеется комплекс из  $n$  связанных магнов с общим импульсом  $k_n$  и такой же комплекс из  $p$  магнов с суммарным импульсом  $k - k_n$ . Энергия системы в этом случае запишется как сумма:

$$\varepsilon_n(k) + \varepsilon_p(k - k_n) = 2 - \frac{1}{g} \left[ \frac{U_{n-2} + \cos k_n}{U_{n-1}} + \frac{U_{p-2} + \cos(k - k_n)}{U_{p-1}} \right] \equiv \tilde{\varepsilon}$$

Легко найти минимум этой функции по  $k_n$ :

$$\tilde{\varepsilon}_{\min} = 2 - \frac{1}{g} \left[ \frac{U_{n-2}}{U_{n-1}} + \frac{U_{p-2}}{U_{p-1}} \right] - b(g, k),$$

где

$$b(g, k) = [g U_{n-1}]^{-2} + [g U_{p-1}]^{-2} + 2[g^2 U_{n-1} U_{p-1}]^{-1} \cos k.$$

Энергия  $\tilde{\varepsilon}_{\min}$  больше, чем энергия связанного состояния  $n+p$  магнов с тем же общим импульсом  $k$ . Анизотропия существенно сказывается на ширине комплекса - чем больше  $g$ , тем меньше расплывание комплексов. При достаточно большом  $g$  связанные состояния магнов существуют и при  $k = 0$ . Это улучшает возможность их наблюдения.

## Солитон как связанное состояние большого числа магнонов

Проанализируем еще раз гамильтониан вида:

$$\mathcal{H} = \sum_{\kappa} \varepsilon(\kappa) a_{\kappa}^{\dagger} a_{\kappa} + \mathcal{H}_1,$$

где  $S_{\pm}(\ell) = S - a_{\ell}^{\dagger} a_{\ell}$ . Величина  $a^{\dagger}(\ell) a(\ell)$  имеет смысл оператора числа спиновых отклонений на узле  $\ell$ ,  $S$  - значение спина,  $\varepsilon(\kappa)$  - энергия одномагнонного состояния,  $\mathcal{H}_1$  - описывает взаимодействие магнонов. Рассмотрим связанные состояния магнонов в одномерном и трехмерном ферромагнетиках с произвольным значением спина в узле при наличии одноионной анизотропии. Предварительное рассмотрение этого вопроса было проведено в работах [6, 8, 14-17]. Например, в [34] методом Марченко [35] найден новый класс частных решений - солитонного типа нелинейного уравнения Ландау-Лифшица, описывающий динамику анизотропной ферромагнитной среды с учетом магнитодипольного взаимодействия. Взаимодействие магнонов обусловлено обменным взаимодействием.

Однако известно, что порожденная обменным взаимодействием амплитуда рассеяния двух магнонов пропорциональна  $I(a_{\kappa_1}, a_{\kappa_2})$ , где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  - волновые векторы сталкивающихся спиновых волн. Поэтому в длинноволновом приближении ( $a_{\kappa} \rightarrow 0$ ) взаимодействие обменного происхождения становится исчезающе малым. В то же время взаимодействие магнонов за счет энергии одноионной анизотропии

$$\mathcal{H} = -\frac{\beta M_0 M_0}{S} \sum_{\ell} S_{2\ell}^2,$$

где  $S_{\ell}$  - оператор спина в  $\ell$ -м узле ( $S$  - величина спина),  $\beta$  - константа магнитной анизотропии ( $\beta > 0$ ),  $M_0$  - магнетон Бора,  $M_0 = 2\mu_0 S / a^3$  - намагниченность насыщения, дает отличную от нуля амплитуду рассеяния спиновых волн даже в пределе  $\kappa \rightarrow 0$ . Для гамильтониана парного взаимодействия магнонов можно получить выражение

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{L} \sum V(\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4) a_1^{\dagger} a_2^{\dagger} a_3 a_4 \Delta(\kappa_1 + \kappa_2 - \kappa_3 - \kappa_4),$$

где  $\Delta(\kappa)$  - символ Кронекера,  $L$  - длина цепочки и амплитуда взаимодействия, при  $\kappa \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow -V_0 = -2\mu_0^2 \beta$ . Интересуясь

только длинноволновым приближением ( $ak \ll 1$ ), ограничимся учетом лишь контактного взаимодействия магнов. Тогда

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{V_0}{L} \sum_i a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4 \Delta(k_1 + k_2 - k_3 - k_4).$$

При таком упрощении гамильтониана можно описывать лишь те неоднородные состояния магнетика, для которых характерный волновой вектор магнона удовлетворяет условию  $\tilde{I}(ak)^2 \ll \mu_0 \beta M_0$ .

Перепишем теперь гамильтониан в длинноволновом приближении

$$\mathcal{H} = \sum_k [\varepsilon_0 + \tilde{I}(ak)^2] a_k^\dagger a_k - \frac{V_0}{L} \sum_k a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4 \Delta(k_1 + k_2 - k_3 - k_4),$$

где  $\varepsilon_0 = \hbar \omega_0 = 2\mu_0 \beta M_0$  — частота однородного ферромагнитного резонанса,  $\tilde{I}$  по порядку величины совпадает с обменным интегралом. В координатном представлении парное взаимодействие магнов описывается потенциальной энергией

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i,j} U(x_i - x_j), \quad U(x) = -aV_0 \delta(x),$$

где  $x_i$  — координата  $i$ -й квазичастицы. Задача о связанном состоянии  $N$  бозонов, взаимодействующих по такому закону допускает точное решение [15]:

$$\varphi(x_1, \dots, x_N) = \exp \left\{ -\frac{\mu_0 \beta M_0}{\tilde{I}a} \sum_{i,j} |x_i - x_j| \right\},$$

а энергия связанного состояния  $E(N)$  определяется формулой

$$E(N) = N\varepsilon_0 \left( 1 - \frac{N^2 - 1}{3N^2} \right), \quad N_1 = 4S \left( \frac{\tilde{I}}{2\mu_0 \beta M_0} \right)^{1/2}.$$

Предположим, что число  $N_1 \gg 1$ . При  $N \gg 1$ ,

$$\tilde{I}(ak)^2 \approx \left( \frac{N}{N_1} \right)^2 \mu_0 \beta M_0.$$

Следовательно, гамильтониан такого вида можно использовать лишь для описания связанных состояний магнов с  $N \ll N_1$ . Весьма существенным является предположение  $N_1 \gg 1$ , эквивалентное предположением о малости энергии магнитной анизотропии по сравнению с обменной ( $\mu_0 \beta M_0 \ll \tilde{I}$ ). Рассмотрим теперь другой подход к поставленной задаче. Рассмотрим опять уравнение Ландау-Лифшица [7]:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \frac{2M_0}{\hbar} [\vec{H}_{\text{eff}} \times \vec{M}], \quad \vec{H}_{\text{eff}} = -\frac{\delta W}{\delta \vec{M}}$$

Рассмотрим локализованные решения, для которых  $\vec{M}(\vec{r}) \rightarrow M_0$  при  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ .

Пусть

$$M_z = M_0 \cos \theta, \quad M_x + iM_y = M_0 \sin \theta e^{i\varphi}.$$

Рассмотрим решения, для которых  $\theta = \theta(\vec{r})$ ,  $\varphi = \omega t$ ,  $\omega = \text{const}$  где угол  $\theta(\vec{r}) \rightarrow 0$  при  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ . Уравнение Ландау-Лифшица теперь применяется в виде

$$\frac{\alpha}{\beta} \Delta \theta - \sin \theta \cos \theta + \frac{\omega}{\omega_0} \sin \theta = 0,$$

где  $\alpha = \hbar a^2 / 2\mu_0 M_0$  - обменная константа. Вводя координат  $\xi$  вдоль цепочки, получим уравнение

$$\frac{\alpha}{\beta} \frac{d^2 \theta}{d\xi^2} - \sin \theta \cos \theta + \frac{\omega}{\omega_0} \sin \theta = 0.$$

Локализованное решение этого уравнения, монотонно спадающее при  $\xi \rightarrow \pm \infty$ , может быть записано в элементарных функциях:

$$\text{tg} \frac{\theta}{2} = \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\omega} \right)^{1/2} \text{sech} \left\{ \left[ \frac{\beta}{\alpha} \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\omega} \right)^{1/2} (\xi - \xi_0) \right] \right\},$$

$$\xi_0 = \text{const}.$$

Энергия солитона будет равна

$$E = 4a^2 M_0^2 (\alpha \beta)^{1/2} \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \right)^{1/2}.$$

Найдем также число спиновых отклонений  $N$ , соответствующее самолокализованному колебанию с частотой  $\omega$ :

$$N = N_1 \text{arctg} \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\omega} \right)^{1/2}, \quad \omega = \frac{\omega_0}{ch^2(N/N_1)}.$$

Отметим еще одно важное соотношение:

$$E(N) = \varepsilon_0 N_1 \text{th} \left( \frac{N}{N_1} \right).$$

При  $N \gg N_1$  получаем [18, 19]:

$$E = \varepsilon_0 N_1 = 4a^2 M_0^2 \sqrt{\alpha \beta}.$$

Рассмотрим сейчас солитонные состояния, центр тяжести которых покоится. В терминах квазичастиц подобные состояния отвечают равному нулю суммарному импульсу магнонов, образующих связанное состояние. Так как гамильтониан, описывающий магнонную систему, не инвариантен относительно преобразований Галилея, то, во-первых, не очевидно определение суммарного импульса связанного состояния большого числа магнонов, а, во-вторых, не существует стандартной процедуры перехода от неподвижного локализованного решения уравнения движения намагниченности к стационарному движущемуся решению.

Рассмотрим теперь [20] движущееся в пространстве солитонное решение. Уравнения движения в угловых переменных имеют вид:

$$M_x = M_0 \sin \theta \cos \varphi, \quad M_y = M_0 \sin \theta \sin \varphi,$$

$$M_z = M_0 \cos \theta,$$

$$\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{2M_0}{\hbar M_0} \frac{\delta W(\theta, \varphi)}{\delta \varphi},$$

$$\sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2M_0}{\hbar M_0} \frac{\delta W(\theta, \varphi)}{\delta \theta},$$

где  $W(\theta, \varphi)$  — плотность энергии ферромагнетика. Рассматривая эти уравнения как уравнения для полей  $\theta$  и  $\varphi$ , можно ввести функцию Лагранжа соответствующего поля:

$$L = \frac{\hbar M_0}{2M_0} (1 - \cos \theta) \frac{\partial \varphi}{\partial t} - W(\theta, \varphi).$$

Рассмотрим простейшее выражение для плотности энергии одноосного ферромагнетика в однородном магнитном поле, направленном вдоль оси анизотропии:

$$W = \frac{1}{2} \alpha M_0^2 [(\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \varphi)^2] +$$

$$+ \frac{1}{2} \beta M_0^2 \sin^2 \theta + M_0 H (1 - \cos \theta),$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля.

Пусть  $\theta = \theta(\xi, t)$ ,  $\varphi = \varphi(\xi, t)$ . Тогда:

$$\alpha \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - [\beta + \alpha \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right)^2] \cos \theta \sin \theta + \frac{\hbar}{2M_0 M_0} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \sin \theta = \frac{\hbar}{M_0} \sin \theta,$$

$$\alpha \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \sin^2 \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) - \frac{\hbar}{2M_0 M_0} \frac{\partial \theta}{\partial t} \sin \theta = 0.$$

Будем искать решение этого уравнения в виде:

$$\theta = \theta(\xi - vt), \quad \varphi = \Psi(\xi - vt) + \omega' t,$$

где  $\omega'$  - частота прецессии намагниченности в системе отсчета, движущейся с постоянной скоростью  $v$ . Функции  $\theta(\xi)$ ,  $\Psi(\xi)$  находятся из системы уравнений

$$\frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - \cos \theta \sin \theta \left[ 1 + \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}\right)^2 \right] + \frac{\sin \theta}{\omega_0} (\omega - v \frac{d\Psi}{d\xi}) = 0,$$

$$\frac{\alpha}{\beta} \frac{d}{d\xi} \left( \sin^2 \theta \frac{d\Psi}{d\xi} \right) - \frac{v_0}{\omega_0} \frac{d}{d\xi} \sin \theta = 0,$$

где  $\hbar \omega_0 = 2\beta M_0 M_0$  и  $\omega_0$  - совпадает с частотой однородного резонанса малых колебаний намагниченности при  $H=0$ , а

$$\omega = \omega' - 2M_0 \hbar / v.$$

Потребуем выполнения условий

$$\theta(\pm\infty) = 0, \quad \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right| < \infty, \quad \xi \rightarrow \pm\infty.$$

Принтегрировав последнее уравнение, получим

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = -\frac{\beta v}{2\alpha \omega_0} \frac{1}{\cos^2 \theta/2}.$$

Решение первого уравнения можно выразить в виде

$$\hbar^2 \frac{\theta}{2} = \frac{(\alpha \alpha^2 / \beta \Omega)}{\text{ch}^3 [\alpha (\xi - vt)] + \frac{1}{2} (\Omega_1 / \Omega - 1)}, \quad (2.1)$$

где

$$\frac{\alpha}{\beta} \alpha^2 = 1 - \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\beta}{2} \left( \frac{v}{2\omega_0} \right)^2,$$

$$\Omega^2 = \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 + \frac{\beta}{2} \left( \frac{v}{\omega_0} \right)^2, \quad \Omega_1 = \frac{\beta}{2\alpha} \left( \frac{v}{\omega_0} \right)^2 + \frac{\omega}{\omega_0}.$$

Линейный размер области возмущения равен

$$\Delta \xi = \frac{1}{\alpha} = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{1/2} \left[1 - \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\beta}{2} \left(\frac{v}{2\omega_0}\right)^2\right]^{-1/2}$$

Необходимо также отметить неравенство

$$\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\beta}{2} \left(\frac{v}{2\omega_0}\right)^2 < 1,$$

вытекающее из требования  $\alpha^2 > 0$ . Линеаризуя уравнение и полагая  $\frac{d\psi}{d\xi} = 0$ , приходим к длинноволновому закону дисперсии свободного магнона:

$$\tilde{\omega}(\vec{k}) = \omega_0 \left(1 - \frac{\alpha}{\beta} k^2\right),$$

где  $\tilde{\omega}$  - частота магнона в лабораторной системе отсчета. Введем групповую скорость магнона

$$\vec{v} = \frac{d\tilde{\omega}}{d\vec{k}} = 2 \left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \omega_0 \vec{k}$$

и запишем закон дисперсии в системе отсчета, движущейся со скоростью  $\vec{v}$ :

$$\omega = \tilde{\omega} - \vec{k}\vec{v} = \omega_0 \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(\frac{v}{2\omega_0}\right)^2\right].$$

Если при  $\omega > 0$  положить  $v = 0$ , то это решение переходит в известное нам уже выражение. При  $\omega = 0$ ,  $v \neq 0$  параметры решения принимают простой вид

$$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \chi^2 = 1 - \left(\frac{v}{v_m}\right)^2, \quad \Omega = 2 \left(\frac{v}{v_m}\right), \quad \Omega_1 = 2 \left(\frac{v}{v_m}\right)^2,$$

а само решение описывает уединенную спиновую волну (магнитный солитон),  $v_m = 2 \omega_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$ .

При  $\omega < 0$ ,  $v = 0$  - локализованная прецессия намагниченности происходит в "обратном направлении":

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{\omega_0 - \omega}}{|\omega|} \operatorname{csch} \left[ \sqrt{\frac{\beta}{2}} \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0}\right)^{1/2} (\xi - \xi_0) \right].$$

Переход от угла  $\theta = \pi$  к углу  $\theta = -\pi$  в этом решении при неизменном направлении прецессии сопровождается скачком фазы  $\psi$  на половину периода ( $\delta\psi = -\pi$ ). Точка  $v = \omega = 0$  является особой точкой, и решение превращается в решение, описывающее поворачивающуюся доменную стенку:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \exp \left[ \sqrt{\frac{\beta}{2}} (\xi - \xi_0) \right].$$

Энергия нелинейной волны в магнитном поле  $H$  равна

$$E(H) = a^2 \int_{-\infty}^{+\infty} W(\theta, \varphi; \eta) d\xi.$$

Интегрируя и используя (2.1), можно записать

$$\begin{aligned} E(H) &= 4\alpha a^2 \times M_0^2 + 2M_0 NH = \\ &= 4a^2 \sqrt{\alpha \beta} M_0^2 \left[ 1 - \frac{\omega}{\omega_0} - \left( \frac{v}{v_m} \right)^2 \right]^{1/2} - 2M_0 NH. \end{aligned}$$

Импульс самолокализованной волны определяем, как импульс поля намагниченности:

$$\begin{aligned} P &= -a^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \frac{dL}{d(\partial \varphi / \partial t)} d\xi = \\ &= \frac{1}{\pi_0} P_0 \arccos \frac{\Omega_i}{\Omega}, \quad P_0 = \frac{\pi \hbar}{2} \sqrt{\beta \alpha} N_1. \end{aligned}$$

Число магнонов  $N$  определим, как число спиновых отклонений

$$N = \frac{a^2}{2M_0} \int_{-\infty}^{+\infty} [M_0 - M_z(\xi, t)] d\xi = \frac{N_1}{2} \operatorname{arsh} \left( \frac{2\beta}{\Omega} \sqrt{\alpha/\beta} \right),$$

где

$$N_1 = \frac{2a^2 M_0}{M_0} \sqrt{\alpha/\beta}.$$

Зная связь интегралов движения  $N$  и  $P$  с параметрами  $v$  и  $\omega$ , последние можно выразить через  $N$  и  $P$ :

$$\omega = \omega_0 \left[ \left( \cos \frac{\pi P}{2P_0} / \operatorname{ch} \frac{N}{N_1} \right)^2 - \left( \sin \frac{\pi P}{2P_0} / \operatorname{sh} \frac{N}{N_1} \right)^2 \right],$$

$$v = v_m \sin \left( \frac{\pi P}{P_0} \right) / \operatorname{sh} \left( \frac{2N}{N_1} \right).$$

Аналогичное рассмотрение этого вопроса содержится в [21-24]. Необходимо отметить, что учет магнитодипольного взаимодействия в ферромагнетике приводит к перепрошивке постоянной анизотропии [20]. Например, в [25] авторы получают аналитическое решение для одномерного солитона с учетом магнитодипольного взаимодействия. Оно отвечает периодическому движению намагниченности в солитоне при неподвижном его центре тяжести и в пределе описывает рассеяние двухдоменных границ. Исчерпывающее описание динамики магнитных солитонов в одномерной модели ферромагнетика, не включающее магнитоди-

польного взаимодействия и основанное на методе обратной задачи теории рассеяния, рассматривается, например, /26-28/.

### Топологические солитоны

Ранее рассматривались либо не локализованные в трех измерениях солитоны (доменные стенки, "жи") [31], либо локализованные нетопологические солитоны [7]. Локализованным солитонам отвечает однородное на бесконечности распределение  $\vec{M}(\vec{r})$ . Следовательно, при топологическом анализе солитона изучаются свойства отображения трехмерного пространства  $\{\vec{r}\}$  с тождественными на бесконечности удаленными точками (эквивалентными трехмерной сфере  $S^3$ ) на двумерную сферу  $\vec{m}^2=1$ , где  $\vec{m} = \vec{M}/M_0$ ,  $M_0$  - намагниченность насыщения. Отображению  $S^3 \rightarrow S^2$  отвечает инвариант Хопфа, принимающий целочисленные значения. Отображение Хопфа удобно провести [32], построив отображение  $\{\vec{r}\}$  на множество трехмерных поворотов  $\hat{O} \in SO(3)$  степени  $z$ , такое, что  $O_{ik} \rightarrow \delta_{ik}$  при  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ , и подействовав  $\hat{O}$  на вектор  $\vec{m}(\vec{r}) = \frac{\hat{O}}{z}$ . Отображение с  $z = \pm 1$  отвечает

$$\vec{m} = \frac{\hat{O}}{z} \cos 2\chi + \hat{R}(\hat{R} \frac{\hat{O}}{z})(1 - \cos 2\chi) + [\hat{R}, \frac{\hat{O}}{z}] \sin 2\chi, \quad (3.1)$$

где  $\hat{R}(\hat{r})$  пробегает единичную сферу при пробегании вектором  $\hat{r}$  единичной сферы  $\chi = \chi(r, \theta)$ ,  $\chi(0, \theta) = \pi$ ,  $\chi(\infty, \theta) = 0$ ,  $r, \theta$  - сферические координаты. Вид  $\hat{R}, \chi$  определяется минимизацией энергии ферромагнетика с учетом (3.1). Даже в простейшем случае изотропного ферромагнетика

$$w_L\{\vec{m}\} = (\alpha M_0^2/2) \int (\nabla m)^2 d\vec{r}, \quad (3.2)$$

где  $\alpha = (I z a^2/2 \mu_0 M_0)$ ,  $I$  - обменный интеграл,  $\hat{S}$  - спин атома,  $a$  - постоянная решетки, уравнения для  $\hat{R}, \chi$  проинтегрировать не удастся. Однако они автономны, т.е. вид решения зависит от произвольной постоянной  $R$ , определяющей размер солитона. Асимптотики решения имеют вид:

$$\hat{R}(\hat{r}) \rightarrow \pm \hat{r} \text{ при } z = \pm 1 \quad (3.3)$$

$$\chi(r, \theta) = \begin{cases} \pi - (r/R) & , r \rightarrow 0 \\ \chi_0 (R/r)^2 & , r \rightarrow \infty \end{cases}$$

т.е. энергия солитона  $\sim R$ . Однако уравнения динамики намагниченности обладают важным интегралом движения - число спиновых отклонений:

$$S_z \{ \vec{m} \} = (M_0/2\mu_0) \int (1 - m_z) d\vec{r}. \quad (3.4)$$

Для решения (3.1), отлично от нуля и значение момента импульса для намагниченности  $\vec{L}$ , однако  $\vec{L}$  выражается через  $S_z$  ( $\vec{L} = -(\hbar Z S_z) \hat{z}$ ). Задавая  $S_z$ , тем самым фиксируется и  $R$ , и препятствуем схлопыванию солитона. Можно убедиться, что:

$$S_z \sim S(R/a)^3 \text{ или } R \sim a(S_z/S)^{1/3}.$$

Выражая энергию солитона через  $S_z$ , получаем:

$$E \sim S I (S^2 S_z)^{1/3}.$$

Диссипация энергии солитона и связанное с этим уменьшение  $S_z$ , т.е.  $R$ , может происходить только за счет медленного излучения магнонов с импульсом  $\hbar k$  и энергией  $\epsilon(k)$ . Так как этот процесс возможен при  $\epsilon(k) \leq (dE/dS_z)$ , т.е.  $k \leq 1/R$ , а его амплитуда  $\sim \dot{S}_z (a k)^2$ , время жизни солитона  $\tau = S_z / (dS_z/dt)$  при  $S_z \gg S$  велико по сравнению с  $1/\hbar$ :

$$\tau \sim (I/\hbar S) (S/S_z)^{5/3}. \quad (3.5)$$

Кроме статистических решений вида (3.1) уравнения допускают зависящее от времени, но стационарное с квантовой точки зрения решение, в которых намагниченность прецессирует вокруг оси  $\hat{z}$  с фиксированной частотой  $\omega$  [17]:

$$\hat{R}_z = \hat{R}_z(\hat{F}); \hat{R}_x + i\hat{R}_y = R^{(+)}(\hat{F}) e^{-i\omega t}$$

или  $m_x + im_y = m^{(+)}(\hat{F}) e^{-i\omega t}$ .

Эти решения отвечают минимуму функционала [45]

$$[W\{\vec{m}\} + \hbar\omega S_z\{\vec{m}\}]$$

и для них:

$$\chi \sim (\chi_r) \exp(-r\sqrt{\omega/2a\mu_0 M_0}) \text{ при } r \rightarrow \infty.$$

Вопрос о том, какому значению соответствует минимум энергии солитона при заданном значении топологического заряда, остается открытым.

## Численные решения

Наряду с аналитическими методами решения, значительная математическая сложность решаемых уравнений вызывает необходимость и в численном анализе солитонных решений с использованием ЭВМ. Подобный подход возник практически одновременно с нахождением аналитических решений солитонного типа (см., например, [33-36]). В работе [33] был проведен, например, численный анализ решений, полученных Ахизером и Боровиком [28, 33]. Исследовалось взаимодействие двух уединенных спиновых волн, распространяющихся в магнитоупорядоченной среде. Эксперимент показал, что решения типа уединенных волн удовлетворяют асимптотически принципу суперпозиции и, следовательно, система допускает  $N$ -солитонное решение. Разностная схема была получена с использованием вариационного принципа [39]. В работе [40] численно исследовалось взаимодействие солитонов в анизотропной модели Гейзенберга в длинноволновом пределе. В [41] исследовались магнитные солитоны с учетом магнитодипольного взаимодействия в одномерном ферромагнетике. В [42] наличие таких солитонов подтверждалось экспериментально.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bethe H. Zur Theorie der Metalle. - Z. Physik, 1931, vol. 71, p. 205-226.
2. Rodrigues S. Linear Antiferromagnetic Chain. - Phys. Rev., 1959, vol. 116, p. 1474-1477.
3. Orbach R. Linear Antiferromagnetic Chain with Anisotropic Coupling. - Phys. Rev., 1958, vol. 112, p. 309-316.
4. Griffiths R. Magnetization Curve at Zero Temperature for the Antiferromagnetic Heisenberg Linear Chain. - Phys. Rev., 1964, vol. 133A, p. 768-775.
5. des Cloizeaux J., Pearson I. Spin wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain. - Phys. Rev., 1962, vol. 128, p. 2131-2139.
6. Обчинников А.А. Комплексы нескольких спинов в линейной гейзенберговской цепочке. - Известия АН УССР, 1967, т. 5, вып. 2, с. 48-51.

7. Иванов Б.А., Косевич А.М. Связанные состояния большого числа магнонов в ферромагнетике с одноионной анизотропией. - ЖЭТФ, 1977, т.72, вып.5, с.2000-2015.
8. Гочев И.Г. Связанные состояния магнонов в линейной анизотропной цепочке. - ЖЭТФ, 1971, т.61, вып.4(10), с.1674-1678.
9. Маттис Д. Теория магнетизма. - М.: Мир, 1967. - 282 с.
10. Majumdar C. Application of the Faddeev Method to the Three-Spin Deviation. - Phys.Rev., 1970, vol.11, p.287-297.
11. Majumdar C., Mukhopadhyay G. Three magnon bound states. - Phys.Letts., 1970, vol.A31, p.219-321.
12. Torrance J., Tinkham M. Far-infrared absorption in  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . - J.Appl.Phys., 1968, vol.39, p.822-823.
13. Torrance I., Tinkham M. Magnon bound states in anisotropic linear chains. - Phys.Rev., 1969, vol.187, p.587-594.
14. Овчинников А.А. О структуре одномерной цепочки типа полугетилена. - ЖЭТФ, 1963, т.56, с.1354-1357.
15. McGuire I.B. Interacting fermions in one dimension. - Phys.Rev., 1965, vol.B6, No.3, p.432-439.
16. Wortis M. Bound States of two Spin waves in the Heisenberg ferromagnet. - Phys. Rev., 1963, vol.132, p.85-97.
17. Silderglitt R., Torrance I. Effect of Single-Ion Anisotropy on Two-Spin Wave Bound State in a Heisenberg Ferromagnet. - Phys.Rev., 1970, vol.B2, p.772-779.
18. Косевич А.М., Ковалев А.С. Самолокализация колебаний в одномерной ангармоничной цепочке. - ЖЭТФ, 1974, т.67, с.1793-1804.
19. Богдан М.М., Косевич А.М. Квантование самолокализованных колебаний в одномерной ангармоничной цепочке. - ФНТ, 1976, т.2, с.794-802.
20. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. Нелинейная локализованная волна намагниченности ферромагнетика, как связанное состояние большого числа магнонов. - ФНТ, 1977, т.3, с.906-921.

21. Волжан Е.Б., Гиоргадзе Н.П., Патаров А.Д. О слабонелинейных магнитоупругих колебаниях в ферромагнетиках. - ЖЭТФ, 1976, т.70, с.1330-1339.
22. Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. - М.: Мир, 1977. - 346 с.
23. Цукерник В.М., Филатова Л.Д. Термодинамические и высокочастотные свойства парамагнетика с отрицательной константой анизотропии при низких температурах. - ЖЭТФ, 1969, т.56, с.1290-1296.
24. Елеонский В.М., Кирова Н.Н., Кулагин Н.Е. О магнитных солитонах, распространяющихся вдоль оси анизотропии. - Письма ЖЭТФ, 1979, т.29, вып.10, с.601-605.
25. Иванов Б.А., Косевич А.М., Бабич И.М. О локализованных колебаниях в ферромагнетике. - Письма ЖЭТФ, 1979, т.29, вып.12, с.777-780.
26. Lakshmanan M.L. Continuum Spin System an exactly Solvable dynamical system. - Phys.Letts., 1977, vol.161, p.53-54.
27. Takhtajan L.A. Variational Treatment of disordered systems with correlations. - Phys.Letts., 1977, vol.164, p.235.
28. Боровик А.А.  $N$ -солитонные решения нелинейного уравнения Ландау-Лифшица. - Письма ЖЭТФ, 1978, т.28, вып.10, с.629-632.
29. Дзялошинский И.Е., Иванов Б.А. Локализованные топологические солитоны в ферромагнетике. - Письма ЖЭТФ, 1979, т.29, вып.9, с.592-595.
30. Ковалев А.С., Косевич А.М., Маслов К.В. Магнитный вихрь - топологический солитон в ферромагнетике с анизотропией типа легкая ось. - Письма ЖЭТФ, 1979, т.30, вып.6, с.321-324.
31. Воловик Г.Е., Минеев В.П. Исследование особенностей в сверхтекучем  $^3\text{He}$  и жидких кристаллах методами гомотопической топологии. - ЖЭТФ, 1977, т.72, с.2256-2274.
32. Воловик Г.Е., Минеев В.П. Частицеподобные солитоны в сверхтекучих фазах  $^3\text{He}$ . - ЖЭТФ, 1977, т.73, с.767-773.
33. Боровик А.Е., Маслов К.В. Двухсолитонные решения уравнений Ландау-Лифшица в нелинейной динамике ферромагнетиков. - ФНТ, 1978, т.4, № 1, с.94-100.

34. Buttner H., Bilz H. Solitary Wave Solitons in a Lattice. - In: Solitons and Condensed Matter Physics. - New-York: Springer, 1978, p.162-166.
35. Марченко В.А. Операторы Штурм-Лиувилля и их приложения. - Киев: Наукова думка, 1977. - 184 с.
36. Петвиашвили В.И., Цвелодуб О.Ю. Подковообразные солитоны на стекающей вязкой пленке жидкости. - ДАН СССР, 1978, т.238, с.1321-1323.
37. Захаров В.Е., Рубенчик А.М. О нелинейном взаимодействии высокочастотных и низкочастотных волн. - ЖПМТФ, 1972, № 5, с.84-98.
38. Леонтович М.А. К истории открытия комбинированного рассеяния света. - УФН, 1978, т.126, с.673-677.
39. Власов К.Б., Оноприенко Л.Г. Резонансные явления в магнитоодносных монокристаллах ферродизлектриков, обладающих доменной структурой. - ФММ, 1963, т.15, с.45-55.
40. Wright I., Tjon I. Solitons in continuous Heisenberg spin chain. - Phys.Rev., 1977, vol.213, p.3470-3477.
41. Елеонский В.М., Киров Н.Н., Кулагин И.Е. О предельных скоростях и типах волн магнитного момента. - ЖЭТФ, 1978, т.74, с.1814-1822.
42. Котлянский Б.Я., Прозорова Л.А., Наблюдения распространения спиновых волн в антиферромагнетиках. - Письма ЖЭТФ, 1977, т.19, № 4, с.225-229.
43. Ребби К. Солитоны. - УФН, 1980, т.130, вып.2, с.329-356.

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИЧНЫХ ОПЕРАТОРОВ В РАСЧЕТАХ  
 МЕЖИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

Теоретическое определение величин, характеризующих сегнетоэлектрические кристаллы и происходящие в них процессы, связано с проведением расчетов в рамках некоторой микроскопической модели. Зачастую такие расчеты проводятся в пренебрежении перекрыванием волновых функций соседних атомов и обменом электронами между ними. Однако такое приближение не всегда оправдывается как в чистом, так и в примесном кристалле. Что касается попыток учесть обменные эффекты, то они обычно проводятся в рамках схемы Ю ЛКАО. Представляет интерес исследовать возможности метода Гайтлера-Лондона в этом отношении.

В настоящей статье рассмотрена система двух взаимодействующих между собой электронных оболочек, центрированных на разных ядрах, и получены общие выражения для матричных элементов симметричных одно- и двухэлектронных операторов, а также энергия терма в одноконфигурационном приближении. При рассмотрении использован подход [1-3], являющийся модификацией метода Гайтлера-Лондона; на имеющиеся отличия от этих работ будет указано по ходу изложения.

Полностью антисимметризованную функцию рассматриваемой системы запишем в виде:

$$\Psi_{12} = \hat{A} |n_1 l_1^{N_1} \Gamma_1 \rangle |n_2 l_2^{N_2} \Gamma_2 \rangle. \quad (1)$$

Здесь и далее будем использовать нечетные индексы для волновых функций, центрированных на ядре  $a$ , а четные - на  $b$ . Волновая функция  $|n_\alpha l_\alpha^{N_\alpha} \Gamma_\alpha \rangle$ , где  $\Gamma_\alpha = \chi_\alpha S_\alpha L_\alpha M_{S_\alpha} M_{L_\alpha}$ ,  $\alpha = 1, 2$ , описывает состояние оболочки эквивалентных электронов с учетом их неразличимости. Оператор  $\hat{A}$ , антисимметризуящую волновую функцию относительно обмена между двумя

центрами, запишем, с учетом только однократных перестановок, в виде:

$$\hat{A} \approx \left[ \binom{N_1 + N_2}{N_1} \right]^{-1/2} \left( 1 - \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{l=N_1+1}^{N_1+N_2} \hat{P}_{il} \right), \quad (2)$$

где  $\hat{P}_{il}$  - оператор перестановки электронов  $i$  и  $l$ . При таком выборе  $\hat{A}$ , в отличие от [2], имеем:

$$\hat{A}^2 = 1 - \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{l=N_1+1}^{N_1+N_2} \hat{P}_{il}. \quad (3)$$

Здесь и далее индексы  $i, j, \kappa = 1, \dots, N_1$  будут нумеровать электроны оболочки, центрированной на  $a$ , а  $l, m, n = N_1 + 1, \dots, N_1 + N_2$  - на  $b$ .

Рассмотрим симметричные операторы  $\hat{F}$  и  $\hat{Q}$ :

$$\hat{F} = \hat{F}_1 + \hat{F}_2, \quad (4)$$

$$\hat{F}_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \hat{f}_i, \quad \hat{F}_2 = \sum_{l=N_1+1}^{N_1+N_2} \hat{f}_l, \quad (5)$$

$$\hat{Q} = \hat{Q}_1 + \hat{Q}_2 + \hat{Q}_{12}, \quad (6)$$

$$\hat{Q}_1 = \sum_{i,j=1}^{N_1} \hat{q}_{ij}, \quad \hat{Q}_2 = \sum_{l,m=N_1+1}^{N_1+N_2} \hat{q}_{lm}, \quad \hat{Q}_{12} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{l=N_1+1}^{N_1+N_2} \hat{q}_{il}. \quad (7)$$

Матричные элементы этих операторов, связывающие состояния, относящиеся к одной и той же конфигурации рассматриваемой системы, можно, пользуясь эрмитовостью  $\hat{A}$  и отбрасывая члены, соответствующие более чем однократным перестановкам между центрами, привести к виду ( $R$  заменяет  $F_1, F_2, Q_1, Q_2$  или  $Q_{12}$ ):

$$\langle \Psi_{12} | R | \Psi_{34} \rangle \approx \langle \Gamma_1 \Gamma_2 | R (1 - \sum_{i,l} \hat{P}_{il}) | \Gamma_3 \Gamma_4 \rangle. \quad (8)$$

Используя эквивалентность электронов, эти выражения можно переписать в следующем виде:

$$\langle \Psi_{12} | R | \Psi_{34} \rangle \approx R^d + R^{\text{ex}}, \quad (9)$$

где

$$F_1^d = N_1 \langle \Gamma_1 | f_i | \Gamma_3 \rangle \delta_{\Gamma_2 \Gamma_4}, \quad (10)$$

$$Q_1^d = \binom{N_1}{2} \langle \Gamma_1 | q_{ij} | \Gamma_3 \rangle \delta_{\Gamma_2 \Gamma_4}, \quad (11)$$

$$Q_{12}^d = N_1 N_2 \langle \Gamma_1 \Gamma_2 | q_{il} | \Gamma_3 \Gamma_4 \rangle, \quad (12)$$

$$F_1^{ex} = -N_1 N_2 \langle \Gamma_1 \Gamma_2 | \{ f_i + (N_1 - 1) f_j \} P_{il} | \Gamma_3 \Gamma_4 \rangle, \quad (13)$$

$$Q_1^{ex} = -N_1 N_2 \langle \Gamma_1 \Gamma_2 | \{ (N_1 - 1)(q_{ij} + q_{jl}) + (N_1 - 1) q_{ik} \} P_{il} | \Gamma_3 \Gamma_4 \rangle, \quad (14)$$

$$Q_{12}^{ex} = -N_1 N_2 \langle \Gamma_1 \Gamma_2 | \{ q_{il} + (N_1 - 1)(N_2 - 1) q_{jlm} \} P_{il} | \Gamma_3 \Gamma_4 \rangle. \quad (15)$$

Выражения для  $F_2^d$ ,  $Q_2^d$ ,  $F_2^{ex}$ ,  $Q_2^{ex}$  получаются соответственно из формул (10), (11), (13) и (14) путем замены

$$1 \leftrightarrow 2, 3 \leftrightarrow 4, i \leftrightarrow l, j \leftrightarrow m, k \leftrightarrow n, \quad (16)$$

причем как в тех, так и в других принято  $j, k \neq l$  и  $m, n \neq l$ .

Таким образом, матричные элементы симметричных операторов распадаются на две части. Первая, прямая (с верхним индексом  $d$ ), присутствует и при использовании неантисимметризованных произведений функций  $|\Gamma_1\rangle$  и  $|\Gamma_2\rangle$ . Вторая, обменная ( $ex$ ), обусловлена учетом электронного обмена между центрами.

В частном случае единичного оператора получаем из (10) и (13) выражение для многоэлектронного интеграла перекрытия:

$$\langle \Psi_{12} | \Psi_{34} \rangle \approx \delta(\Gamma_1 \Gamma_2, \Gamma_3 \Gamma_4) - J, \\ J = N_1 N_2 \langle \Gamma_1 \Gamma_2 | P_{il} | \Gamma_3 \Gamma_4 \rangle \quad (17)$$

( $\delta$  - символ Кронекера).

Для перехода в полученных выражениях к матричным элементам по одноэлектронным волновым функциям в приближении центрального поля используем разложение [4]:

$$|nl^N \Gamma\rangle = \sum_{f's'l'} (-1)^{N-c} G_{f's'l'}^{cSL} \times \\ \times \sum_{\substack{M'M \\ M'_s m_s}} [L' l L] [M' m M] [S' \frac{1}{2} S] [M'_s m M_s] |nl^{N-1} \Gamma\rangle |nl m m_s\rangle. \quad (18)$$

Здесь  $G$  - генеалогический коэффициент,  $[ ]$  - коэффициенты Клебша-Гордона. В результате получим:

$$F_1^d = \sum O_{m_1, m_3} \langle a_1 | f_i | a_3 \rangle \delta_{\Gamma_2 \Gamma_4}, \quad (19)$$

$$Q_1^d = \frac{1}{2} \sum O_{m_1, m'_1, m_3, m'_3} \langle a_1 a'_1 | q_{ij} | a_3 a'_3 \rangle \delta_{\Gamma_2 \Gamma_4}, \quad (20)$$

$$Q_{12}^d = \sum O_{m_1, m_3} O_{m_2, m_4} \langle a_1 a_2 | q_{ij} | a_3 a_4 \rangle, \quad (21)$$

$$F_1^{ex} = \sum \Omega_{m, m', m_3, m'_3; m_2, m_4} \langle a'_1 | f_i | a'_3 \rangle \langle a_1 | a_4 \rangle \langle a_2 | a_3 \rangle, \quad (22)$$

$$F_{12}^{ex} = \sum \Omega_{m_1, m_3; m_2, m_4} \{ \langle a_1 | f_i | a_4 \rangle \langle a_2 | a_3 \rangle + \\ + \langle a_2 | f_i | a_3 \rangle \langle a_1 | a_4 \rangle \}, \quad (23)$$

$$Q_1^{ex} = Q_1^{ex, h} + Q_1^{ex, c}, \quad (24)$$

$$Q_1^{ex, h} = \sum \Omega_{m, m', m_3, m'_3; m_2, m_4} \times \\ \times \{ \langle a_1 a'_1 | q_{ij} | a_3 a'_3 \rangle \langle a_2 | a_3 \rangle + \langle a_1 a_2 | q_{ij} | a'_3 a_3 \rangle \langle a_1 | a_4 \rangle \}, \quad (25)$$

$$Q_4^{ex,c} = \sum \Omega_{m_1, m_1', m_1'', m_3, m_3', m_3''; m_2, m_4} \times \langle a_1' a_1'' | q_{jk} | a_3' a_3'' \rangle \langle a_1 | a_4 \rangle \langle a_2 | a_3 \rangle, \quad (26)$$

$$Q_{12}^{ex} = Q_{12}^{ex,ex} + Q_{12}^{ex,c}, \quad (27)$$

$$Q_{12}^{ex,ex} = \sum \Omega_{m_1, m_3; m_2, m_4} \langle a_1 a_2 | q_{il} | a_4 a_3 \rangle, \quad (28)$$

$$Q_{12}^{ex,c} = \sum \Omega_{m_1, m_1', m_3, m_3'; m_2, m_2', m_4, m_4'} \times \langle a_1' a_2' | q_{jm} | a_3' a_4' \rangle \langle a_1 | a_4 \rangle \langle a_2 | a_3 \rangle. \quad (29)$$

Второй верхний индекс в (23)–(29) с, h или ex указывает на наличие в формуле кулоновского, гибридного или обменного матричного элемента оператора. Суммирование в (19)–(29) производится по всем магнитным квантовым числам, от которых зависит выражение, стоящее под знаком суммы. Приняты следующие обозначения.

$$a_\alpha = \begin{cases} n_1, l_1, m_\alpha & \text{при } \alpha = 1, 3; \\ n_2, l_2, m_\alpha & \text{при } \alpha = 2, 4. \end{cases}$$

$$O_{m_1, m_3} = N_1 \sum_{f_1' L_1'} G_{f_1' S_1' L_1'}^{f_1 S_1 L_1} G_{f_3' S_3' L_3'}^{f_3 S_3 L_3} [L_1', l_1, L_1] [L_1', l_1, L_3] [M_1', m_1, M_1] [M_3', m_3, M_3], \quad (30)$$

$$O_{m_1, m_1', m_3, m_3'} = N_1 (N_1 - 1) \sum_{f_1' L_1'} \sum_{f_1'' L_1''} \sum_{f_3' S_3' L_3'} G_{f_1' S_1' L_1'}^{f_1 S_1 L_1} G_{f_3' S_3' L_3'}^{f_3 S_3 L_3} \times$$

$$\begin{aligned}
 & \times G_{f_1' s_1' L_1'}^{f_2 s_2 L_2} G_{f_1'' s_1'' L_1''}^{f_2' s_2' L_2'} [L_1' l_1 L_1'] [L_1'' l_1 L_1''] \times \\
 & \times [L_3' l_1 L_3'] [L_1' l_1 L_3'] [L_1'' l_1 L_3''] [L_3'' l_1 L_3''] ,
 \end{aligned} \tag{31}$$

$$\begin{aligned}
 O_{m_1 m_1' m_1'' m_2 m_2' m_2''} &= \frac{N_1(N_1-1)(N_1-2)}{2} \sum_{f_1' L_1'} \sum_{f_1'' s_1'' L_1''} \sum_{f_1''' s_1''' L_1'''} G_{f_1' s_1' L_1'}^{f_1'' s_1'' L_1''} \times \\
 & \times G_{f_1'' s_1'' L_1''}^{f_1''' s_1''' L_1'''} G_{f_1''' s_1''' L_1'''}^{f_2 s_2 L_2} G_{f_2 s_2 L_2}^{f_2' s_2' L_2'} G_{f_2' s_2' L_2'}^{f_2'' s_2'' L_2''} \times \\
 & \times [L_1' l_1 L_1'] [L_1'' l_1 L_1''] [L_1''' l_1 L_1'''] [L_3' l_1 L_3'] \times \\
 & \times [L_3'' l_1 L_3''] [L_1' l_1 L_3''] [L_1'' l_1 L_3''] [L_3' l_1 L_3''] \times \\
 & \times [L_3'' l_1 L_3''] [L_1''' l_1 L_3''] ,
 \end{aligned} \tag{32}$$

где  $M_\alpha' = M_\alpha - m_\alpha$ ,  $M_\alpha'' = M_\alpha' - m_\alpha'$ . Обозначения, аналогичные (30) и (31), введены ранее в [3]. Далее,

$$\begin{aligned}
 \Omega_{\{m_1\}, \{m_2\}; \{m_3\}, \{m_4\}} &= \\
 &= - \sum_{s_1' s_2'} J^{(s)} O_{\{m_1\}, \{m_2\}} O_{\{m_3\}, \{m_4\}} ,
 \end{aligned} \tag{33}$$

где  $\{m\} = m$ , или  $mm'$ , или  $mm'm''$ , и

$$J^{(s)} = \frac{1}{2} \delta(s, M_{s1} s_2 M_{s2}, s_3 M_{s3} s_4 M_{s4}) -$$

$$- \sum_q J_{13}^{(s)} J_{24}^{(s)} , \tag{34}$$

$$J_{43}^{(s)} = \sqrt{3(2S_1+1)(2S_3+1)} (-1)^{-S_1-2S_2-M_{S1}} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} S_1, S_1 \\ S_3, \frac{1}{2} 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} S_1, 1, S_3 \\ -M_{S1}, 0, M_{S3} \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Окончательные выражения для  $F_2^d$ ,  $Q_2^d$ ,  $F_2^{ex}$ ,  $Q_2^{ex}$ ,  $Q_2^{ex,h}$ ,  $Q_2^{ex,c}$  и  $J_{24}^{(s)}$  получаются соответственно из формул (19), (20), (22), (24), (25), (26) и (35) с помощью замены (16).

В случае вычисления диагонального матричного элемента формула (23) упрощается в связи с тем, что два члена в фигурных скобках приводят к результирующим суммам, отличающимся друг от друга лишь комплексным сопряжением. То же происходит с (25).

Выражение для  $J$  из (17) через одноэлектронные интегралы перекрывания имеет вид:

$$J = \sum_{s_1' s_2'} J^{(s)} J^{(x)} \quad (36)$$

$$J^{(x)} = \sum O_{m_1, m_3} O_{m_2, m_4} \langle a_1 | a_2 \rangle \langle a_4 | a_3 \rangle \quad (37)$$

Применим полученные результаты к вычислению энергии термина в одноконфигурационном приближении. Гамильтониан рассматриваемой системы в кристаллическом поле сегнетоэлектрика запишем в виде

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{Q}, \quad (38)$$

где  $\hat{F}$  и  $\hat{Q}$  имеют структуру (4)-(7); причем

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_a(r_{ai}) + U_b(r_{bi}) + U_{cryst}(r_i), \quad (39)$$

$$f_{ie} = \frac{e^2}{r_{ie}}, \quad (40)$$

$r_{ai}$  - расстояние от  $a$ -го ядра до  $i$ -го электрона. Величина  $U_a(r_{ai})$  включает потенциальную энергию  $i$ -го электрона в поле ядра  $a$  и, в случае необходимости, в эффективном поле электронов соответствующего остова,  $U_b(r_{bi})$  -

то же для ядра и остова  $b$ .  $U_{\text{cryst}}(\vec{r}_e)$  представляет собой энергию электрона в кристаллическом поле (без учета поля, создаваемого центрами  $a$  и  $b$ ).

В одноконфигурационном приближении с учетом формул (8), (9) и (17) получаем:

$$\bar{H} = \frac{\langle \psi_{12} | H | \psi_{12} \rangle}{\langle \psi_{12} | \psi_{12} \rangle} \approx E^d + E^{ex}, \quad (41)$$

$$E^d = F_1^d + F_2^d + Q_1^d + Q_2^d + Q_{12}^d, \quad (42)$$

$$E^{ex} = F_1^{ex} + F_2^{ex} + Q_1^{ex} + Q_2^{ex} + Q_{12}^{ex} - E^d J, \quad (43)$$

причем в формулах (17), (19)-(21), (30)-(32), (34) и (35) следует положить  $\Gamma_3 = \Gamma_1$ ,  $\Gamma_4 = \Gamma_2$ . Последний член в формуле (43) возникает в связи с тем, что в отличие от [2] здесь учтены члены первого порядка по  $\hat{P}_{12}$  также и в нормировочном интеграле. Отдельные обменные члены в  $\bar{H}$  были рассмотрены ранее: (28) в [1], (25) в [2], (25), (28), а также (22) и (25) для кулоновского взаимодействия с чужим ядром - в [3].

Из полученных формул следует, что эффекты электронного обмена между центрами связаны не только со взаимодействием электронов, централизованных на одном и том же или на разных центрах, но и со взаимодействием электронов с кристаллическим полем.

Полученные выражения могут найти применение и в других задачах, связанных с рассмотрением двухцентральной системы во внешнем поле.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ирхин Ю.П. Теория обменного взаимодействия для случая нескольких магнитных электронов на атом. - ЖЭТФ, 1966, т.50, вып.2, с.379-394.
2. Дружинин В.В. Понижение параметров Слейтера у примесного иона. - ФТТ, 1967, т.9, вып.9, с.2463-2468.
3. Нарумис Ю.П., Батарунас И.В. Обменные взаимодействия в гомоатомных молекулах. - В кн.: Теория электронных оболочек атомов и молекул. - Вильнюс: Минтис, 1971, с.197-200.
4. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. - М.: Физматгиз, 1963. - 640 с.

Б.П. Заполь

ЛГУ им. П. Стучки ( Рига )

Н.А. Кулагин

ХГУ им. А.М. Горького ( Харьков )

## ОБМЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ ПРИМЕСНОГО ИОНА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

1. В связи с проведением успешных экспериментов теоретическое исследование влияния фазового перехода на спектры примесных ионов в сегнетоэлектриках представляет большой интерес. Расчеты спектров примесных ионов и свойств активированных кристаллов в рамках микроскопической теории обычно проводятся с использованием волновых функций свободных ионов. Однако в таком приближении нельзя объяснить многие свойства кристаллов. В последние годы появились работы (см., например, [1,2]), где сделаны попытки найти изменение волновых функций ионов при их переходе из свободного состояния в кристалл путем учета в уравнениях самосогласованного поля центрально-симметричного потенциала окружения. При этом, однако, рассматривается только кулоновская часть потенциала. Пренебрежение влиянием обменного взаимодействия между центрами допустимо при рассмотрении спектров примесных ионов в кристаллах с доминирующей ионной связью, но не обоснованно для кристаллов, претерпевающих фазовый переход. Настоящая работа содержит вывод выражения для энергии кластера, состоящего из примесного иона и окружающих его лигандов с учетом обмена между центрами.

2. Рассмотрим взаимодействие оболочки эквивалентных электронов примесного иона, находящейся в состоянии  $|n_1, l_1^{N_1}, \Gamma_1\rangle$ , и аналогичной оболочки иона лиганда в состоянии  $|n_2, l_2^{N_2}, \Gamma_2\rangle$  ( $\Gamma_2 = \chi_2 S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2}$ ), причем волновая функция каждой из оболочек антисимметрична относительно перестановки своих электронов. Заряд ядра примеси обозначим  $Z_a$ , лиганда -  $Z_b$ ,

расстояние между ядрами -  $\rho$ . Гамильтониан всей системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{W}, \quad (I)$$

где  $\hat{H}_1, (\hat{H}_2)$  - гамильтониан изолированного иона примеси (лиганда);  $\hat{W}$  - оператор взаимодействия между ионами;

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{01} + U_{11}, \quad (2)$$

$$\hat{H}_{01} = \sum_i \hat{h}_{ai}, \quad (3)$$

$$\hat{h}_{ai} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_{ai}, \quad (4)$$

$$U_{11} = \sum_{i,j} U_{ij}; \quad (5)$$

$$\hat{W} = \hat{U}_{1b} + \hat{U}_{2a} + \hat{U}_{12} + \hat{U}_{ab}, \quad (6)$$

$$\hat{U}_{1b} = \sum_i U_{bi}, \quad (7)$$

$$U_{ai} = -\frac{Z_a e^2}{r_{ai}}; \quad (8)$$

$$\hat{U}_{12} = \sum_{i,l} U_{il}, \quad (9)$$

$$U_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}; \quad (10)$$

$$\hat{U}_{ab} = \frac{Z_a Z_b}{\rho^2}. \quad (11)$$

Здесь и далее индексы  $i, j, \kappa = 1, \dots, N$  нумеруют электроны примеси,  $l, m, n = N_1 + 1, \dots, N_1 + N_2$  - лиганда,  $a$  и  $b$  указывают на ядра примеси и лиганда,  $r_{ai}$  и т.п. - расстояния между соответствующими частицами. Выражения (3) и (5) описывают соответственно гамильтониан оболочки независимых электронов примеси в поле своего ядра и взаимодействие этих электронов между собой; (6) - взаимодействие ионов примеси и лиганда, (7) и (9) - взаимодействие электронов примеси с ядром (соответственно электронами) лиганда; (II) - ядер между собой (этот член в дальнейшем опускаем). Выражения для  $\hat{H}_2, \hat{A}_{02}, \hat{U}_{2b}, U_{22}$  и  $U_{2a}$  получаются из формул (2)-(5) и (7) заменой

$$1 \leftrightarrow 2, a \leftrightarrow b, i \leftrightarrow l, j \leftrightarrow m. \quad (12)$$

Волновую функцию системы, антисимметричную относительно перестановки любой пары электронов, запишем в виде

$$\Psi_{12} = \hat{A} |n_1 l_1^{N_1} \Gamma_1 \rangle |n_2 l_2^{N_2} \Gamma_2 \rangle, \quad (13)$$

где оператор  $\hat{A}$  производит "окончательную" антисимметризацию волновой функции относительно перестановок электронов, центрированных на разных центрах (см. [3,4]).

3. Члены, входящие в гамильтониан, могут быть сгруппированы так, что становится явной его симметричная структура:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + U_{ee},$$

где

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} + U_{2b} + U_{2a} \quad (14)$$

представляют собой одноэлектронный, а

$$U_{ee} = U_{11} + U_{22} + U_{12} \quad (15)$$

- двухэлектронный симметричные операторы всей системы. Поэтому для нахождения среднего значения гамильтониана по волновым функциям (13) можно применить аппарат, развитый в [4].

Результат запишем в виде:

$$E = E^d + E^{ex} \quad (16)$$

где  $E^d$  включает в себя энергии  $E_1$  и  $E_2$  изолированных ионов примеси и лиганда, формулы для которых известны [5], а также диагональный прямой матричный элемент оператора (6) взаимодействия ионов, равный

$$E_{12}^d = U_{1b}^d + U_{2a}^d + U_{12}^d, \quad (17)$$

причем, первый член сводится к выражению (17) из [4] с оператором  $U_b(r_{bi})$ , второй отличается от него заменой (12), третий сводится к (19) из [4] с оператором  $U_i^c$ . Величина (17) в настоящей статье не будет нас непосредственно интересовать.

$E^{ex}$  в (16) представляет собой энергию обменного взаимодействия между оболочками примеси и лиганда.

$$E^{ex} = E_1^{ex} + E_2^{ex} + E_{12}^{ex} + E_0^{ex}, \quad (18)$$

$$E_1^{ex} = H_{01}^c + U_{1b}^c + 2U_{11}^h + U_{11}^c, \quad (19)$$

$$E_2^{ex} = H_{02}^c + U_{2a}^c + 2U_{22}^h + U_{22}^c, \quad (20)$$

$$E_{12}^{ex} = 2H_{01}^{ex} + 2U_{1b}^{ex} + U_{12}^c + U_{12}^{ex}, \quad (21)$$

$$E_0^{ex} = -E^d J = -(E_1 + E_2 + E_{12}^d) J. \quad (22)$$

Слагаемые в (18)-(21) определяются формулами работы [4] согласно приведенной таблице. В первой графе дано обозначение величины (индекс  $c$ ,  $h$  и  $ex$  указывают на наличие кулоновского, гибридного или обменного матричного элемента оператора), во второй - ссылка на формулу работы [4], которая дает выражение для этой величины, в третьей - одно- или двухэлектронный оператор, который нужно подставить в эту формулу вместо  $f$  или  $q$ .

Величина	Формула [4]	Операторы
$H_{01}^c$	(22)	$h_{af}$
$U_{1b}^c$	(22)	$u_{bj}$
$U_{11}^c$	(26)	$u_{jk}$
$2H_{01}^{ex}$	(23)	$h_{ai}, h_{al}$
$2U_{1b}^{ex}$	(23)	$u_{bi}, u_{bl}$
$2U_{11}^h$	(25)	$u_{ij}, u_{il}$
$U_{12}^c$	(29)	$u_{jm}$
$U_{12}^{ex}$	(28)	$u_{ic}$

Величины  $H_{02}^c$ ,  $U_{2a}^c$ ,  $U_{22}^h$  и  $U_{22}^c$  могут быть получены с помощью замены (12). Отметим, что формула (21) инвариантна относительно этой замены.  $J$  связано с многочастичным интегралом перекрытия и определено в (36) [4], причем в случае диагонального матричного элемента вместо (34) [4] получаем:

$$J^{(s)} = \frac{1}{2} - J_1^{(s)} J_2^{(s)}, \quad (23)$$

$$J_1^{(s)} = 2(S_1 - S_1') \cdot \frac{M_{S1}}{S_1' + \frac{1}{2}}, \quad \diamond (24)$$

причем  $2(S_1 - S_1') = \pm 1$ ;  $J_2^{(s)}$  записывается аналогично.

Наличие гибридных и обменных интегралов в выражении для  $E^{ex}$  приводит к нелокальным членам в уравнениях самосогласованного поля.

4. Для приближенного вычисления двухцентровых интегралов произведем перенос подынтегральных функций с центра  $b$  на центр  $a$ . Введем вектор  $\vec{\rho}$ , направленный из точки  $a$  в точку  $b$ , так что  $\vec{r}_{bi} = \vec{r}_{ai} - \vec{\rho}$ , и обозначения для сферических координат:

$$\begin{aligned} \vec{\rho} &= (r, \theta, \phi), \quad \Omega = (\theta, \phi), \\ \vec{r}_i &= (r_i, \vartheta_i, \varphi_i), \quad \omega_i = (\vartheta_i, \varphi_i). \end{aligned} \quad (25)$$

Воспользуемся формулой переноса сферической функции на другой центр (/6/, формула (5.17.35)):

$$\begin{aligned} r_{bi}^{l_2} Y_{l_2 m_2}(\omega_{bi}) &= \prod_{l_2}^{-1} \sum_{l=0}^{l_2} A_{l_2 l} r_{ai}^l \rho^{l_2-l} \\ &\cdot \{ C_l(\omega_{ai}) \otimes C_{l_2-l}(\Omega) \}_{l_2 m_2}, \end{aligned} \quad (26)$$

где

$$\prod_{ab \dots k} = [(2a+1)(2b+1) \dots (2k+1)]^{1/2}, \quad (27)$$

$$A_{l_2 l} = (-1)^{l_2-l} (2l_2+1) \sqrt{\frac{(2l_2)!}{(4\pi)(2l)! (2l_2-2l)!}}, \quad (28)$$

$C_l$  - сферические гармоники,  $\{\otimes\}$  - тензорное произведение. Для произвольной функции от  $r_{bi}$  запишем двойное разложение по  $\vec{r}_{ai}/\rho$  и по полиномам Лежандра от угла между векторами  $\vec{r}_{ai}$  и  $\vec{\rho}$  (ср. [37]), которое после применения теоремы сложения для сферических функций принимает вид:

$$\begin{aligned} f(r_{bi}) &= \sum_{u=0}^{\infty} (C_u(\omega_{ai}) \cdot C_u(\Omega)) \times \\ &\times \sum_{s=0}^{\infty} r_{ai}^{u+2s} \hat{B}_{us} f(\rho). \end{aligned} \quad (29)$$

Операторы  $\hat{V}_{us}$ , действующие на переменную  $\rho$ , могут быть выведены из результатов работы [7]. Формулы (26) и (29) справедливы при  $r_{ai} \ll r_{bi}$ . При обратном переносе (с  $a$  на  $b$ ) в них следует произвести замену  $a \leftarrow b$  и домножить члены суммы (29) на  $(-1)^{u+l_1-l}$ .

5. В результате применения формул переноса (37)-(41) в выражениях для  $E_{12}^d$  и  $E^{ex}$  появляется в явном виде зависимость от углов  $\Omega$ . Имея в виду дальнейшее обобщение формализма на случай нескольких лигандов и учитывая, что во многих случаях лиганды расположены симметрично вокруг примеси, мы усредняем полученные выражения по  $\Omega$ . В результате получаем сферическое приближение для прямого и обменного потенциалов взаимодействия между примесью и лигандом. Величины, усредненные по углам, будем обозначать индексом 0 наверху. Они могут быть выражены обычным образом через приведенные (на что указывает верхний индекс  $\gamma$ ) диагональные матричные элементы соответствующих операторов.

$$E_{\beta}^{\epsilon x 0} = \sum_L \prod_L^2 E_{\beta}^{\epsilon x 0 \gamma} \left\{ \sum_M \begin{pmatrix} L_1 L_1 L \\ M_1 M_1 M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_2 L_2 L \\ M_2 M_2 M \end{pmatrix} \times \right. \\ \left. \times (-i)^{L_1 - M_1 + L_2 - M_2 - M} \right\}, \quad (30)$$

где  $\beta = 1, 2$  или  $I, 2$ .

Подобное преобразование может быть записано и для каждого из слагаемых в формулах (19)-(21), причем индексы 0 и  $\gamma$  используются в том же смысле. Кроме того, так же преобразуется выражение  $(E_1 + E_2) J^0$ , входящее в (22); его приведенный матричный элемент обозначим  $(E_1 + E_2) J^{0\gamma}$ . Оставшаяся часть (22) зависит от большего числа внешних переменных:

$$(E_{12}^d J)^0 = \sum_{\bar{L}\bar{L}\bar{L}} \prod_{\bar{L}\bar{L}\bar{L}}^2 (E_{12}^d J)^{0\gamma} \times \\ \times \left\{ \sum_{\bar{M}\bar{M}\bar{M}} (-1)^{L_2 - M_2} \begin{pmatrix} L_1 L_1 \bar{L} \\ M_1 - M_1 \bar{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 L_1 L \\ M_1 - M_1 M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_2 L_2 \bar{L} \\ M_2 - M_2 \bar{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \bar{L} \bar{L} \\ M \bar{M} \bar{M} \end{pmatrix} \right\}. \quad (31)$$

Подобное преобразование записывается и для любого слагаемого в (17).

Приведенные матричные элементы были вычислены с применением графической техники квантовой теории момента импульса [6, 8]. Для компактной записи результатов введем следующие обозначения (коэффициенты  $O$  введены в [4]):

$$Q_1(L) = \sum_{m_1, m_3} O_{m_1, m_3} \begin{pmatrix} L_1 & L_1 & L \\ M_3 & M_1 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & L \\ m_1 & m_3 & M \end{pmatrix}, \quad (32)$$

$$Q_1(L L' L'') = \sum_{m_1, m_1', m_3, m_3'} O_{m_1, m_1', m_3, m_3'} \begin{pmatrix} L_1 & L_1 & L \\ M_3 & M_1 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & L' \\ m_1 & m_3 & M' \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & L'' \\ m_1' & m_3' & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & L'' & L \\ M' & M'' & M \end{pmatrix}, \quad (33)$$

$$Q_1(L L' L'' L''' L''') = \sum_{m_1, m_1', m_1'', m_3, m_3', m_3''} O_{m_1, m_1', m_1'', m_3, m_3', m_3''} \begin{pmatrix} L_1 & L_1 & L \\ M_3 & M_1 & M \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & L' \\ m_1 & m_3 & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & L'' \\ m_1' & m_3' & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & L''' \\ m_1'' & m_3'' & M''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L'' & L''' & L'' \\ M'' & M''' & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & L'' & L \\ M' & M'' & M \end{pmatrix}. \quad (34)$$

В выражениях (32)-(34) суммирование производится по всем переменным типа проекций момента, встречающихся под знаком суммы. Аналогично определяются  $Q_2$ , с заменой  $I \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 4$ . Эти величины могут быть вычислены:

$$Q_1(L) = N_1 \sum_{f_1, L_1} (-1)^{l_1 + L_1 + L_1'} \prod_{L_1} (G_{f_1, s_1, L_1}^{f_1, s_1, L_1})^2 \begin{Bmatrix} l_1 & L_1 & L_1 \\ L_1 & L_1 & l_1 \end{Bmatrix}. \quad (35)$$

$$Q_1(L L' L'') = N_1 (N_1 - 1) \sum_{f_1, L_1, f_2, L_2} \sum_{f_1'', s_1'', L_1''} (-1)^{l_1 + L_1 + L_1' + L_1''} \times \\ \times \prod_{L_1, L_1', L_1'', L_2} G_{f_1, s_1, L_1}^{f_1, s_1, L_1} G_{f_1'', s_1'', L_1''}^{f_1'', s_1'', L_1''} G_{f_2, s_2, L_2}^{f_2, s_2, L_2} G_{f_2, s_2, L_2}^{f_2, s_2, L_2} \times \\ \times \begin{Bmatrix} L_1 & L_1' & L_1'' \\ l_1 & l_1' & l_1'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & L_1 & L_1 \\ L_1 & L_1 & L_1 \end{Bmatrix}. \quad (36)$$

$$\mathfrak{A}_1(L'L'L'L'') = \frac{N_1(N_1-1)(N_1-2)}{2} \times$$

$$\times \sum_{f^i L^i L^i L^i} \sum_{f^i S^i L^i L^i} \sum_{f^i S^i L^i} (-1)^{L^i + L^i + L^i + L^i + L^i + L^i} \times$$

$$\times \prod_{L^i, L^i, L^i, L^i, L^i, L^i} G_{f^i S^i L^i}^{f^i S^i L^i} G_{f^i S^i L^i}^{f^i S^i L^i} G_{f^i S^i L^i}^{f^i S^i L^i} \times$$

$$\times G_{f^i S^i L^i}^{f^i S^i L^i} G_{f^i S^i L^i}^{f^i S^i L^i} G_{f^i S^i L^i}^{f^i S^i L^i} \left\{ \begin{matrix} L^i, L^i, L^i \\ L^i, L^i, L^i \end{matrix} \right\} \times$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} L^i, L^i, L^i \\ L^i, L^i, L^i \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L^i, L^i, L^i \\ L^i, L^i, L^i \end{matrix} \right\}. \quad (37)$$

Введем, кроме того, величины:

$$\mathfrak{A}_{12}(L'L'L'', L) = \sum_{S_1^i, S_2^i} J^{(S)} \prod_{L^i, L^i}^2 \mathfrak{A}_1(L'L'') \mathfrak{A}_2(L), \quad (38)$$

$$\mathfrak{A}_{12}(L'L'L''L''', L) = \sum_{S_1^i, S_2^i} J^{(S)} \prod_{L^i, L^i, L^i, L^i}^2 \times$$

$$\times \mathfrak{A}_1(L'L'L''L''') \mathfrak{A}_2(L), \quad (39)$$

$$\mathfrak{A}_{12}(L, L) = \sum_{S_1^i, S_2^i} J^{(S)} \mathfrak{A}_1(L) \mathfrak{A}_2(L), \quad (40)$$

$$\mathfrak{A}_{12}(L'L', L'L'') = \sum_{S_1^i, S_2^i} J^{(S)} \mathfrak{A}_1(L'L') \mathfrak{A}_2(L'L''), \quad (41)$$

$$\mathfrak{A}_{112}(L, \bar{L}, \bar{L}) = \sum_{S_1^i, S_2^i} J^{(S)} \mathfrak{A}_1(L) \mathfrak{A}_1(\bar{L}) \times$$

$$\times \mathfrak{A}_2(\bar{L}) \cdot \left\{ \begin{matrix} L, \bar{L}, \bar{L} \end{matrix} \right\} (-1)^{L + \bar{L} + \bar{L}}. \quad (42)$$

Аналогично (с заменой  $1 \leftrightarrow 2$ ) определяются соответствующие (38)-(42) величины  $\mathcal{A}_{21}$  и  $\mathcal{A}_{221}$ . Тогда приведенные матричные элементы запишутся следующим образом:

$$H_1^{\text{cor}} = - \sum_{L'L''} \mathcal{A}_{12} (L'L'L'', L) P_1^c, \quad (43)$$

$$U_{1b}^{\text{cor}} = - \sum_{L'L''} \mathcal{A}_{12} (L'L'L'', L) P_{1b}^c, \quad (44)$$

$$U_{11}^{\text{hor}} = - \sum_{L'L''} \mathcal{A}_{12} (L'L'L'', L) P_{11}^h, \quad (45)$$

$$U_{11}^{\text{cor}} = \sum_{L'L''L'''L''''} \mathcal{A}_{12} (L'L''L'''L''', L) P_{11}^c. \quad (46)$$

Компоненты  $E_2^{\text{ex}}$  выражаются аналогично, с заменой (12).

$$H_1^{\text{exor}} = - \mathcal{A}_{12} (L, L) P_1^{\text{ex}}, \quad (47)$$

$$U_{1b}^{\text{exor}} = - \mathcal{A}_{12} (L, L) P_{1b}^{\text{ex}}, \quad (48)$$

$$U_{12}^{\text{exor}} = - \mathcal{A}_{12} (L, L) P_{12}^{\text{ex}}, \quad (49)$$

$$U_{12}^{\text{cor}} = - \sum_{L'L''L'''} \mathcal{A}_{12} (L'L'L'', L'L'L''') P_{12}^c, \quad (50)$$

$$J^{\text{or}} = - \mathcal{A}_{12} (L, L) P_0, \quad (51)$$

$$(U_{1b}^{\text{d}} J)^{\text{or}} = - \mathcal{A}_{112} (L\bar{L}\bar{L}) P_{1b}, \quad (52)$$

$$(U_{2a}^{\text{d}} J)^{\text{or}} = - \mathcal{A}_{112} (L\bar{L}\bar{L}) P_{2a}, \quad (53)$$

$$(U_{12}^d J)^{or} = -\mathcal{D}_{112} (L \bar{L} \bar{L}) P_{12}^c \quad (54)$$

Для записи явных выражений величин  $P$  из формул (43)-(54) введем оператор  $\hat{\Sigma}_{l_2} \tilde{\tau} \tilde{\tau}(r)$ , действующий на переменную  $p$ :

$$\hat{\Sigma}_{l_2} \tilde{\tau} \tilde{\tau}(r) f(p) = \sum_u \sum_s \sum_{l=0}^{l_2} A_{l_2 l u} \tilde{\tau} \tilde{\tau} \cdot r^{l+1} p^{l_2-l} \hat{B}_{us} p^{-l_2-1} f(p), \quad (55)$$

где

$$A_{l_2 l u} \tilde{\tau} \tilde{\tau} = \sqrt{4\pi} (-1)^u A_{l_2 l} \begin{pmatrix} l & \tilde{\tau} & u \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u & \tilde{\tau} & l_2-l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} l_2 & \tilde{\tau} & \tilde{\tau} \\ u & l & l_2-l \end{Bmatrix} \quad (56)$$

$A_{l_2 l}$  и  $\hat{B}_{us}$  определены в (28) и (29). Введем обозначение

$$U_{nl}^L = \int_0^\infty |P_{nl}(r)|^2 r \hat{\Sigma}_{0L}(r) \left(-\frac{ze^2}{\rho^2}\right) dr. \quad (57)$$

Условимся, что если в обычных обозначениях

$$S(n_1 l_1, n_2 l_2) = \int_0^\infty P_{n_1 l_1}^*(r) P_{n_2 l_2}(r) dr, \quad (58)$$

$$H_a(n_1 l_1, n_2 l_2) = \int_0^\infty P_{n_1 l_1}^*(r a_i) \hat{h}_{a_i}^r P_{n_2 l_2}(r a_i) dr a_i, \quad (59)$$

$$R_K(n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_4 l_4) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_1 l_1}^*(r_1) \cdot P_{n_2 l_2}^*(r_2) \times \\ \times \frac{r_1^K}{r_1^{K+1}} P_{n_3 l_3}(r_1) P_{n_4 l_4}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (60)$$

где  $P_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$  - радиальная часть волновой функции, а  $\hat{h}_{nl}^r$  - радиальная часть одноэлектронного гамильтониана (4), обозначение состояния  $n_2 l_2$  заменено на  $n_2 l_2 \tilde{l}$ , то в подынтегральном выражении следует заменить

$$P_{n_2 l_2}(r) \rightarrow P_{n_2 l_2}(\tilde{l})(r, \rho) = \hat{Z}_{l_2 \tilde{l}}(r) P_{n_2 l_2}(\rho), \quad (61)$$

например:

$$\begin{aligned} S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{l}) &= \int_0^{\infty} P_{n_1 l_1}^*(r) \cdot [\hat{Z}_{l_2 \tilde{l}}(r) P_{n_2 l_2}(\rho)] dr = \\ &= \sum_u \sum_s \sum_{l=0}^{l_2} A_{l_2 l u} \tilde{l} \times \\ &\times \left[ \int_0^{\infty} P_{n_1 l_1}^*(r) r^{l+1} dr \right] \rho^{l_2-l} \hat{B}_{us} \rho^{l_2-1} P_{n_2 l_2}(\rho). \end{aligned} \quad (62)$$

В этих обозначениях выражения для приведенных матричных элементов принимают вид:

$$P_1^c = \sum_{\tilde{l}} B_1^c H(n_1 l_1, n_1 l_1) |S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{l})|^2, \quad (63)$$

$$B_1^c = \frac{\pi_{l_2}^2 \pi_{l_1}^3}{\pi_{L'}}, \int_{L''0} \int_{L'L} (-1)^{l_1+l_2+\tilde{l}} \left\{ \begin{matrix} l_2 & \tilde{l} & l_1 \\ l_1 & L & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (64)$$

$$P_1^{ex} = \sum_{\tilde{l}} B_1^{ex} H(n_2 l_2 \tilde{l}, n_1 l_1) S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{l}), \quad (65)$$

$$B_1^{ex} = \pi_{l_1 \tilde{l}}^2 (-1)^{l_1+l_2+\tilde{l}} \left\{ \begin{matrix} l_2 & \tilde{l} & l_1 \\ l_1 & L & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (66)$$

$$P_{1b}^c = \sum_{\tilde{l}} B_{1b}^c S(n_2 l_2 \tilde{l}, n_1 l_1) S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{l}) U_{n_1 l_1}^L, \quad (67)$$

$$B_{1b}^c = \prod_{\tilde{l}}^2 \prod_{l'}^4 \prod_{L''} (-1)^{l_1 + \tilde{l}' + L''} \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & L'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \tilde{l}' & L' & \tilde{l} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ l_1, L'', l_1 \right\} \left\{ \begin{matrix} L'' & L' & L \\ l_1 & \tilde{l}' & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (68)$$

$$P_{1b}^{ex} = \sum_{\tilde{l}} B_{1b}^{ex} S(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}, l) \int_0^{\infty} \hat{\Sigma}_{l_2 \tilde{l} l}(r) P_{n_2 l_2}(\rho) U(\rho) P_{n_1 l_1}(r) dr, \quad (69)$$

$$B_{1b}^{ex} = (-1)^{l_1 + l_2 + \tilde{l}} \prod_{l, \tilde{l}}^2 \left\{ \begin{matrix} l_2 & \tilde{l} & l_1 \\ l_1 & L & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (70)$$

$$P_{11}^c = \sum_{\kappa} \sum_{\tilde{l}} B_{11}^c R_{\kappa}(n_1, l_1, n_1, l_1, n_1, l_1) |S(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}, l)|^2, \quad (71)$$

$$B_{11}^c = (-1)^{\kappa + l_1 + l_2 + \tilde{l}} \frac{\prod_{l_1}^6 \prod_{\tilde{l}}^2}{\prod_{L, L', L''}^2} \int_{L^0} \int_{M^0} \int_{L'L} \int_{L''L'} \int_{L''K} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_1 & \kappa & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ l_1, \kappa, l_1 \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} l_2 & \tilde{l} & l_1 \\ l_1 & L & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (72)$$

$$P_{11}^h = \sum_{\kappa} \sum_{\tilde{l}} B_{11}^h R_{\kappa}(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}, l, n_1, l_1) S(n_2, l_2, \tilde{l}, l, n_1, l_1), \quad (73)$$

$$B_{11}^h = (-1)^{l_2 + L + L' + \tilde{l} + \tilde{l}'} \frac{\prod_{\tilde{l}, \tilde{l}'}^2 \prod_{l_1}^4}{\prod_{L''}^2} \int_{L''K} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_1 & \kappa & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa & \tilde{l}' & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ l_1, \kappa, l_1 \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & \tilde{l}' & L \\ \kappa & L' & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & L & \tilde{l}' \\ l_2 & \tilde{l} & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (74)$$

$$P_{12}^c = \sum_{\kappa} \sum_{\substack{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3 \\ \tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3}} \tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3} B_{12}^c R_{\kappa}(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}_1, n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}_1, \tilde{l}_1') \times \\ \times S(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}_1, l_1) \cdot S(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}_1, \tilde{l}_1'), \quad (75)$$

$$B_{12}^c = \prod_{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3}^2 \prod_{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3}^4 \frac{\delta_{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3}^{\kappa}}{\prod_{\tilde{l}_1}^2} (-1)^{\kappa + \tilde{l}_1 + L + \tilde{l}_1 + l_2} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & \kappa & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l_1 & \kappa & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\} \left[ \sum_{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3} \prod_{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3}^2 (-1)^{\tilde{l}_1} \right] \times \\ \times \begin{pmatrix} \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \\ \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \\ \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \end{matrix} \right\} \times \\ \times \sum_{p_1, p_2, p_3} (-1)^{p_3} \prod_{p_1, p_2, p_3}^2 \left\{ \begin{matrix} \tilde{l}_1 & L & \tilde{l}_1 \\ \kappa & L & \tilde{l}_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l}_1 & L & \tilde{l}_1 \\ \tilde{l}_1 & L & p_1 \end{matrix} \right\} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} p_2 & \tilde{l}_1 & p_3 \\ L & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} p_2 & p_3 & \tilde{l}_1 \\ l_2 & l_2 & p_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & \tilde{l}_1 & p_2 \\ \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & \tilde{l}_1 & p_2 \\ l_1 & \tilde{l}_1 & p_1 \end{matrix} \right\} \right], \quad (76)$$

$$P_{12}^{ex} = \sum_{\kappa} \sum_{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3} B_{12}^{ex} R_{\kappa}(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}_1, n_2, l_2, \tilde{l}_1, n_1, l_1), \quad (77)$$

$$B_{12}^{ex} = \prod_{\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3}^2 (-1)^{l_1 + l_2 + L + \kappa + \tilde{l}_1} \begin{pmatrix} \tilde{l}_1 & \kappa & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & \kappa & \tilde{l}_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l}_1 & \kappa & l_1 \\ l_1 & L & \tilde{l}_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & \tilde{l}_1 & \tilde{l}_1 \\ \tilde{l}_1 & L & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (78)$$

$$P_0 = \sum_{\tilde{l}_1} B_0 |S(n_1, l_1, n_2, l_2, \tilde{l}_1, l_1)|^2, \quad (79)$$

$$B_0 = \prod_{\tilde{l}_1}^2 (-1)^{l_1 + l_2 + \tilde{l}_1} \left\{ \begin{matrix} l_2 & \tilde{l}_1 & l_1 \\ l_1 & L & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (80)$$

$$P_{1b} = \sum_{\tilde{l}l'} B_{1b} S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{l}' l_1) S(n_2 l_2 \tilde{l} l_1, n_1 l_1) U_{n_1 l_1}^L, \quad (81)$$

$$B_{1b} = (-1)^{l_1 + \tilde{l} + \tilde{l}'} \sqrt{4\pi} \prod_L \prod_{\tilde{l}l'}^2 \prod_{l_1}^4 \begin{pmatrix} l_1 & L & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} \tilde{l}' & L & \tilde{l} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ l_1, L, l_1 \right\} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l} & L & \tilde{l}' \\ l_1 & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (82)$$

$$P_{2a} = \sum_{\tilde{l}l'} B_{2a} S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{l}' l_1) S(n_2 l_2 \tilde{l} l_1, n_1 l_1) U_{n_2 l_2}^L, \quad (83)$$

$$B_{2a} = (-1)^{l_1 + \tilde{l} + \tilde{l}'} \sqrt{4\pi} \prod_L \prod_{l_1 l_2}^2 \prod_{\tilde{l}l'}^2 \begin{pmatrix} l_2 & L & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & L & \tilde{l}' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ l_2, L, l_2 \right\} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l} & L & \tilde{l}' \\ l_1 & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\}, \quad (84)$$

$$P_2^c = \sum_{\tilde{l}} B_2^c H(n_2 l_2, n_2 l_2) |S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{l} l_1)|^2, \quad (85)$$

$$B_2^c = \prod_{\tilde{l}l_1}^2 \frac{\prod_{l_2}}{\prod_{L'}} \int_{L''0} \int_{LL} (-1)^{l_1 + l_2 + \tilde{l}} \left\{ l_1, L, l_2 \right\}, \quad (86)$$

$$P_{2a}^c = \sum_{\tilde{l}l'} B_{2a}^c S(n_2 l_2, n_1 l_1 \tilde{l} l_2) S(n_1 l_1 \tilde{l}' l_2, n_2 l_2) U_{n_2 l_2}^{L''}, \quad (87)$$

$$B_{2a}^c = \prod_{\tilde{l}l'}^2 \prod_{L''} \prod_{l_1 l_2}^2 (-1)^{l_1 + l_2 + \tilde{l}' + L'} \left\{ l_2, L'', l_2 \right\} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} L & L'' & L' \\ l_1 & \tilde{l}' & l_2 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} l_2 & L'' & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{l} & L'' & \tilde{l}' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (88)$$

$$P_{22}^h = \sum_{\kappa} \sum_{\substack{\tilde{l}, \tilde{l}', \tilde{l}'' \\ \tilde{l}''' \tilde{l}''''}}^1} B_{22}^h R_{\kappa}(n_{2l_2} \tilde{l}, n_{2l_2} \tilde{l}', n_{1l_1}, n_{2l_2} \tilde{l}'' \tilde{l}''') \times \\ \times \mathcal{J}(n_{1l_1}, n_{2l_2} \tilde{l}'''' l_1), \quad (89)$$

$$B_{22}^h = \prod_{\tilde{l}, \tilde{l}', \tilde{l}'', \tilde{l}'''} (-1)^{l_1 + l_2 + \tilde{l} + \tilde{l}' + l_1 + \tilde{l} + \tilde{l} + l_1} \times \\ \times \left[ \sum_{p_1 p_2 p_3} (-1)^{p_2} \prod_{p_1 p_2 p_3}^2 \begin{pmatrix} \kappa & l_1 & \tilde{l} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 & \tilde{l} & \tilde{l}''' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa & \tilde{l}'' & \tilde{l}'''' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \right. \\ \times \begin{pmatrix} p_1 & \tilde{l}'' & \tilde{l}'''' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left. \begin{Bmatrix} p_3 & l_2 & l_1 \\ \tilde{l}'' & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \kappa & \tilde{l} & p_3 \\ L'' & \tilde{l}'' & p_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \kappa & p_3 & \tilde{l} \\ l_2 & \tilde{l} & l_1 \end{Bmatrix} \right. \\ \left. \times \begin{Bmatrix} \kappa & p_1 & L'' \\ \tilde{l} & p_2 & \tilde{l}'''' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \tilde{l}'' & \tilde{l}'' & \kappa \\ l_2 & l_2 & L'' \end{Bmatrix} \right], \quad (90)$$

$$P_{22}^c = \sum_{\kappa} \sum_{\tilde{l}} B_{22}^c R_{\kappa}(n_{2l_2}, n_{2l_2}, n_{2l_2}, n_{2l_2}) / \mathcal{J}(n_{1l_1}, n_{2l_2} \tilde{l} l_1)^2, \quad (91)$$

$$B_{22}^c = (-1)^{\kappa + l_1 + l_2 + \tilde{l}} \prod_{\tilde{l}, l_1, l_2}^2 \prod_{L'' L}^2 \times \\ \times \frac{\begin{Bmatrix} L'' & 0 & L'' \\ L'' & L'' & L'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L'' & \kappa & L'' \\ L'' & L'' & L'' \end{Bmatrix}}{\prod_{L'' L'' L''}^2} \begin{Bmatrix} l_2 & \kappa & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & \tilde{l} & l_1 \\ l_1 & L & l_2 \end{Bmatrix}. \quad (92)$$

6. Обменные члены в уравнениях самосогласованного поля получаются путем варьирования  $E^{cu}$  по волновым функциям. Полученное в результате этого выражение будет иметь структуру, аналогичную (18). Для него также справедливы формулы типа (30), (31) и (43)-(54); в последних, однако, величины  $P_{hil_1}^p$  должны быть заменены на операторы  $\hat{A}_{il_1}^p$ , действующие на  $P_{hil_1}$ , и  $\hat{W}_{il_1}^p$ , действующие на  $P_{hil_1}^c$ . Мы приводим здесь выражения только для операторов  $\hat{A}_{il_1}^p$ , используя обычное обозначение

$$Y_{n\ell, n'\ell'}^{(k)}(r) = \int P_{n\ell}(r') \frac{r_c^k}{r^{k+1}} P_{n'\ell'}(r') dr', \quad (93)$$

и сохраняя для него договоренность относительно замены (6I):

$$\hat{v}_1^{ex} = \hat{v}_{1b}^c = \hat{v}_{1b}^{ex} = \hat{v}_{12}^{ex} = \hat{v}_{2a} = \hat{v}_2^c = \hat{v}_{2a}^c = \hat{v}_{22}^h = \hat{v}_{22}^c = 0 \quad (94)$$

$$\hat{v}_1^c = \sum_{\tilde{\ell}} B_1^c |S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{\ell}, l_1)|^2 \hat{h}_a^r, \quad (95)$$

$$\hat{v}_{11}^c = \sum_k \sum_{\tilde{\ell}} B_{1b}^{ex} |S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{\ell}, l_1)|^2 2Y_{n_1 l_1, n_1 l_1}^{(k)}(r), \quad (96)$$

$$\hat{v}_{11}^h = \sum_k \sum_{\tilde{\ell} \tilde{\ell}'} B_{11}^h S(n_2 l_2 \tilde{\ell}, n_1 l_1) Y_{n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{\ell}}^{(k)}(r, \rho), \quad (97)$$

$$\hat{v}_{12}^c = \sum_k \sum_{\tilde{\ell} \tilde{\ell}' \tilde{\ell}'' \tilde{\ell}'''} B_{12}^c Y_{n_2 l_2 \tilde{\ell}, n_2 l_2 \tilde{\ell}'}^{(k)}(r, \rho) \times \\ \times S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{\ell}'', l_1) S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{\ell}''', l_1), \quad (98)$$

$$\hat{v}_0^{ex} = \sum_{\tilde{\ell}} B_0 |S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{\ell}, l_1)|^2 \hat{f}, \quad (99)$$

где  $\hat{f}$  - фоковский оператор для электрона изолированного лиганда;

$$\hat{v}_{1b} = \sum_{\tilde{\ell} \tilde{\ell}'} B_{1b} S(n_1 l_1, n_2 l_2 \tilde{\ell}', l_1) S(n_2 l_2 \tilde{\ell}, n_1 l_1) \times \\ \times \hat{Z}_{0LL}(r) U(\rho). \quad (100)$$

Формулы (94)-(100) позволяют вычислить обменный оператор, действующий на электрон примеси.

7. Таким образом, показано, что выражение для энергии кластера (ион + лиганды) в двухцентровом приближении содержит локальную и нелокальную части, подобно имеющимся в уравнениях Хартри-Фока. Проведенное усреднение выражения для  $E$  по сфере, соответствующее "размазыванию" заряда лигандов, позволяет построить систему уравнений, подобную системе Хартри-Фока. Определяя путем решения этой системы радиальные части одноэлектронных волновых функций примесного иона, можно следить за кинетикой изменения спектров примесных ионов вблизи точки фазового перехода. При этом сравнение теоретических и экспериментальных данных позволит использовать примесный ион в качестве индикатора состояния кристалла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kulagin N.A., Tutlis V.I. Change of the Praseodymium Spectrum under the Free State-to-Crystal Transition. - *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1978, vol. 90, p. K109-K113.
2. Герасюк А.В., Старостин Н.В. Расчет электронной структуры ионов редких земель в кристаллах. - *Опт. и спектроскопия*, 1980, т. 48, вып. 4, с. 754-757.
3. Дружинин В.В. Понижение параметров Слейтера у примесного иона. - *ФТТ*, 1967, т. 8, вып. 9, с. 2463-2468.
4. Круглевский В.А., Заполь Б.П. Матричные элементы симметричных операторов в расчетах межионного взаимодействия в сегнетоэлектриках. - В наст. сборнике, с. 165-173.
5. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. - М.: Физматгиз, 1963. - 640 с.
6. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. - Л.: Наука, 1975. - 439 с.
7. Löwdin P.O. Quantum theory of Cohesive Properties of Solids. - *Phys. Rev. Letts*, 1972, vol. 28, No. 6, p. 403-406.
8. Юцис А.П., Бандзайтис А.А. Теория момента количества движения в квантовой механике. - Вильнюс: Минтис, 1965. - 464 с.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ АНСАМБЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ЧАСТИЦ

Большой физический интерес представляет рассмотрение совокупности сегнетоэлектрических частиц малого объема (ансамбля), расположенных в электрически нейтральной жидкой среде - диэлектрике. Впервые этот вопрос рассматривался в работах Кенцига [1,2], посвященных экспериментальным исследованиям на примерах типичных сегнетоэлектриков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Экспериментальные исследования носили в основном качественный характер.

Термодинамике отдельных малых сегнетоэлектрических кристаллов, в том числе и сферических частиц, посвящен ряд работ [3,4,5]. Однородный случай был рассмотрен и решен в работах [3,5]. Для более точного анализа явлений, связанных с размерным эффектом, вводилась поверхностная энергия [6,7,8], градиентный член в выражении термодинамического потенциала [9]. Некоторые теоретические вопросы описания коллоидного раствора сегнетоэлектрических частиц рассмотрены в [10]. Аналогичный вопрос для феррозоля на основе статистического подхода был поставлен в [11].

В настоящей работе сделана попытка подойти к проблеме описания ансамбля сегнетоэлектрических частиц с точки зрения статистической физики, т.е. нахождения статистического интеграла.

Раствор сегнетоэлектрических частиц предполагается не большой концентрации. Положим, что общий объем частиц составляет примерно 10% от объема всей рассматриваемой системы. В таком случае представляется возможность брать во внимание только парное взаимодействие частиц и пренебрегать тройным и т.д. взаимодействием.

Потенциал взаимодействия частиц представляется как потенциал взаимодействия электрических диполей [12], т.е.

$$U(\vec{r}_{12}) = \frac{\vec{p}_1 \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \vec{n})(\vec{p}_2 \vec{n})}{|\vec{r}_{12}|^3}, \quad (1)$$

где  $\vec{p}_i$  - дипольный момент сегнетоэлектрической частицы,  $\vec{r}_{12}$  - радиус вектор между центрами частиц,  $\vec{n}$  - единичный вектор в направлении  $\vec{r}_{12}$ . Так как частицы могут перемещаться в среде, то примем, что расстояние наибольшего сближения частиц равно  $2R$ , где  $R$  - радиус частицы.

Необходимо отметить, что, в отличие от классического случая взаимодействия электрических диполей, в нашем случае дипольные моменты частиц, не являются постоянными величинами, а функциями от температуры и размеров, т.е.  $p = p(T, R)$ . Например, если сегнетоэлектрические частицы претерпевают фазовый переход второго рода (ФП II), то эту зависимость можно записать следующим образом [13]:

$$P = P_\infty \frac{P_0}{3P_0^2 - 1} \left[ 2P_0^2 - (1 - P_0^2) \frac{\sin \sqrt{1 - 3P_0^2} u}{\sqrt{1 - 3P_0^2} u} \right], \quad (2)$$

где  $P$  - поляризация (переход к дипольному моменту -  $p_i = P_i V_i$ ,  $V_i$  - объем частицы),  $P_\infty$  - поляризация массивного образца,  $u$  - безразмерная переменная ( $u = \sqrt{-\alpha^S/\xi} r$ ,  $\xi$  - коэффициент,  $\alpha^S = \alpha_0^S(T - T_0)$  - коэффициент разложения в теории Ландау,  $r$  - текущая переменная относительно радиуса частицы,

$$P_0^2 = \frac{\frac{\alpha^S}{\sqrt{-\alpha^S/\xi}} U_0 \left(1 - \frac{U_0^2}{6}\right) - \frac{1}{3} U_0^2}{\left(2 - \frac{1}{2} U_0^2\right) U_0 \frac{\alpha^S}{\sqrt{-\alpha^S/\xi}} + \frac{3}{2} U_0^2 \left(-\frac{2}{3} + \frac{1}{6} U_0^2\right)}, \quad (3)$$

где  $U_0 = \sqrt{-\alpha^S/\xi} R$ ,  $\alpha^S$  - коэффициент. В первом приближении можно принять, что все частицы ансамбля имеют одинаковые размеры (радиус частиц  $R$ ).

Если знать статистический интеграл такого ансамбля, то можно найти необходимые физические характеристики, например, свободную энергию и т.д. ...

Сначала для простоты рассмотрим двухчастичный агрегат. Статистический интеграл такого агрегата (обе частицы одинаковые)

$$\begin{aligned} Z_2 = & \frac{V}{2! h^{12}} \int \exp \left( - \sum_{i=1}^3 \frac{M_{i1}^2}{2I_{i1} \kappa T} - \sum_{i=1}^3 \frac{M_{i2}^2}{2I_{i2} \kappa T} \right) \times \\ & \times \exp \left( - \frac{\vec{p}_{mc}^2}{4m\kappa T} - \frac{\vec{p}_{rel}^2}{2\mu\kappa T} \right) d\vec{p}_{mc} d\vec{p}_{rel} \times \\ & \times d\vec{W}^{(1)} d\vec{W}^{(2)} d\vec{W}^{(1)} d\vec{W}^{(2)} \int \exp \left( - \frac{U(\vec{r}_{12})}{\kappa T} \right) d\vec{r}_{12}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $M_{i1}$  - главные значения тензора момента количества движения частицы,  $I_{i1}$  - главные значения тензора инерции частицы,  $\vec{p}_{mc}$ ,  $\vec{p}_{rel}$  - импульсы,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M}{2}$  - приведенная масса,  $d\vec{W}^{(1)}$ ,  $d\vec{W}^{(2)}$  - дифференциалы углов поворота частиц,  $U(\vec{r}_{12})$  - энергия дипольного взаимодействия частиц,  $V$  - объем системы.

После интегрирования получаем:

$$\begin{aligned} Z_2 = & \frac{V}{2! h^{12}} (4\pi)^2 (2\pi\kappa T)^3 \left( \prod_{i=1}^3 I_{i1} \right)^{3/2} \left( \prod_{i=1}^3 I_{i2} \right)^{3/2} (4\pi\mu\kappa T)^{3/2} (\pi m\kappa T)^{3/2} \times \\ & \times \int \exp \left( - \frac{U(\vec{r}_{12})}{\kappa T} \right) d\vec{r}_{12}, \end{aligned} \quad (5)$$

где явный вид для  $U(\vec{r}_{12})$  дается выражением (1), а  $d\vec{r}_{12} = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$  в сферической системе координат.

В отсутствии электрического поля  $\vec{E}$  при небольшой концентрации частиц взаимное расположение направлений диполей может быть любым. Поэтому в выражении (5) следует интегрировать по всем углам и по объему  $V$ :

$$\int \exp \left( - \frac{U(\vec{r}_{12})}{\kappa T} \right) d\vec{r}_{12} \approx V - \pi c_1 \frac{p^4}{(\kappa T)^2}, \quad (6)$$

где  $-1 \leq c_1 \leq 1$ . В результате статистический интеграл получается

$$Z_2 \approx C_2 V (\kappa T)^6 \left( V - \pi c_1 \frac{p^4}{(\kappa T)^2} \right), \quad (7)$$

$$\text{где } C_2 = \frac{2(2\pi)^2}{h^{12}} \left( \prod_{i=1}^3 I_{i1} \right)^{1/2} \cdot \left( \prod_{i=1}^3 I_{i2} \right)^{1/2} \cdot m^3.$$

Если приложить сильное электрическое поле ( $pE/kT \gg 1$ ), дипольные моменты частиц можно считать ориентированными по полю. В таком случае

$$U(\vec{r}_{12}) \rightarrow U_{\infty} = \frac{p^2(1-3\cos^2\vartheta)}{r_{12}^3},$$

где  $\vartheta$  - угол между направлением электрического поля и радиус вектором, соединяющим частицы. В статистическом интеграле (4) добавляется член, который описывает взаимодействие между полем и частицами

$$\int \exp\left(\frac{\vec{p}_1 \vec{E}}{kT} + \frac{\vec{p}_2 \vec{E}}{kT}\right) d\vec{W}^{(1)} d\vec{W}^{(2)}, \quad (8)$$

где  $d\vec{W}^{(1)} = \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 d\varphi_3'$ ,  $d\vec{W}^{(2)} = \sin\vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 d\varphi_3''$ ,  $d\varphi_3'$  и  $d\varphi_3''$  - дифференциалы углов поворота вокруг направления поля (фактически  $p_1 = p_2 = p$ ). Обозначая  $\xi = |\vec{p}| |\vec{E}| / kT$  рассчитаем интеграл (8):

$$\left( \int_0^{2\pi} e^{\xi \cos\vartheta_1} \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_3' \right)^2 = \left( \frac{2}{\xi} \operatorname{sh} \xi \right)^2 (4\pi)^2.$$

В свою очередь

$$\int \exp\left(-\frac{U_{\infty}}{kT}\right) d\vec{r}_{12} \approx V - \pi \frac{p^4}{(kT)^2}. \quad (9)$$

Таким образом статистический интеграл двухчастичного агрегата, помещенного в сильное электрическое поле  $\vec{E}$ , равен:

$$Z_{2\infty} = C_2 V (kT)^6 \left( V - \pi \frac{p^4}{(kT)^2} \right), \quad (10)$$

$$\text{где } C_{2\infty} = \frac{4}{h^{12}} (8\pi^5)^2 \left( \frac{\operatorname{sh} \xi}{\xi} \right)^2 \left( \prod_{i=1}^3 I_{i1} \right)^{1/2} \left( \prod_{i=1}^3 I_{i2} \right)^{1/2} m^3.$$

Далее рассмотрим ансамбль одинаковых сегнетоэлектрических частиц ( $R = \text{const}$ ), число которых равно  $N$  и найдем статистический интеграл для такого ансамбля. Как уже отмечалось, если концентрация частиц не велика, то можно брать во

внимание только парное взаимодействие. По аналогии с выражениями (4), (5) запишем выражение для статистического интеграла

$$\Sigma_N = \frac{1}{h^{3N} N!} (4\pi)^N (2\pi kT)^{3N/2} \left( \prod_{\substack{i=1 \\ k=1 \dots N}}^3 \Gamma_{i,k} \right)^{1/2} (2\pi m kT)^{3N/2} \times \int \exp \left( -\frac{1}{kT} \sum_{m < k} U_{mk} \right) d\vec{r}_{mk}, \quad (\text{II})$$

где индексы  $m, k$  нумерируют частицы ансамбля,  $m, k = 1 \dots N$ . Перепишем подынтегральное выражение в (II) в ином виде

$$\exp \left( -\frac{1}{kT} \sum_{m < k} U_{mk} \right) = \prod_{m < k} \exp \left( -\frac{U_{mk}}{kT} \right) = \prod_{m < k} (1 + \alpha_{mk}),$$

где  $\alpha_{mk} = \exp \left( -\frac{U_{mk}}{kT} \right) - 1$ .

Следуя преобразованиям, данным в [14], а также используя результат (6), получим статистический интеграл в виде

$$\Sigma_N \approx C_N V^N (kT)^{3N} \left( V - \pi c_1 \frac{\rho^4}{(kT)^2} \right),$$

$$\text{где } C_N = \frac{1}{h^{3N} N!} (4\pi)^N (2\pi)^{3N} m^{3N/2} \left( \prod_{\substack{i=1 \\ k=1 \dots N}}^3 \Gamma_{i,k} \right)^{1/2}. \quad (\text{I2})$$

В сильном электрическом поле опять можно считать, что все дипольные моменты ориентированы по полю. Статистический интеграл  $N$ -частичного агрегата записывается следующим образом:

$$\Sigma_{N\infty} \approx C_{N\infty} V^N (kT)^{3N} \left( V - \pi \frac{\rho^4}{(kT)^2} \right), \quad (\text{I3})$$

где  $C_{N\infty} = \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \frac{8\pi^2}{3} \right)^N \left( \frac{3h\xi}{5} \right)^N \left( \prod_{\substack{i=1 \\ k=1 \dots N}}^3 \Gamma_{i,k} \right)^{1/2} m^{3N/2} (2\pi)^{3N}$

Далее, используя полученные выражения для статистических интегралов, можно найти интересующие физические величины,

характеризующие термодинамические свойства системы сегнето-электрических частиц в целом. Найдем, например, для  $N$  - частичного агрегата свободную и внутреннюю энергию, энтропию и некоторые другие характерные величины.

Свободную энергию можно рассчитать по общеизвестному соотношению

$$F = -kT \ln Z_N = -kT \ln [C_N V^N (kT)^{3N}] - kT \ln \left[ V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2} \right]. \quad (14)$$

Внутренняя энергия системы:

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} = 3NkT + \frac{2}{kT} \cdot \frac{\pi c_1 p^4}{V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2}}. \quad (15)$$

Для энтропии получается следующее выражение:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 3Nk + k \ln [V^N C_N (kT)^{3N}] + k \ln \left[ V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2} \right] + \frac{2}{kT^2} \cdot \frac{\pi c_1 p^4}{V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2}}. \quad (16)$$

Удельная теплота и давление выражаются соответственно:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk - \frac{2}{kT^2} \frac{\pi c_1 p^4}{V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2}} - \frac{4}{k^2 T^4} \frac{\pi^2 c_1^2 p^8}{\left[ V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2} \right]^2}, \quad (17)$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} kTN + kT \frac{1}{V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2}}. \quad (18)$$

С помощью выражения (18) можно теоретически получить уравнение состояния системы:

$$pV = kTN \left( 1 + \frac{V}{N} \frac{1}{V - \pi c_1 \frac{p^4}{(kT)^2}} \right). \quad (19)$$

Надо отметить, что все здесь приведенные величины зависят не только явно от температуры, но и не явно от размера частиц ансамбля  $R$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jaccard C., Känzig W., Peter M. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika I. Kaliumphosphat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . - *Helv.Phys.Acta*, 1953, vol.26, S.521-544.
2. Anlicer M., Brugger H.R., Känzig W. Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika III. Bariumtitanat  $\text{BaTiO}_3$ . - *Helv.Phys.Acta*, 1954, vol.27, S.99-124.
3. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Термодинамика сегнетоэлектрических кристаллов малого объема. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1977, вып.9, с.48-76.
4. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Роль геометрических эффектов в сегнетоактивных кристаллах. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1978, с.42-47.
5. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Thermodynamics of microferroelectrics. - *Ferroelectrics*, 1977, vol.15, p.129-134.
6. Каганов М.И., Омелянчук А.Н. К феноменологической теории фазового перехода тонкой ферромагнитной пластины. - *ЖЭТФ*, 1971, т.61, вып.4(10), с.1679-1685.
7. Yurkevich V.E., Rolov B.N. Application of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory to microferroelectrics. - *Bull. of the American Physical Society*, 1976, vol.21, No.4, p.685.
8. Барьяхтар В.Т., Витебский И.М., Яблонский Д.А. Теория образования зародышей при магнитном фазовом переходе первого рода между парамагнитной и магнитоупорядоченной фазами. - *ФТТ*, 1977, т.19, вып.2, с.347-356. ◊
9. Yurkevich V.E., Rolov B.N., Stanley H.E. Coexistence of superconductivity and ferroelectricity. - In: Abstracts of the Int.Conf. on low lying lattice vibrational modes and their relationship to superconductivity and ferroelectricity. Puerto-Rico, 1975, p.6.
10. Юркевич В.Э., Ролов Б.Н., Стенли Г. Коллоидный раствор сегнетоэлектрических частиц. - В кн.: Размытые фазовые переходы. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1977, вып.9, с.77-87.

11. Цеберс А.О. К ассоциации феррозолей магнитодипольными силами. - *Магнитная гидродинамика*, 1974, № 2, с.36-40.
12. Смайт В. Электростатика и электродинамика. - М.: Иностранная литература, 1954. - 604 с.
13. Фоминс Я.Я. Термодинамика сегнетоэлектрических частиц в окрестности точки фазового перехода второго рода. - В кн.: *Физика фазовых переходов*, Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1980, с.125-131.
14. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. - М.: Наука, 1977. - 552 с.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНТЕГРАЛЫ В СТАТИСТИКЕ И ИХ АНАЛИЗ  
В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

## I. Сущность метода

Рассмотрим систему  $n$  одинаковых взаимодействующих частиц с гамильтонианом  $H(\vec{r}, \vec{p})$ :

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (I.1)$$

где  $(\vec{r}, \vec{p}) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n)$  характеризует динамическое состояние системы,  $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$  - парный потенциал взаимодействия частиц.

Из гамильтониана (I.1) в классическом случае после интегрирования по импульсам большая статистическая сумма

$Z(V; T)$  имеет вид

$$Z(V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{z}{\lambda^3} \right)^n \frac{Q_n(V; T)}{n!}, \quad (I.2)$$

где  $z = e^{\beta \mu}$  - активность ( $\beta = 1/kT$ ),  $\mu$  - химический потенциал одной частицы,  $Q_n(V; T)$  - конфигурационный интеграл:

$$Q_n = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \exp \left\{ -\beta \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\}. \quad (I.3)$$

Параметр  $\lambda$  есть так называемая тепловая длина волны

$$\lambda = h / (2\pi m k T)^{1/2}$$

В объеме  $V$  выделим  $N$  точки, которые образуют кубическую решетку. В таком случае можно ввести новый конфигурационный интеграл

$$Q_n(N) = \left( \frac{V}{N} \right)^n \sum_{\{r_i\}} \exp \left[ -\beta \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right], \quad (I.4)$$

где здесь и в дальнейшем под обозначением  $\{r_n\}$  подразумевается суммирование по всем  $N$  точкам в объеме  $V$ , исключая совпадающие значения координат частиц. Таким образом, исключаются конфигурации, для которых в одной точке могут находиться две и более частиц. В таком случае следуя (I.2) для  $Q_n(N)$  можно ввести

$$Z(V; T; N) = \sum_{n=0}^N \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^n \frac{Q_n(N)}{n!} \quad (I.5)$$

Ясно, что в пределе

$$Z(V; T) = \lim_{N \rightarrow \infty} Z(V; T; N) \quad (I.6)$$

В дальнейшем будем рассматривать только  $Z(V; T; N)$  с учетом, что для классической статистики  $N$  может принимать какие угодно большие значения.

Выражение (I.5) с учетом (I.4) можно представить в виде (для краткости вместо  $Z(V; T; N)$  будем писать  $Z_N$ ):

$$Z_N = \sum_{n=0}^N \frac{1}{n!} \left(\frac{Vz}{\lambda^3 N}\right)^n \sum_{\{r_n\}} \exp\left[-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(r_i - r_j) + \beta \sum_{i=1}^n h_0(r_i)\right], \quad (I.7)$$

где предполагается, что частицы взаимодействуют с некоторым внешним неоднородным полем  $h_0(r)$ . Хотя и в некоторых случаях  $h_0(r)$  физического смысла не имеет, тем не менее такой учет в дальнейшем позволит найти разные функции распределения частиц в объеме  $V$ . Так, например, вероятность нахождения частицы в точке  $r_\alpha$  есть

$$\rho(r_\alpha) = \left. \frac{\partial \ln Z_N}{\partial h(r_\alpha)} \right|_{h(r) \equiv 0}, \quad (I.8)$$

а для двухчастичной функции распределения получаем

$$\rho(r_\alpha, r_\beta) = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial h(r_\alpha) \partial h(r_\beta)} = \left. \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial h(r_\alpha) \partial h(r_\beta)} \right|_{h(r) \equiv 0} + \rho(r_\alpha) \rho(r_\beta), \quad (I.9)$$

где введено  $h(r) = \beta h_0(r)$ .

Отметим, что соотношение (I.7), а также (I.8) и (I.9) применимо и для решеточного газа, если формально сделать замену

$$\frac{\sqrt{z}}{\lambda^3 N} \rightarrow 1,$$

и учитывать, что  $N$  равно числу ячеек и в принципе является конечной величиной. Поэтому целесообразно ввести параметр

$$\eta = \begin{cases} \frac{\sqrt{z}}{\lambda^3 N} & \text{— для классической системы,} \\ 1 & \text{— для решеточного газа.} \end{cases} \quad (\text{I.10})$$

Итак

$$\Xi_N = \sum_{n=0}^N \frac{\eta^n}{n!} \sum_{\{r_n\}} \exp \left[ \sum_{i,j=1}^n \Phi(r_i - r_j) + \sum_{i=1}^n h(r_i) \right], \quad (\text{I.11})$$

где введено обозначение

$$\Phi(r) = -\frac{\beta}{2} V(r), \quad (\text{I.12})$$

а также требование

$$\Phi(0) = 0. \quad (\text{I.13})$$

Разложим потенциал  $\Phi(r)$  в ряд Фурье, но перед этим отметим следующее. Соотношение (I.11) содержит  $\Phi(r)$  и  $\Phi(-r)$  для всех значений координат  $r \in V$ . Отсюда следует, что потенциал  $\Phi(r)$  надо представить в ряд Фурье в объеме  $8V$ .

Имеем

$$\Phi(r) = \frac{1}{\sqrt{8N}} \sum_K \Phi_K e^{iKr}, \quad (\text{I.14})$$

где вектор  $K$  принимает значения

$$\vec{K} = \frac{\pi}{N^{1/3} a} (n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + n_z \vec{a}_z);$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots, \pm N^{1/3},$$

$a$  — размер ячейки,  $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$  — единичные векторы кубической решетки. Тогда

$$\Phi_{\kappa} = \frac{1}{\sqrt{8N}} \sum_{\sigma} \Phi(\sigma) e^{-i\kappa\sigma}, \quad (I.15)$$

где  $\sigma$  пробегает все  $8N$  точки объема  $8V$  :

$$\sigma = (n_x \bar{a}_x + n_y \bar{a}_y + n_z \bar{a}_z); \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots, \pm N^{\frac{1}{2}}$$

В дальнейшем будем рассматривать потенциалы взаимодействия, для которых  $\Phi(r) = \Phi(-r)$  и следовательно  $\Phi_{\kappa} = \Phi_{-\kappa} = \Phi_{\kappa}^*$ .

Введём новую функцию координат

$$A_{\sigma} = (8N)^{-\frac{3}{4}} \sum_{\kappa} \Phi_{\kappa}^{\frac{1}{2}} e^{i\kappa\sigma}, \quad A_{\sigma} = A_{-\sigma}. \quad (I.16)$$

Функция  $A_{\sigma}$  удовлетворяет следующим соотношениям.

$$\sum_{\sigma} A_{\sigma} = \left[ \sum_{\sigma} \Phi(\sigma) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (I.17)$$

$$\sum_{\sigma} A_{\sigma+r_1} A_{\sigma+r_2} = \Phi(r_1 - r_2). \quad (I.18)$$

Здесь и в дальнейшем, если у знака суммы есть  $\sigma'$ , то суммирование производится по всем  $\sigma'$  значениям, указанным при формуле (I.15), а если  $r$ , то только по всем  $N$  точкам объема  $V$ .

Введение функции  $A_{\sigma}$  неоднозначно. Для каждого  $\Phi_{\kappa}^{\frac{1}{2}}$  могут быть два алгебраических знака. Поэтому для определенности можно брать знак "+", если  $\Phi_{\kappa} > 0$ , и  $+i\sqrt{|\Phi_{\kappa}|}$ , если  $\Phi_{\kappa} < 0$ , или наоборот. Функция  $A_{\sigma}$  в принципе является комплексной, так как из (I.18) и (I.13) следует

$$\sum_{\sigma} A_{\sigma}^2 = \Phi(0) = 0. \quad (I.19)$$

Представление потенциала взаимодействия (I.18) позволяет сделать следующий переход

$$\sum_{i,j=1}^N \Phi(r_i - r_j) = \sum_{\sigma} \sum_{i,j=1}^N A_{\sigma+r_i} A_{\sigma+r_j} = \sum_{\sigma} \left( \sum_{i=1}^N A_{\sigma+r_i} \right)^2. \quad (I.20)$$

Учитывая (I.20) из (I.11), находим

$$\sum_N = \sum_{n=0}^N \sum_{\{r_n\}} \exp \left[ \sum_{\sigma} \left( \sum_{i=1}^N A_{\sigma+r_i} \right)^2 + \sum_{i=1}^N h(r_i) \right]. \quad (I.21)$$

Пользуясь тождеством

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2 + 2ax} dx, \quad (I.22)$$

соотношение (I.21) можно представить в виде:

$$Z_N = \int \prod_{n=0}^N \frac{1}{n!} \sum_{\{r_n\}} \exp \left[ -\sum_{\sigma} F_{\sigma}^2 + 2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} \sum_{r=1}^n A_{\sigma+r} + \sum_{r=1}^n h(r) \right] \prod_{\sigma} \frac{dF_{\sigma}}{\sqrt{\pi}}, \quad (I.23)$$

где для каждого  $\sigma$  введена переменная  $F_{\sigma}$ , по которой интегрируется в пределах  $(-\infty, \infty)$ . Преобразуем (I.23) следующим образом

$$Z_N = \int \exp \left( -\sum_{\sigma} F_{\sigma}^2 \right) \prod_{n=0}^N \frac{1}{n!} \sum_{\{r_n\}} \prod_{i=1}^n \varphi(r_i) \prod_{\sigma} \frac{dF_{\sigma}}{\sqrt{\pi}}, \quad (I.24)$$

где  $\varphi(r_i) = \exp \left[ 2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r_i} + h(r_i) \right]$ .

Отмечая, что

$$\sum_{n=0}^N \frac{1}{n!} \sum_{\{r_n\}} \prod_{i=1}^n \varphi(r_i) = \prod_r [1 + \eta \varphi(r)],$$

окончательно находим

$$Z_N = \int \exp \left\{ -\sum_{\sigma} F_{\sigma}^2 + \sum_r \ln [1 + \eta \exp(2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r))] \right\} \mathfrak{A}_{2N}(F), \quad (I.25)$$

где введено обозначение

$$\mathfrak{A}_{2N}(F) = \prod_{\sigma} \frac{dF_{\sigma}}{\sqrt{\pi}}.$$

Функцию  $F_{\sigma}$  можно назвать функциональным полем в пространстве  $\mathcal{S}V$ , а интеграл, входящий в (I.25), означает суммирование по всем возможным конфигурациям этого поля.

Для решеточного газа (I.25) сводится к следующему выражению

$$Z_N = \int \exp \left\{ - \sum_{\sigma} F_{\sigma}^2 + \sum_r \ln [1 + \exp(2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r))] \right\} \mathcal{Q}_{8N}(F) \quad (I.26)$$

где  $N$  - число ячеек в системе. Формула (I.26) позволяет рассматривать систему в неоднородном пространстве (наличие  $h(r)$ ), что важно для решеточного газа или для моделей типа Изинга, бинарного сплава. Задавая неоднородный  $h(r)$ , можно учесть дефекты структуры, а также разные поверхностные эффекты.

В классическом случае число ячеек  $N$  для конечного объема  $V$  стремится к бесконечности. В свою очередь, как видно из определени. (I.10), параметр  $\eta$  стремится к нулю. Следовательно, в разложении логарифма в (I.26) по степеням  $\eta$ , достаточно учитывать только первую степень. Более высокие степени  $\eta$  будут давать поправки порядка  $V/N$ . Итак, для классических систем находим

$$Z_N = \int \exp \left\{ - \sum_{\sigma} F_{\sigma}^2 + \eta \sum_r \exp [2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r)] \right\} \mathcal{Q}_{8N}(F), \quad (I.27)$$

где  $\eta$  определено в (I.10).

Некоторые осложнения возникают в том, что формула (I.18) справедлива только тогда, когда суммирование проводится по всем  $\sigma \in 8V$ . Оказывается, что вместо суммирования по  $\sigma$  можно перейти на суммирование по  $r \in V$ , если наложить периодические условия на рассматриваемую систему, т.е. пренебречь граничными условиями. Убедимся в этом на одномерном примере. Если длина цепочки есть  $L$ , и потенциал  $\Phi(x)$  представить в ряд Фурье в интервале  $x \in [-\frac{L}{2}; \frac{L}{2}]$ , то  $\Phi(x+L) = \Phi(x)$ . Учитывая, что  $\Phi(x) = \Phi(-x)$ , получим взаимодействие между частицами как бы на замкнутом кольце, так как  $\Phi(x_1 - x_2) = \Phi(L - (x_1 - x_2))$ . Итак, в случае циклических систем (понятие "граница" не существует) везде от суммирования по  $\sigma$  можно перейти на сумму по  $r \in V$ . Чтобы отличить такой случай, вместо функции  $A_{\sigma}$  перейдем на обозначение  $B_r$ . Тогда имеем

$$B_r = N^{-3/4} \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}}^{1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

$$\Phi_{\mathbf{k}} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$
(I.28)

где

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{N^{1/3}a} (n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + n_z \vec{a}_z),$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{1}{2} N^{1/3}.$$

Согласно (I.28) найдем

$$\sum_{\mathbf{r}} B_{\mathbf{r}} = \left[ \sum_{\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}) \right]^{1/2}, \quad \sum_{\mathbf{r}} B_{\mathbf{r}+\mathbf{r}_1} B_{\mathbf{r}+\mathbf{r}_2} = \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (\text{I.29})$$

Итак, пользуясь (I.29), для систем с циклическими граничными условиями статистическую сумму можно привести к виду

$$Z_N = \int \exp \left\{ \sum_{\mathbf{r}} \left[ -F_{\mathbf{r}}^2 + \ln \left[ 1 + \eta \exp \left( 2 \sum_{\mathbf{r}_1} F_{\mathbf{r}_1} B_{\mathbf{r}_1+\mathbf{r}} + h(\mathbf{r}) \right) \right] \right] \right\} \mathcal{Z}_N(F), \quad (\text{I.30})$$

где интегрирование производится по всем конфигурациям  $F_{\mathbf{r}}$  только в объеме  $V$ .

Для классических систем целесообразно произвести предельный переход  $N \rightarrow \infty$ . Учитывая, что

$$\sum_{\mathbf{r}} \rightarrow \frac{N}{V} \int d\mathbf{r} \quad ; \quad \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k},$$

и переходя на новую функцию

$$\left( \frac{N}{V} \right)^{1/2} F_{\mathbf{r}} \rightarrow F(\mathbf{r}), \quad \circ (\text{I.31})$$

вместо (I.30) найдем

$$Z = \int \exp \left\{ \int_V d\mathbf{r} \left[ -F^2(\mathbf{r}) + \frac{\eta}{\lambda^3} \exp \left[ 2 \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} F(\mathbf{r}_1) \times \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \times \left[ \int \Phi(\mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2 \right]^{1/2} \exp \left[ i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}) \right] \right] \right\} \mathcal{Z}(F), \quad (\text{I.32})$$

где

$$\mathcal{Z}(F) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{\text{rev}} \left( \frac{V}{\pi N} \right)^{1/2} dF(r). \quad (1.33)$$

Обозначения (1.31) и (1.33) введены с таким расчетом, чтобы в (1.32) величина  $N$  не входила в явном виде. Интегрирование по  $\mathcal{Z}(F)$  в данном случае означает интегрирование по всем возможным конфигурациям функции  $F(r)$  в непрерывном пространстве  $V$ .

С математической точки зрения интеграл (1.32) можно сопоставить интегралом по траекториям, которые применяются для вычисления матриц плотности в статистической механике [1], а также в квантовой механике [2]. Но следует отметить и принципиальное различие - в нашем случае поле  $F(r)$  является трехмерным. Интегралы вида (1.32) связаны с интегралами Винера в функциональных пространствах [3].

## 2. Многокомпонентные системы

Получение формулы, аналогичной (1.25), для нескольких сортов частиц рассмотрим на примере двухкомпонентной системы. Предположим, что имеется  $n_1$  частиц сорта I и  $n_2$  частиц сорта II. Их координаты будем обозначать соответственно, как  $r$  и  $q$ . Тогда гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^{n_1} \frac{p_{1i}^2}{2m_1} + \sum_{i=1}^{n_2} \frac{p_{2i}^2}{2m_2} + \sum_{1 \leq i < j \leq n_1} V_{11}(r_i - r_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq n_2} V_{22}(q_i - q_j) + \sum_{i,j}^{n_1, n_2} V_{12}(r_i - q_j), \quad (2.1)$$

где  $V_{11}$ ,  $V_{22}$ ,  $V_{12}$  - парные потенциалы взаимодействия между сортами частиц, указанными в индексации. Аналогично прежнему разделим объем  $V$  на  $N$  ячеек и после интегрирования по импульсам найдем:

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2=0}^N \frac{\eta_1^{n_1}}{n_1!} \frac{\eta_2^{n_2}}{n_2!} \sum_{\{r_i, q_i\}} \exp \left\{ \beta \sum_{i < j}^{n_1} V_{11}(r_i - r_j) - \beta \sum_{i < j}^{n_2} V_{22}(q_i - q_j) - \beta \sum_{i=1}^{n_1, n_2} V_{12}(r_i - q_i) + \beta \sum_{i=1}^{n_1} h_{01}(r_i) + \beta \sum_{i=1}^{n_2} h_{02}(q_i) \right\}, \quad (2.2)$$

где  $\eta_\kappa = \begin{cases} \frac{V z_\kappa}{\lambda_\kappa^3 N} & \text{для классической системы,} \\ 1 & \text{для решеточного газа,} \end{cases}$

$$z_\kappa = \exp(\beta \mu_\kappa), \quad \lambda_\kappa = h / (2\pi m_\kappa kT)^{1/2}.$$

В (2.2) также учитываются взаимодействия с внешними полями  $h_{01}$  и  $h_{02}$  соответственно для частиц сорта I и II.

Переходим на новое представление потенциалов взаимодействия

$$\Phi_{i,j}(r_1 - r_2) = -\frac{\beta}{2} V_{i,j}(r_1 - r_2) = \sum_{\sigma} A_{ij}(\sigma + r_1) A_{ij}(\sigma + r_2), \quad (2.3)$$

где  $i, j = 1, 2$  и функции  $A_{ij}(\sigma)$  определены аналогично формуле (I.16), и дополнительно требуется  $\Phi_{i,j}(0) = 0$ . Это позволяет (2.2) представить в виде:

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2} \frac{\eta_1^{n_1}}{n_1!} \frac{\eta_2^{n_2}}{n_2!} \sum_{\{r_i, q_i\}} \exp \left\{ \sum_{\sigma} \left[ \left( \sum_i^{n_1} A_{11}(\sigma + r_i) \right)^2 + \left( \sum_i^{n_2} A_{22}(\sigma + q_i) \right)^2 + 2 \left( \sum_i^{n_1} A_{12}(\sigma + r_i) \right) \left( \sum_i^{n_2} A_{12}(\sigma + q_i) \right) \right] + \sum_{i=1}^{n_1} h_{01}(r_i) + \sum_{i=1}^{n_2} h_{02}(q_i) \right\}, \quad (2.4)$$

где  $h_i(r) = \beta h_{0i}(r)$ ,  $i = 1, 2$ .

Пользуясь тождеством

$$\exp(2ab) = \frac{1}{\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} \exp[-x^2 - y^2 + \sqrt{2}x(a+b) + i\sqrt{2}y(a-b)] dx dy,$$

и (I.22), а также учитывая, что

$$\sum_{n_1, n_2=0}^N \frac{\eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2}}{n_1! n_2!} \sum_{\{r_i, q_{ij}\}} \prod_{i=1}^{n_1} \Psi(r_i) \prod_{j=1}^{n_2} \Psi(q_{ij}) = \prod_r [1 + \eta_1 \Psi(r) + \eta_2 \Psi(r)],$$

найдем

$$\begin{aligned} Z_N = & \int \exp \left\{ -\sum_{\sigma} (F_1^2(\sigma) + F_2^2(\sigma) + F_3^2(\sigma) + F_4^2(\sigma) + \right. \\ & + \sum_r \ln [1 + \eta_1 \exp(\sum_{\sigma} (2F_1(\sigma)A_{11}(\sigma+r) + \sqrt{2}(F_2(\sigma) + iF_3(\sigma))A_{12}(\sigma+r) + \\ & + h_1(r)) + \eta_2 \exp(\sum_{\sigma} (2F_4(\sigma)A_{22}(\sigma+r) + \sqrt{2}(F_2(\sigma) - iF_3(\sigma))A_{12}(\sigma+r)) + \\ & \left. + h_2(r))] \right\} \times \mathfrak{A}_{8N}(F_1) \mathfrak{A}_{8N}(F_2) \mathfrak{A}_{8N}(F_3) \mathfrak{A}_{8N}(F_4). \quad (2.5) \end{aligned}$$

В выражении (2.5) содержится четыре реальных поля  $F_1(\sigma)$ ,  $F_2(\sigma)$ ,  $F_3(\sigma)$ ,  $F_4(\sigma)$ , по которым надо проинтегрировать. Оказывается, что формуле (2.5) можно придать более изящный вид, если ввести комплексное поле  $W_{12}(\sigma)$ :

$$F_2(\sigma) + iF_3(\sigma) = W_{12}(\sigma).$$

Пользуясь новым полем  $W_{12}(\sigma)$ , для статистической суммы окончательно найдем

$$\begin{aligned} Z_N = & \int \exp \left\{ -\sum_{\sigma} [F_1^2(\sigma) + F_2^2(\sigma) + W_{12}(\sigma) W_{12}^*(\sigma)] + \right. \\ & + \sum_r \ln [1 + \eta_1 \exp(\sum_{\sigma} (2F_1(\sigma)A_{11}(\sigma+r) + \sqrt{2}W_{12}(\sigma)A_{12}(\sigma+r)) + \\ & + h_1(r)) + \eta_2 \exp(\sum_{\sigma} (2F_2(\sigma)A_{22}(\sigma+r) + \sqrt{2}W_{12}^*(\sigma)A_{12}(\sigma+r)) + \\ & \left. + h_2(r))] \right\} \times \mathfrak{A}_{8N}(F_1) \mathfrak{A}_{8N}(F_2) \mathfrak{A}_{8N}(W_{12}), \quad (2.6) \end{aligned}$$

где интегрируется по всем конфигурациям двух реальных полей  $F_1(\sigma)$ ,  $F_2(\sigma)$  и одному комплексному полю  $W_{12}(\sigma)$ . Последнее представляет взаимодействие между различными частицами.

Следуя изложенному методу, можно найти аналогичные соотношения и для большего числа сортов частиц.

В конце рассмотрим один специальный случай, когда взаимодействие между различными сортами частиц можно представить следующим образом

$$\Psi_{ij}(r_1 - r_2) = c_i c_j V_0(r_1 - r_2), \quad (2.7)$$

где постоянные  $c_i$  характерны для соответствующего сорта частиц. Таким свойством обладает кулоновское взаимодействие. Тогда, например, для двух сортов частиц имеем

$$\begin{aligned} & -\beta \sum_{i=1}^{n_1} c_i^2 V_0(r_i - r_j) - \beta \sum_{i=1}^{n_2} c_i^2 V_0(q_i - q_j) - \beta \sum_{i,j=1}^{n_1, n_2} c_i c_j V_0(r_i - q_j) = \\ & = \sum_{\sigma} \left[ \sum_{i=1}^{n_1} c_i A(\sigma + r_i) + \sum_{j=1}^{n_2} c_j A(\sigma + q_j) \right]^2, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где

$$\sum_{\sigma} A(\sigma + r_1) A(\sigma + r_2) = \Phi(r_1 - r_2) = -\beta/2 V_0(r_1 - r_2).$$

Аналогично и для большого числа сортов частиц в таком случае взаимодействие можно представить как сумму квадратных выражений для каждого  $\sigma$ . Это позволяет обходиться введением только одного поля  $F_{\sigma}$  независимо от числа разных сортов частиц. Опуская аналогичные выкладки, запишем выражение для статистической суммы для этого частного случая

$$Z_N = \int \exp \left\{ -\sum_{\sigma} F_{\sigma}^2 + \sum_r \ln \left[ 1 + \sum_{i=1}^K \eta_i \exp \left[ \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} e_i + h_i(r) \right] \right] \right\} \mathcal{A}_N, \quad (2.9)$$

где  $K$  - число различных сортов частиц. Наличие  $h_i(r)$  позволяет найти функции распределения частиц. Так, например, вероятность, что в точке  $r_1$  находится частица сорта "I" и в точке  $r_2$  - сорта "II" есть:

$$\rho_{12}(r_1, r_2) = \frac{\delta^2 Z_N}{Z_N \delta h_1(r_1) \delta h_2(r_2)} \quad (2.10)$$

## 3. Конфигурационные интегралы в квантовой статистике

Статистическую матрицу плотности для  $n$  взаимодействующих частиц можно в принципе вычислить по формуле

$$\rho_D(x_1 \dots x_n, x'_1 \dots x'_n) = \sum_i \bar{e}^{\beta E_i} \psi_i(x_1 \dots x_n) \psi_i^*(x'_1 \dots x'_n), \quad (3.1)$$

где  $\psi_i(x_1 \dots x_n)$  — волновая функция  $i$ -го состояния. Суммирование в (3.1) производится по всем состояниям. Матрица плотности (3.1) в операторном виде удовлетворяет уравнению [1]

$$\frac{\partial \rho_D}{\partial \beta} = -H \rho_D, \quad \rho_D(x_1 \dots x_n, x'_1 \dots x'_n) = \langle x_1 \dots x_n | \rho_D | x'_1 \dots x'_n \rangle, \quad (3.2)$$

где гамильтониан системы есть

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^n \nabla_k^2 + \sum_{i < j}^n V(x_i - x_j) + \sum_{i=1}^n W_0(x_i). \quad (3.3)$$

Величина  $V(x_i - x_j)$  представляет парные потенциалы взаимодействия, а  $W_0(x_i)$  — потенциальное поле, в котором движутся частицы (физический смысл которого такой же, как ранее введенного поля  $W_0(r)$ ). Индекс "D" у матрицы плотности указывает на различимость состояний (здесь и в дальнейшем используются обозначения и понятия, следуя книге [1]). Так как в квантовой механике частицы различаются на Бозе и Ферми частицы, то надо ввести матрицы плотности удовлетворяющие соответствующим симметриям:

$$\rho(x_1 \dots x_n, x'_1 \dots x'_n) = \frac{1}{n!} \sum_P \zeta^P \rho_D(x_1 \dots x_n, p x'_1, p x'_2 \dots p x'_n). \quad (3.4)$$

В (3.4) производится суммирование по всем возможным перестановкам  $P$ . Ясно, что

$$\zeta = \begin{cases} \text{I} & \text{для Бозе частиц,} \\ -\text{I} & \text{для Ферми частиц,} \end{cases} \quad (3.5)$$

$$(-1)^P = \begin{cases} \text{I} & \text{для четной перестановки,} \\ -\text{I} & \text{для нечетной перестановки.} \end{cases}$$

Формально уравнение (3.2) имеет решение

$$\rho_0 = e^{-\beta H}. \quad (3.6)$$

Следуя вышеизложенным методам, решение (3.6) можно представить в виде

$$\rho_D = \int \exp \left[ -\int dx F^2(x) \right] \prod_{i=1}^n \rho_i \cdot \mathcal{A}(F), \quad (3.7)$$

где

$$\rho_i = e^{-H_i}, \quad (3.8)$$

$$H_i = -\frac{\beta \hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + 2 \int dx F(x) \cdot B(x+x_i) + W(x_i), \quad (3.9)$$

$$W(x_i) = \beta W_0(x_i).$$

Обозначение  $\mathcal{A}(F)$  определено, согласно (1.33). Функция  $B(x)$  удовлетворяет следующим соотношениям

$$B(x) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{ikx} \left[ \int \phi(x') e^{-ikx'} dx' \right]^{1/2}, \quad (3.10)$$

$$\phi(x) = -\beta/2 V(x),$$

$$\int dx B(x+x_1) B(x+x_2) = \phi(x_1-x_2). \quad (3.11)$$

Оператор  $H_i$  и  $\rho_i$  действует, согласно (3.8) и (3.9), только на координату  $i$ -той частицы. Переходя на координатное представление, согласно (3.7), найдем

$$\begin{aligned} \rho_D(x_1 \dots x_n, x'_1 \dots x'_n) &= \langle x_1 \dots x_n | \rho_D | x'_1 \dots x'_n \rangle = \\ &= \int \mathcal{A}(F) \exp \left[ -\int dx F^2(x) \right] \prod_{i=1}^n \rho(x_i, x'_i), \end{aligned} \quad (3.12)$$

где введено обозначение

$$\rho(x_i, x'_i) = \langle x_i | \rho_i | x'_i \rangle. \quad (3.13)$$

Формально  $H_i$  и  $\rho(x_i, x_i')$  можно рассматривать как одно-частичный гамильтониан и матрицу плотности соответственно. Физического смысла  $H_i$  и  $\rho_i$  в данной интерпретации конечно не имеет, так как в общем случае функция  $B(x)$  является комплексной. Свободная энергия  $F_n$  для  $n$  частиц с учетом (3.12) определяется согласно следующему уравнению

$$e^{-\beta F_n} = \int \mathcal{A}(F) \exp[-\int dx F^2(x)] \frac{1}{n!} \sum_p \int \prod_{i=1}^n \rho(x_i, p x_i) dx_i. \quad (3.14)$$

Большую статистическую сумму  $\mathcal{Z}$  в таком случае можно представить как

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} e^{-\beta F_n}, \quad (3.15)$$

где  $\mu$  — химический потенциал.

Подстановка (3.14) в (3.15) дает

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{A}(F) \exp[-\int dx F^2(x)] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_p \int \prod_{i=1}^n \rho(x_i, p x_i) e^{\beta \mu n} dx_i. \quad (3.16)$$

Учитывая тождественную и циклические перестановки, а также их комбинации, после суммирования по всем  $p$  в (3.16) найдем

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{A}(F) \exp[-\int dx F^2(x)] \exp\left[\sum_{j=1}^{\infty} h_j \frac{\omega^j}{j} \zeta^{j+1}\right], \quad (3.17)$$

где

$$h_j = \int \rho(x_1, x_2) \rho(x_2, x_3) \dots \rho(x_{j-1}, x_j) \rho(x_j, x_1) dx_1 \dots dx_j, \quad (3.18)$$

$$\omega = \exp(\beta \mu).$$

Промежуточные выкладки для перехода от (3.16) к (3.17) опущены, так как они идентичны преобразованиям для невзаимодействующих систем частиц, которые приведены, например, в книге [1].

Пользуясь свойством полноты

$$\int |x\rangle \langle x| dx = 1,$$

а также учитывая (3.8) и (3.13),  $h_\nu$  можно представить в виде

$$h_\nu = \int \langle x_1 | \rho | x_2 \rangle \langle x_2 | \rho | x_3 \rangle \dots \langle x_\nu | \rho | x_1 \rangle dx_1 dx_2 \dots dx_\nu = \\ = \int \langle x_1 | e^{-\nu H_0} | x_1 \rangle dx_1 = \text{Sp} (e^{-\nu H_0}), \quad (3.19)$$

где сделан переход на обозначение  $H_0$ , так как индекс " $\nu$ " в (3.19) не меняет смысла:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + 2 \int dx_1 F(x_1) B(x_1 + x) + W(x).$$

Представление параметра  $h_\nu$  в форме (3.19) в свою очередь позволяет сделать следующий переход

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} h_\nu \frac{\alpha^\nu}{\nu} \zeta^{\nu+1} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \text{Sp} \left( \frac{\alpha^\nu}{\nu} \zeta^{\nu+1} e^{-\nu H_0} \right) = \\ = -\zeta \text{Sp} [\ln (1 - \zeta \alpha e^{-H_0})]. \quad (3.20)$$

Учитывая (3.20), согласно (3.17), окончательно найдем

$$\mathcal{L} = \int \mathcal{A}(F) \exp \left\{ -\int dx F^2(x) + \text{Sp} [\ln (1 - \zeta \alpha e^{-H_0})^{-3}] \right\}, \quad (3.21)$$

где интегрируется по всевозможным конфигурациям реального поля  $F(x)$  в пространстве  $V$ .

Не трудно по аналогии с классическими системами привести большую статистическую сумму к конфигурационному интегралу для систем, содержащих различные частицы, но дело усложняется в процессе учета спиновых взаимодействий. Возможность такого учета пока не изучена.

## 4. Приближение молекулярного поля

В дальнейшем рассмотрим несколько методов приближенного вычисления конфигурационного интеграла (I.27) только на примере однокомпонентного решеточного газа. Некоторые методы можно будет применить для многокомпонентных систем, а также для квантовой статистики.

Для краткости записи введем функционал  $Q(F)$  :

$$Q(F) = -\sum_{\sigma} F_{\sigma}^2 + \sum_{r} \ln(1 + \exp(2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r))), \quad (4.1)$$

и тогда соотношение (I.27) для решеточного газа ( $\eta = 1$ ) можно записать так:

$$Z_N = \int \exp[Q(F)] \mathcal{X}_{8N}(F). \quad (4.2)$$

Первое приближенное вычисление  $Z_N$  (которое назовем приближением молекулярного поля) сводится к отысканию конфигурации  $F_{\sigma}$ , которая дает максимальное значение функционала  $Q(F)$ . Для этого потребуем равенства первой вариации нулю

$$\delta Q(F) = 0, \quad (4.3)$$

а также достаточное условие максимума

$$\delta^2 Q(F) < 0. \quad (4.4)$$

Необходимое условие максимума (4.3) дает

$$\delta Q(F) = -2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} \delta F_{\sigma} + 2 \sum_{r, \sigma} \frac{A_{\sigma+r} \exp(2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r))}{1 + \exp(2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r))} \delta F_{\sigma} = 0, \quad (4.5)$$

где, приравнявая коэффициенты при одинаковых  $\delta F_{\sigma}$  нулю, находим

$$-F_{\sigma} + \sum_r A_{\sigma+r} \frac{\exp(2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r))}{1 + \exp(2 \sum_{\sigma} F_{\sigma} A_{\sigma+r} + h(r))} = 0. \quad (4.6)$$

Решение (4.6) будем искать в виде

$$F_{\sigma} = \sum_{\sigma_1} A_{\sigma+\sigma_1} G_{\sigma_1}, \quad (4.7)$$

где  $G_{\sigma}$  - новая неизвестная функция. Для однозначности перехода (4.7) надо требовать

$$\text{Det } |A_{\sigma_1, \sigma_2}| \neq 0. \quad (4.8)$$

Так как коэффициенты  $A_{\sigma_1, \sigma_2}$  определяются только видом взаимодействия частиц (зависимость от температуры входит как постоянный множитель), то далее предположим, что условие (4.8) верно. Подставляя (4.7) в (4.6), найдем

$$\sum_{\sigma_1} A_{\sigma_1, \sigma_1} \left( -G_{\sigma_1} + T_{\sigma_1} \frac{\exp(2 \sum_{\sigma_2} G_{\sigma_2} \phi(\sigma_2 - \sigma_1) + h(\sigma_1))}{1 + \exp(2 \sum_{\sigma_2} G_{\sigma_2} \phi(\sigma_2 - \sigma_1) + h(\sigma_1))} \right) = 0, \quad (4.9)$$

где введена функция  $T_{\sigma}$ :

$$T_{\sigma} = \begin{cases} 1 & \sigma \in V; \\ 0 & \sigma \notin V. \end{cases} \quad (4.10)$$

Так как уравнение (4.9) справедливо для каждого  $\sigma$  и исполнится (4.8), то единственным решением (4.9) будет

$$-G_{\sigma} + T_{\sigma} \frac{\exp(2 \sum_{\sigma_1} G_{\sigma_1} \phi(\sigma_1 - \sigma) + h(\sigma))}{1 + \exp(2 \sum_{\sigma_1} G_{\sigma_1} \phi(\sigma_1 - \sigma) + h(\sigma))} = 0. \quad (4.11)$$

С учетом (4.10) получаем

$$G_{\sigma} = 0 \quad \text{при } \sigma \notin V. \quad (4.12)$$

Это позволяет переходить в уравнении (4.11) только на индекс  $r$ :

$$-G_r + \frac{\exp[2 \sum_{\sigma_1} G_{\sigma_1} \phi(\sigma_1 - r) + h(r)]}{1 + \exp[2 \sum_{\sigma_1} G_{\sigma_1} \phi(\sigma_1 - r) + h(r)]} = 0. \quad (4.13)$$

Значение функционала  $Q(F)$  и статистическую сумму, которые соответствуют конфигурации  $F_{\sigma}$ , определенной уравнением (4.6) или (4.13), будем обозначать индексом "0". В таком случае в первом приближении найдем

$$Z_{0N} = \exp[Q_0(F)], \quad (4.14)$$

а для термодинамического потенциала  $\Omega$  имеем

$$\Omega_0 = -\kappa T Z_{0N} = -\kappa T Q_0(F).$$

Для одночастичной функции распределения согласно (1.8) в приближении молекулярного поля найдём

$$\rho(r_\alpha) = \frac{dQ_0(F)}{dh(r_\alpha)}. \quad (4.15)$$

При вычислении  $\rho(r_\alpha)$  отметим, что

$$\frac{dQ_0}{dh(r_\alpha)} = \sum_{\sigma} \frac{\partial Q_0}{\partial F_{\sigma}} \cdot \frac{dF_{\sigma}}{dh(r_\alpha)} + \frac{\partial Q_0}{\partial h(r_\alpha)} = \frac{\partial Q_0}{\partial h(r_\alpha)}, \quad (4.16)$$

так как  $\frac{\partial Q_0}{\partial F_{\sigma}} = 0, \forall \sigma \in \mathcal{S}V$ .

Согласно (4.1), окончательно найдём

$$\rho(r_\alpha) = \frac{\exp[2 \sum_r G_r \Phi(r-r_\alpha) + h(r_\alpha)]}{1 + \exp[2 \sum_r G_r \Phi(r-r_\alpha) + h(r_\alpha)]}. \quad (4.17)$$

Пользуясь уравнением (4.13), выражение (4.17) можно упростить

$$\rho(r_\alpha) = G_{r_\alpha}, \quad (4.18)$$

откуда ясен физический смысл функции  $G_r$ . Итак, уравнение (4.13) можно рассматривать как уравнение для одночастичной функции распределения. Переходя на функцию  $\rho(r)$ , после упрощений найдём

$$\ln \frac{\rho(r)}{1-\rho(r)} = 2 \sum_r \rho(r) \Phi(r, -r) + h(r). \quad (4.19)$$

Интерес также представляет получение двухчастичной функции распределения  $\rho(r_1, r_2)$ . Согласно (1.9), имеем

$$\begin{aligned} h(r_1, r_2) &= \rho(r_1, r_2) - \rho(r_1)\rho(r_2) = \\ &= \sum_{\sigma} \frac{\partial^2 Q_0}{\partial F_{\sigma}^2} \frac{dF_{\sigma}}{dh(r_1)} + \frac{\partial^2 Q_0}{\partial h(r_1) \partial h(r_2)}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

где  $h(r_1, r_2)$  - есть так называемая парная корреляционная функция. При вычислениях было использовано (4.16), а также

$$\frac{d}{dh(r)} \left[ \frac{\partial Q_0}{\partial F_r} \right] = 0 \quad (4.21)$$

Отметим, что из (4.21) в частности следует

$$\sum_r \frac{\partial^2 Q_0}{\partial F_r \partial h(r)} \frac{dF_r}{dh(r_2)} = \sum_r \frac{\partial^2 Q_0}{\partial F_r \partial h(r_2)} \frac{dF_r}{dh(r)}, \quad (4.22)$$

чем и объясняется асимметричность в (4.20) относительно полей  $h(r_1)$  и  $h(r_2)$ .

Переходя на  $G_r$  и после ряда упрощений, используя уравнение (4.13), согласно (4.20), найдем

$$h(r_1, r_2) = 2G_{r_1}(1-G_{r_1}) \sum_r \phi(r-r_1) \frac{dG_r}{dh(r_2)} + \int_{r_1, r_2} G_{r_1}(1-G_{r_1}). \quad (4.23)$$

Дальнейшие вычисления сводятся к нахождению  $dG_r/dh(r)$ . Для этого продифференцируем по  $h(r_1)$  выражение (4.13):

$$\frac{d}{dh(r_1)} \left[ -G_r + \frac{\exp[2 \sum_r G_r \phi(r-r) + h(r)]}{1 + \exp[2 \sum_r G_r \phi(r-r) + h(r)]} \right] = 0, \quad (4.24)$$

или

$$-\frac{dG_r}{dh(r_1)} + G_r(1-G_r) \left[ \delta_{r_1, r_2} + 2 \sum_r \phi(r-r) \frac{dG_r}{dh(r_1)} \right] = 0. \quad (4.25)$$

Используя уравнение (4.25); соотношение (4.23) можно **стать**

$$h(r_1, r_2) = \frac{dG_{r_1}}{dh(r_2)} \quad (\text{или} \quad \frac{dG_{r_2}}{dh(r_1)}) \quad (4.26)$$

Исходя из (4.25) и (4.26), можно составить в приближении молекулярного поля уравнение для парной корреляционной функции:

$$-h(r_1, r_2) + p(r_1)[1-p(r_1)] \left[ \delta_{r_1, r_2} + 2 \sum_r \phi(r-r) h(r, r_2) \right] = 0. \quad (4.27)$$

Неоднородное интегральное уравнение (формально суммирование можно заменить интегрированием) (4.19) в принципе имеет несколько решений, поэтому надо учитывать достаточные условия максимума (4.4). Это представляет самостоятельную задачу для конкретных систем и фазовых состояний, которую рассматривать не будем. Отметим только, что вторую вариацию  $\delta^2 Q(F)$  можно представить в виде

$$\delta^2 Q = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} a_{\sigma_1, \sigma_2} \delta F_{\sigma_1} \delta F_{\sigma_2} < 0, \quad (4.28)$$

где введено обозначение

$$a_{\sigma_1, \sigma_2} = -2\delta_{\sigma_1, \sigma_2} + 4 \sum_r A_{\sigma_1+r} A_{\sigma_2+r} \frac{\exp[2\sum_r F_r A_{\sigma_1+r} + h(r)]}{\left[1 + \exp\left[2\sum_r F_r A_{\sigma_1+r} + h(r)\right]\right]^2} \quad (4.29)$$

Так как матричный элемент симметричен ( $a_{\sigma_1, \sigma_2} = a_{\sigma_2, \sigma_1}$ ), то выражение (4.28) можно привести к квадратичному виду, и потом нетрудно найти достаточные условия максимума в явном виде. При температурах, где требование (4.28) нарушается, надо переходить на другое решение, удовлетворяющее условию (4.28). Очевидно, физически это означает переход на другое фазовое состояние.

Рассматривая системы с циклическими граничными условиями (в этом случае анализируется выражения (1.30)), получаем такие же уравнения для одночастичной функции распределения и корреляционной функции как (4.19) и (4.27) соответственно. Следовательно, можно утверждать, что в приближении молекулярного поля граничные эффекты не проявляются.

### 5. Первая поправка к приближению молекулярного поля

Изложенный метод, по сути дела, основывается на идеях применения в теории флуктуаций Орнштейна и Зернике [4].

Рассмотрим вычисление статистической суммы в основе, взяв приближенное выражение для функционала  $Q(F)$ :

$$Q(F) \approx Q_0(F) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} a_{\sigma_1, \sigma_2} \Delta F_{\sigma_1} \Delta F_{\sigma_2}, \quad (5.1)$$

где  $\Delta F_{\sigma}$  - отклонение от конфигурации с наибольшим значением  $Q(F)$ . Значения  $a_{\sigma_1, \sigma_2}$  определены в (4.29) и вычисляются для конфигурации, которая удовлетворяет уравнению (4.6). В таком случае во втором приближении (укажем это индексом "I") согласно (4.2) найдем

$$Z_{1N} = \exp[Q_0(F)] \int \exp\left[\frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} a_{\sigma_1, \sigma_2} \Delta F_{\sigma_1} \Delta F_{\sigma_2}\right] \mathcal{D}_{8N}(\Delta F). \quad (5.2)$$

Дальнейшие выкладки будут верны только в том случае, если выполняется достаточное требование максимума (4.28), что заведомо и предположим. В противном случае интеграл (5.2) расходится. Вычисление интеграла дает следующий результат

$$Z_{1N} = \exp[Q_0(F)] (\text{Det} | -\frac{1}{2} a_{\sigma_1, \sigma_2} |)^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.3)$$

где матричный элемент  $a_{\sigma_1, \sigma_2}$ , согласно (4.29) и (4.13), есть

$$a_{\sigma_1, \sigma_2} = \delta_{\sigma_1, \sigma_2} - 2 \sum_r A_{\sigma_1+r} A_{\sigma_2+r} G_r (1 - G_r). \quad (5.4)$$

Очевидно, что вблизи фазового перехода определитель  $\text{Det} | -\frac{1}{2} a_{\sigma_1, \sigma_2} |$  стремится к нулю и  $Z_{1N}$  обращается в бесконечность. Основываясь на этом, температуру фазового перехода приближенно можно оценить, решая уравнение

$$\text{Det} | -\frac{1}{2} a_{\sigma_1, \sigma_2} | = 0. \quad (5.5)$$

Вычисление  $Z_{1N}$  по формуле (5.3) весьма трудная задача и поэтому вряд ли она представляет практическую ценность. Оказывается, что более простой результат получается, если функция  $G_r$  не зависит от координаты, и если пренебречь граничными условиями, т.е. перейти на функцию  $B_r$  в место  $A_r$ . В таком случае имеем

$$G_r = \rho_0 = \text{const},$$

$$\begin{aligned} a_{n_1, n_2} &= -2 \delta_{n_1, n_2} + 4 \rho_0 (1 - \rho_0) \sum_r B_{r+n_1} B_{r+n_2} = \\ &= -2 \delta_{n_1, n_2} + 4 \rho_0 (1 - \rho_0) \Phi(n_1 - n_2). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Согласно (5.6) и (I.30) вместо (5.2) найдем

$$\Sigma_{1N} = \exp[Q_0(F)] \int \exp[-\sum_r (\Delta F_r)^2 + 2\rho_0(1-\rho_0) \sum_{r_1, r_2} \phi(r_1-r_2) \Delta F_{r_1} \Delta F_{r_2}] \times \mathcal{A}_N(\Delta F) \quad (5.7)$$

Переход на Фурье-представление

$$\Delta F_r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}r}, \quad \phi(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}r}, \quad (5.8)$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{N^{1/3}a} (n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + n_z \vec{a}_z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{1}{2} N^{1/3},$$

позволяет интеграл (5.7) вычислить точно и привести к виду

$$\Sigma_{1N} = \exp[Q_0(F)] \prod_{\mathbf{k}} [1 - 2\rho_0(1-\rho_0) \sum_r \phi(r) \exp(i\mathbf{k}r)]^{-1/2} \quad (5.9)$$

Для термодинамического потенциала соответственно имеем

$$\Omega_{1N} = \Omega_{0N} - \frac{kT}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 - 2\rho_0(1-\rho_0) \sum_r \phi(r) \exp(i\mathbf{k}r)], \quad (5.10)$$

где суммируется по волновому вектору "к" согласно (5.8).

Еще раз отметим, что выражение (5.10) справедливо только для систем с циклическими граничными условиями. При учете граничных условий (функция  $A_{\sigma}$  вместо  $B_r$ ) вычисления усложняются и для однородного распределения, и в общем случае к результату (5.10) не приводят. Отсюда следствие - в первой поправке к приближению молекулярного поля проявляются граничные эффекты.

## 6. Разложение вблизи фазового перехода для моделей типа Изинга

Для моделей типа Изинга гамильтониан системы есть

$$H = \sum_{r_1 < r_2} V(r_1-r_2) \mathcal{H}_{r_1} \mathcal{H}_{r_2} - \sum_{r_1} E(r_1) \mathcal{H}_{r_1}, \quad (6.1)$$

где  $\mathcal{H}_{r_1} = \pm 1$ ,  $\forall r \in V$  и  $E(r)$  - неоднородное внешнее поле. Потенциал взаимодействия  $V(r)$  обладает центральной симметрией. Перейдем на новые переменные

$$\mathcal{H}_r = 2t_r - 1, \quad t_r = 0, 1, \quad \forall r \in V, \quad (6.2)$$

и тогда

$$H = 4 \sum_{r_1 < r_2} V(r_1 - r_2) t_{r_1} t_{r_2} + 2 \sum_r t_r [-E(r) - \sum_{r_1} V(r_1)] + \sum_{r_1 < r_2} V(r_1 - r_2) + \sum_r E(r). \quad (6.3)$$

Ясно, что все полученные результаты для решеточного газа применимы и для модели Изинга, если формально сделать замену

$$h_0(r) = 2[E(r) + \sum_r V(r)], \quad M(r) = 2\rho(r) - 1, \quad (6.4)$$

где  $M(r)$  — магнитный момент (или поляризация) в точке  $r$ . Потенциал  $\Phi(r)$  согласно (6.3) есть

$$\Phi(r) = -2\beta V(r). \quad (6.5)$$

Согласно (6.3) и (6.4) вместо (1.27) найдем ( $\eta = 1$ )

$$\begin{aligned} \Sigma_N = & \exp[-\beta \sum_r E(r) + \frac{1}{4} \sum_{r_1, r_2} \Phi(r_1 - r_2)] \times \\ & \times \int \exp\left\{-\sum_r F_r^2 + \sum_r \ln [1 + \exp(2\sum_r F_r A_{r+r} + 2\beta E(r) - \sum_r \Phi(r))]\right\} \mathcal{D}_{\text{ИЗ}}(F). \end{aligned} \quad (6.6)$$

Произведя замену переменных интегрирования

$$F_r \rightarrow F_r + \frac{1}{2} \sum_r A_{r+r}$$

соотношение (6.6) упрощается

$$\Sigma_N = \int \exp\left\{-\sum_r F_r^2 + \sum_r \ln [2 \cosh(\sum_r F_r A_{r+r} + \beta E(r))]\right\} \mathcal{D}_{\text{ИЗ}}(F). \quad (6.7)$$

Средний магнитный момент в точке  $r$  вычисляется по формуле

$$M(r) = \frac{\partial \ln \Sigma_N}{\partial [\beta E(r)]}. \quad (6.8)$$

Согласно (6.4) и (4.19) находим уравнение, определяющее  $M(r)$  в приближении молекулярного поля

$$\ln \frac{1+M(r)}{1-M(r)} = \sum_r M(r) \phi(r,r) + 2\beta E(r), \quad (6.9)$$

или

$$\frac{1}{2\beta} \ln \frac{1-M(r)}{1+M(r)} = \sum_r M(r) V(r,r) - E(r).$$

Если положить  $M(r) = \text{const}$ , то полученный результат (6.9) совпадает с результатом, полученным методом приближения молекулярного поля Бейсса. Это и оправдывает введенное название приближенного вычисления статистической суммы.

Распределение  $M(r)$ , которое определено уравнением (6.9), соответствует поле

$$F_r = \frac{1}{2} \sum_r A_{r+r} M(r), \quad (6.10)$$

откуда следует, что вблизи фазового перехода ( $M(r) \rightarrow 0$ ) главный вклад в статистическую сумму дадут конфигурации поля  $F_r$ , малые по абсолютной величине.

Дальнейшие вычисления проведем без учета граничных эффектов, т.е.  $A_r$  заменим на  $B_r$ . Тогда, согласно (6.7), имеем

$$\Sigma_N = \int \exp [Q(F)] \mathcal{A}_N(F), \quad (6.11)$$

где

$$Q(F) = -\sum_r F_r^2 + \sum_r \ln [2 \text{ch} (\sum_r F_r B_{r+r} + \beta E(r))].$$

Пользуясь фурье-представлением

$$B_r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k B_k e^{ikr}, \quad F_r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k F_k e^{ikr}, \quad (6.12)$$

получаем

$$\sum_r F_r B_{r+r} = \sum_k B_k F_{-k} e^{ikr} \quad (6.13)$$

Согласно (1.28) и (6.12) имеем

$$B_k = N^{-1/4} \phi_k^{1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n k^{2n}, \quad (6.14)$$

где  $b_n$  — коэффициенты разложения  $B_k$  по степеням волнового вектора. В (6.14) учтено, что  $\phi_k$  есть четная функция волнового вектора. Разложение (6.14) позволяет произвести преобразование

$$\begin{aligned} \sum_k B_k F_k e^{ikr} &= \sum_n b_n \sum_k k^{2n} F_k e^{ikr} = \\ &= \sum_n b_n \sum_k F_k \left(\frac{\nabla}{i}\right)^{2n} e^{ikr} = \sum_n b_n \left(\frac{\nabla}{i}\right)^{2n} F_r, \end{aligned} \quad (6.15)$$

где оператор  $\nabla$  действует на переменную  $r$ . Вводя оператор

$$\hat{B}(r) = B_k \Big|_{k=\frac{\nabla}{i}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[ \sum_{r'} \phi(r') e^{-r' \cdot \nabla} \right]^{1/2}, \quad (6.16)$$

согласно (6.11), окончательно найдем

$$Q(F) = \sum_r \left[ -F_r^2 + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m(r)}{m!} (\hat{B} \cdot F_r)^m \right], \quad (6.17)$$

где

$$a_m[E(r)] = \left\{ \frac{1}{N} [2 \operatorname{ch}(x + \beta E(r))] \right\}^{(m)} \Big|_{x=0}.$$

Сейчас можно ввести такое понятие, как термодинамический потенциал на единицу объема (одна ячейка) для данной конфигурации поля  $F$

$$\Omega(r, F) = kT \left[ F_r^2 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a_m(r)}{m!} (\hat{B} \cdot F_r)^m \right].$$

Вблизи фазового перехода главную роль играет только дивергентное флуктуации поля  $F$ , и поэтому в разложении оператора  $\hat{B}$  по степеням  $\nabla$  достаточно учесть только первые члены. Таким образом, следуя изложенному методу, можно найти все коэффициенты разложения термодинамического потенциала. Это, очевидно, позволит более успешно использовать методы перенормализации группы и  $\epsilon$ -разложение [5], для изучения конкретных систем вблизи фазового перехода.

Конфигурация поля  $F$ , которое дает максимальный вклад в статистическую сумму, и соответствующий магнитный момент связаны соотношением (в (6.10) функцию  $A_r$  заменяем на  $B_r$ )

$$F_r = \frac{1}{2} \sum_n B_{n+r} M(r). \quad (6.18)$$

На первый взгляд кажется, что для получения разложения термодинамического потенциала по степеням намагниченности, надо подставить (6.18) в (6.17), но это будет не верно. Дело в том, что соотношение (6.18) верно только для одного распределения - с максимальным вкладом. Для нахождения разложения  $\mathcal{Q}(r)$  в понимании разложения Ландау (верного и для неравенственных конфигураций), надо найти связь между величинами  $F_r$  и  $M(r)$  для любого распределения  $M(r)$ . Для этого фиксируем  $F_r$  и согласно (6.8) находим соответствующий  $M(r)$

$$M(r) = \text{th} \left[ \sum_n F_n B_{n+r} + \beta E(r) \right] \quad (6.19)$$

или

$$\sum_n F_n B_{n+r} = \frac{1}{2} \text{Ln} \frac{1+M(r)}{1-M(r)} - \beta E(r).$$

Далее из (6.19) надо найти  $F_r$  как функцию  $M(r)$  и подстановкой в (6.17) или (6.11) найти разложение функционала  $Q$  по степеням  $M(r)$ . Эта задача довольно трудная и вряд ли целесообразна. В связи с этим отметим следующее. Если практически удалось бы осуществить такую процедуру, то коэффициенты разложения по  $F_r$  и  $M(r)$  конечно различались (в качестве примера можно рассмотреть равномерное распределение). Коэффициенты разложения по  $M(r)$  фактически есть коэффициенты разложения Ландау по параметру порядка. С другой стороны, на основе разложения Ландау с учетом корреляционной энергии свойства системы вблизи фазового перехода изучаются посредством интегрирования по всем реальным конфигурациям  $M(r)$  [4]. В этом случае с математической стороны поля  $M(r)$  и  $F_r$  играют одну и ту же роль. Но так как коэффициенты разложения для  $F_r$  и  $M(r)$

различны, то результаты будут различными. Разложение (6.17) и пределы интегрирования для  $F_r$  математически обоснованы, поэтому ясно, какой результат будет верный. Если (6.19) рассматривать как замену переменных, то ясно, что пределы интегрирования для  $M(r)$  будут довольно сложные и в общем случае комплексные ( $V_r$  - комплексная функция).

Из вышесказанного следует, что в качестве параметра упорядочения для разложения Ландау выбрать намагниченность не целесообразно (по крайней мере для моделей типа Изинга). Такую роль может выполнять поле  $F_r$ , которое, к сожалению, не имеет прямого физического смысла. Согласно (6.19)  $F_r$  для каждой точки  $r \in V$  имеет некоторую интегральную зависимость от намагниченности всей системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фейнман Р. Статистическая механика. - М.: Мир, 1975. - 407 с.
2. Фейнман Р., Гиббс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. - М.: Мир, 1968. - 386 с.
3. Ковальчик И.М. Интеграл Вигнера. - Успехи матем. наук, 1963, т.18, вып.1, с.97-134.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М.: Наука, 1976, ч.1. - 583 с.
5. Ма Ш. Современная теория критических явлений. - М.: Мир, 1980. - 298 с.

Конфигурация поля  $F$ , которое дает максимальный вклад в статистическую сумму, и соответствующий магнитный момент связаны соотношением (в (6.10) функцию  $A_r$  заменяем на  $B_r$ )

$$F_r = \frac{1}{2} \sum_n B_{n+r} M(r). \quad (6.18)$$

На первый взгляд кажется, что для получения разложения термодинамического потенциала по степеням намагниченности, надо подставить (6.18) в (6.17), но это будет не верно. Дело в том, что соотношение (6.18) верно только для одного распределения - с максимальным вкладом. Для нахождения разложения  $\mathcal{Q}(r)$  в понимании разложения Ландау (верного и для неравенственных конфигураций), надо найти связь между величинами  $F_r$  и  $M(r)$  для любого распределения  $M(r)$ . Для этого фиксируем  $F_r$  и согласно (6.8) находим соответствующий  $M(r)$

$$M(r) = \text{th} \left[ \sum_n F_n B_{n+r} + \beta E(r) \right] \quad (6.19)$$

или

$$\sum_n F_n B_{n+r} = \frac{1}{2} \text{Ln} \frac{1+M(r)}{1-M(r)} - \beta E(r).$$

Далее из (6.19) надо найти  $F_r$  как функцию  $M(r)$  и подстановкой в (6.17) или (6.11) найти разложение функционала  $Q$  по степеням  $M(r)$ . Эта задача довольно трудная и вряд ли целесообразна. В связи с этим отметим следующее. Если практически удалось бы осуществить такую процедуру, то коэффициенты разложения по  $F_r$  и  $M(r)$  конечно различались (в качестве примера можно рассмотреть равномерное распределение). Коэффициенты разложения по  $M(r)$  фактически есть коэффициенты разложения Ландау по параметру порядка. С другой стороны, на основе разложения Ландау с учетом корреляционной энергии свойства системы вблизи фазового перехода изучаются посредством интегрирования по всем реальным конфигурациям  $M(r)$  [4]. В этом случае с математической стороны поля  $M(r)$  и  $F_r$  играют одну и ту же роль. Но так как коэффициенты разложения для  $F_r$  и  $M(r)$

различны, то результаты будут различными. Разложение (6.17) и пределы интегрирования для  $F_r$  математически обоснованы, поэтому ясно, какой результат будет верный. Если (6.19) рассматривать как замену переменных, то ясно, что пределы интегрирования для  $M(r)$  будут довольно сложные и в общем случае комплексные ( $B_r$  — комплексная функция).

Из вышесказанного следует, что в качестве параметра упорядочения для разложения Ландау выбрать намагниченность не целесообразно (по крайней мере для моделей типа Изинга). Такую роль может выполнять поле  $F_r$ , которое, к сожалению, не имеет прямого физического смысла. Согласно (6.19)  $F_r$  для каждой точки  $r \in V$  имеет некоторую интегральную зависимость от намагниченности всей системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фейнман Р. Статистическая механика. — М.: Мир, 1975. — 407 с.
2. Фейнман Р., Гиббс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. — М.: Мир, 1968. — 386 с.
3. Ковальчик И.М. Интеграл Вигнера. — Успехи матем. наук, 1963, т.18, вып.1, с.97-134.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976, ч.1. — 583 с.
5. Ма Ш. Современная теория критических явлений. — М.: Мир, 1980. — 298 с.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. Ю. К. У с т и н о в, Фазовые переходы в субмонослойных пленках на поверхности переходных металлов 3
2. Ю. К. У с т и н о в, Использование динамической модели хемосорбции /I/ при изучении фазовых переходов в сложных двухмерных системах..... 24
3. А. П. С м и р н о в, Концепция параметра порядка и реальные фазовые переходы ..... 50
4. Л. Р и х т е р о в а, В. Э. Ю р к е в и ч, Б. Н. Р о л о в, Размерные эффекты в сегнетоэлектрических твердых растворах ..... 70
5. В. С. Б ы с т р о в, Эллипсоидальный фазон ..... 80
6. В. С. Б ы с т р о в, Флуктуонные состояния электронов в сегнетоэлектрических твердых растворах... 96
7. Б. Н. Р о л о в, В. Н. К у з о в к о в, Кинетика и статистика гетерогенных состояний в сегнетоэлектрических доменных структурах ..... 104
8. В. Н. К у з о в к о в, Вариационные методы кинетической теории фазовых переходов ..... 117
9. И. И. Ч е р к а ш е н и н, Солитоны в упорядоченных системах. I. Квазиклассическое рассмотрение .. 127
10. И. И. Ч е р к а ш е н и н, Солитоны в упорядоченных системах. II. Квантомеханическое рассмотрение. 147
- II. В. А. К р у г л е в с к и й, Б. П. З а н о л ь, Матричные элементы симметричных операторов в расчетах межионного взаимодействия в сегнетоэлектрике.. 165

12. Б. П. Заполь, Н. А. Кулагин, Обменный потенциал для примесного иона в сегнетоэлектрике... 174
13. Я. Я. Фоминс, Некоторые термодинамические и статистические характеристики ансамбля сегнетоэлектрических частиц ..... 192
14. И. Я. Маджулис, Функциональные интегралы в статистике и их анализ в области фазового перехода. 200

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Сборник научных трудов

Редакторы: Б.Ролов, Р.Довгополова  
Технический редактор И.Балоде  
Корректор И.Балоде

Подписано к печати 24.05.1983. ЯТ 09096. Ф/6 60x84/16.  
Бум. №1. 14,8 физ.печ.л. 13,7 усл.печ.л. 10,5 уч.-изд.л.  
Тираж 400 экз. Зак. № 931. Цена 1 р. 60 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки  
Рига 226098, б. Райниса, 19  
Отпечатано в типографии, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5  
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

УДК 530.1

Фазовые переходы в субмонослойных пленках на поверхности переходных металлов / Устинов Д.К. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 3-23.

Рассматриваются экспериментальные исследования фазовых переходов на поверхности переходных металлов. Показано, что сильная связь адсорбата с переходным металлом приводит к тому, что в изотермических условиях хемосорбция идет при больших пересыщениях, а температура десорбции хемосорбированного адсорбата оказывается значительно выше температуры фазового перехода жидкий адсорбат - газ. Ил. 5, табл. I, библиогр.: 38 наим.

УДК 530.1

Использование динамической модели хемосорбции /I/ при изучении фазовых переходов в сложной двумерных системах / Устинов Д.К. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 24-49.

Обсуждаются возможности использования динамической модели для объяснения экспериментальных данных для интерпретации фазовых переходов в сложных двумерных системах. Отмечается хорошее совпадение экспериментальных результатов и теоретических предположений. Ил. II, библиогр.: 36 наим.

○

УДК 530.1

Концепция параметра порядка и реальные фазовые переходы / Смирнов А.П. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 50-69.

Обсуждаются некоторые изменения представлений о развитии фазового перехода в реальных системах. Высказывается предположение, что переход из одной стадии в другую, отражая проявление особого свойства квантовых систем, осуществляется через условия, определяемые спецификой фазового перехода. Библиогр.: 36 наим.

Размерные эффекты в сегнетоэлектрических твердых растворах / Рихтерова Л., Юркевич В.Э., Ролов Б.Н. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 70-79.

Рассматривается модифицированная термодинамическая теория Ландау-Гинзбурга для учета размерных эффектов в сегнетоэлектрических твердых растворах структуры типа перовскита. Приведены аналитические выражения для поведения разных физических свойств в области фазового перехода.

Табл. 1, библиогр.: 10 наим.

УДК 530.1

Эллипсоидальный фазон / Быстров В.С. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 80-95.

Рассмотрено образование фазона эллипсоидальной формы в сегнетоэлектрике. Проведен анализ фазонного потенциала, имеющего дипольный характер, что приводит к асимметричной локализации электрона. Исследована зависимость характеристик фазона от эксцентриситета эллипсоида и получена связь со случаем модели фазона сферической формы.

Ил. 3, табл. 1, библиогр.: 12 наим.

УДК 530.1

Флуктуонные состояния электронов в сегнетоэлектрических твердых растворах / Быстров В.С. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 96-103.

Рассмотрены флуктуонные состояния электронов в сегнетоэлектрических твердых растворах. Анализируется случай гетерофазных флуктуаций в окрестности точки фазового перетвердого раствора учитывается в перенормированных коэффициентах разложения.

Библиогр.: 8 наим.

УДК 530.1

Кинетика и статистика гетерогенных состояний в сегнетоэлектрических доменных структурах / Ролов Б.Н., Кузовков В.Н. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 104-116.

Дан обзор основных результатов теории движущихся доменных стенок. Движение стенок рассматривается как кинетический фазовый переход, их скорость как функция внешнего поля может иметь особенность порогового типа.

Ил. 1, библиогр.: 16 наим.

УДК 530.1

Вариационные методы кинетической теории фазовых переходов / Кузовков В.Н. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 117-126.

Предложена вариационная формулировка кинетических уравнений теории фазовых переходов, основанная на понятии локального потенциала.

УДК 530.1

Солитоны в упорядоченных системах. I. Квазиклассическое рассмотрение / Черкашенин И.И. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 127-146.

Обзор и анализ имеющихся теоретических исследований солитонных образований в упорядоченных системах при квазиклассическом рассмотрении.

Библиогр.: 41 наим.

УДК 530.1

Солитоны в упорядоченных системах. II. Квантомеханическое рассмотрение / Черкашенин И.И. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 147-164.

Обзор и анализ имеющихся теоретических исследований солитонных образований в упорядоченных системах при квантомеханическом рассмотрении.

Библиогр.: 4 наим.

УДК 530.1

Матричные элементы симметричных операторов в расчетах межзонного взаимодействия в сегнетоэлектрике / Круглевский В.А., Заполь Б.П. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 165-173.

Для получения выражений обменной части матричных элементов межзонного взаимодействия в сегнетоэлектриках ис-

пользуется модификация метода Гайтлера-Лондона. В матричных элементах учитываются члены, соответствующие однократным перестановкам электронов между оболочками.

Библиогр.: 4 наим.

УДК 530.1

Обменный потенциал для примесного иона в сегнетоэлектрике / Заполь Б.П., Кулагин П.А. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 174-191.

Получено выражение обменного потенциала для примесного иона, окруженного лигандами, с учетом обмена между центрами. Использован модифицированный метод Гайтлера-Лондона и аналитические формулы переноса функции на другой центр.

Библиогр.: 8 наим.

УДК 530.1

Некоторые термодинамические и статистические характеристики ансамбля сегнетоэлектрических частиц / Фоминс Я.Я. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 192-199.

Рассматривается возможность применения термодинамических и статистических методов к решению ряда физических задач в ансамбле сегнетоэлектрических частиц с учетом размерных эффектов.

Библиогр.: 14 наим.

УДК 530.1

Функциональные интегралы в статистике и их анализ в области фазового перехода / Маджулис И.Я. - В кн.: Фазовые переходы. Межвед. сб. научн. тр. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983, с. 200-226.

Предлагается новый метод для анализа статистических свойств упорядоченных систем различного типа в области фазового перехода. Обсуждается предельный случай предлагаемого метода, приводящий к приближению молекулярного поля.

Библиогр.: 5 наим.