

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. Петра Стучки

И в и н Владимир Александрович

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В ПЕРОВСКИТАХ МЕТОДОМ БИФУРКАЦИИ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ

САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор Б.Н. РОЛОВ

РИГА 1975

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ПРИБЛИЖЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ	
§1. Расцепление цепочек уравнений Боголюбова в теории кристалла	6
§2. Анализ кинетического уравнения самосогласованного поля	10
§3. Анализ равновесного уравнения самосогласованного поля	15
§4. Свободная энергия кристалла в приближении самосогласованного поля	19
§5. Фазовый переход в кристаллическом состоянии как бифуркация (ветвление решений) равновесного уравнения самосогласованного поля	20
§6. Метод ветвления в теории сегнетоэлектрических фазовых переходов	24
§7. Элементы теории ветвления решений нелинейного интегрального уравнения типа Гаммерштейна	27
ГЛАВА 2. БИФУРКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ПРОСТЫХ РЕШЕТОК	
§8. Задача на собственные значения и собственные функции для линейного оператора $A_{\Omega}(\Omega_0, \Theta_0)$	34
§9. Вычисление коэффициентов разложения потенциала взаимодействия в ряд Фурье	37
§10. Определение температуры ветвления (фазового перехода) для простой решетки. Некоторые результаты для кристаллического аргона	41
§11. Регулярное решение уравнения самосогласованного поля	44
§12. Отыскание резольвенты Фредгольма $R(\vec{r}, \vec{r}')$ ядра $E(\vec{r}, \vec{r}')$	46
§13. Одномерное ветвление около пространственно однородного решения	47
§14. Шестимерное ветвление около пространственно однородного решения	50
§15. Восьмимерное ветвление около пространственно однородного решения	59

**ГЛАВА 3. БИФУРКАЦИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ
ДЛЯ СЛОЖНЫХ РЕШЕТОК**

§16. Редукция системы уравнений самосогласованного поля кристаллического титаната бария и проблема фазовых переходов	64
§17. Свободная энергия кристаллического титаната бария в приближении самосогласованного поля	67
§18. Потенциалы межатомного взаимодействия в титанате бария	68
§19. Вычисление коэффициентов Φ_{ij}^0 разложения потенциалов взаимодействия в ряде Фурье	71
§20. Определение температуры фазового перехода для титаната бария	73
§21. Трехмерное ветвление около пространственно однородного решения	75
§22. 18-мерное ветвление около пространственно однородного решения	78
§23. Теория твердых растворов на основе перовскитов ...	87
ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА ПЕРОВСКИТА	
§24. О связи фазовых переходов с бифуркацией уравнения самосогласованного поля статистической теории кристалла	91
§25. Модель гетерофазных флуктуаций в теории сегнетоэлектрических фазовых переходов	98
§26. Поведение податливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода в теории гетерофазных флуктуаций	105
§27. Факторы, влияющие на форму и размеры зародышей новой фазы	110
§28. Кинетика образования зародышей новой фазы	118
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
ПРИЛОЖЕНИЯ I - VI	128
ЛИТЕРАТУРА	148

ВВЕДЕНИЕ

Физика сегнетоэлектричества приобретает все возрастающее значение в исследовании твердого состояния вещества. Это вызвано широким практическим использованием сегнетоэлектрических материалов и большими возможностями для теоретического освоения физических процессов в твердом теле как частного (сегнетоэлектрического), так и общего характера. Поэтому исследовательская работа в области сегнетоэлектричества в настоящее время плодотворна и актуальна. Поскольку она далека от завершения, именно: не вполне ясна причина возникновения спонтанной поляризации, а также выяснены лишь основные принципы создания сегнетоэлектрических материалов с заданными свойствами, — то любые новые направления и представления оказываются здесь весьма полезны. В данном случае речь идет о приближении самосогласованного поля в статистической теории кристаллического состояния, всесторонне разработанной И.П.Базаровым для равновесного состояния на основе метода Н.Н.Боголюбова. Здесь, однако, предполагается использовать эту теорию в качестве исходного пункта для изучения фазовых переходов в кристаллах, не выходящих за пределы твердого состояния, с применением метода бифуркации соответствующей нелинейной задачи. Впервые такая постановка проблемы была разработана А.А.Власовым для изучения фазовых переходов в веществе между любыми агрегатными состояниями, затем для случая сегнетоэлектриков В.И.Клячкиным и для превращения в сплавах А.Г.Хачатуряном. Последние работы в рассматриваемом аспекте отделяет от нас десятилетний рубеж. Поэтому при сохранении старых достижений необходимо дальнейшее развитие теории. Благодаря значительному продвижению математической стороны проблемы в работах М.М.Вайнберга, М.А.Красносельского и их сотрудников, стало воз-

можно детально изучить многие задачи теории фазовых переходов в твердом состоянии.

Таким образом, задачу диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

исследовать поведение кристаллов вблизи обнаруженных точек бифуркации (точек фазового перехода) в приближении самосогласованного поля статистической теории кристаллического состояния методом бифуркации нелинейного уравнения рассматриваемой теории;

изучить на этой основе характер сегнетоэлектрического и параэлектрического фазовых переходов в титанате бария, а также в твердых растворах на основе перовскитов.

Эту проблему следует изучать в два этапа — вначале для кристаллов с простыми решетками, что будет сделано на примере аргона, а затем для кристаллов со сложными решетками и в первую очередь для титаната бария. Это удобно методически поскольку более трудная задача для сложных решеток в некоторых своих моментах сводится к результатам, уже полученным для простых решеток. Прежде всего необходимо найти условия для отыскания температуры бифуркации, совпадающей с температурой фазового перехода. Затем следует построить решения рассматриваемой нелинейной задачи, характеризующие многофазное состояние системы в окрестности температуры фазового перехода, вычислить на их основе физические величины и проанализировать поведение последних в окрестности фазового перехода. Провести далее рассмотрение твердых растворов на основе перовскитов в рамках разрабатываемой теории. Выяснить пределы применимости приближения самосогласованного поля для изучаемого круга проблем и его связь с теорией гетерофазных флуктуаций. Рассмотреть с помощью последней процессы зарождения новой фазы при сегнетоэлектрическом и параэлектрическом фазовых переходах в титанате бария и кинетику перестройки решетки в этих процессах.

ГЛАВА I. ПРИБЛИЖЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ

В настоящей главе дается краткий обзор приближения самосогласованного поля (ПСП) в статистической теории кристалла. Проводится анализ кинетического и равновесного уравнений самосогласованного поля, устанавливается их связь, обсуждаются известные для них решения. Поскольку равновесное уравнение является нелинейным, то для него имеет место ветвление решений (бифуркация). Показывается, что возникновение ответвляющихся решений можно связать с фазовым переходом (ФП) в кристаллическом состоянии, именно: совокупность ответвляющихся решений характеризует фазовое состояние системы в окрестности температуры ФП, совпадающей с температурой ветвления. В заключение приводятся элементы теории ветвления решений нелинейного интегрального уравнения типа Гаммерштейна. Основное содержание главы опубликовано в /172/.

§1. Расцепление цепочек уравнений Боголюбова в теории кристалла

Статистическое описание кристаллов далеко не простая задача, ибо требует вычисленной статистической суммы. Поэтому одно из направлений исследований состоит в изучении некоторых приближений или получении общих теорем для неё. Другим наиболее эффективным методом является метод Боголюбова /1/. Он состоит во введении последовательности функций распределения, определяющих вероятности различных состояний комплексов некоторого числа частиц, и в установлении цепочки зацепляющихся уравнений для определения этих функций (цепочки уравнений Боголюбова). В случае статистического

равновесия цепочке уравнений для функций распределения получается на основе канонического распределения Гиббса, а для неравновесных процессов исходным является уравнение Лиувилля.

Рассмотрим классическую систему N одинаковых частиц, находящихся в объеме V при температуре T . Взаимодействие между частицами описывается парным потенциалом $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)$, где \vec{r} и \vec{r}' координаты частиц, расположенных в соответствующих точках объема. Равновесная Δ -частичная функция распределения $F_\Delta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\Delta)$, симметричная относительно перестановки своих аргументов, вводится таким образом, что

$$\frac{1}{V^\Delta} F_\Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_\Delta) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_\Delta$$

представляет собой вероятность нахождения Δ фиксированных частиц соответственно в бесконечно малых объемах $d^3\vec{r}_1, d^3\vec{r}_2, \dots, d^3\vec{r}_\Delta$ около точек $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_\Delta$ при любых положениях остальных частиц. Δ -частичная функция распределения может быть получена путем интегрирования канонического распределения Гиббса по $(N - \Delta)$ переменным. На основе этой связи устанавливается равновесная цепочка зацепляющихся уравнений Боголюбова /1/. Первое уравнение этой цепочки имеет вид

$$\Theta \frac{\partial F_1(\vec{r})}{\partial x^\alpha} + \frac{1}{V} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)}{\partial x^\alpha} F_2(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r}' = 0, \quad (I.1)$$

где $\Theta = kT$ (k - постоянная Больцмана), $V = V/N$ - удельный объем, x^α ($\alpha = 1, 2, 3$) - декартовы координаты фиксированной частицы. Уравнение (I.1) незамкнуто, т.к. подынтегральное выражение содержит двухчастичную функцию распределения, которая является решением второго уравнения цепочки. Обычно эту функцию (или более высокого порядка для соответствующего уравнения) выражают некоторым образом через одночастичные (или низшего порядка) функции распределения. В результате этого уравнение становится нелинейным.

Кинетическая Δ -частичная функция распределения $F_\Delta(t, \vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\Delta)$

вводится таким образом, что

$$\frac{1}{V^s} F_s(t, \vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_s, \vec{p}_s) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{r}_s d^3\vec{p}_s$$

определяет вероятность нахождения в момент времени t динамического состояния фиксированной группы s частиц соответственно в бесконечно малых объемах $d^3\vec{r}_1 d^3\vec{p}_1, \dots, d^3\vec{r}_s d^3\vec{p}_s$ около точек фазового пространства $\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_s, \vec{p}_s$ /1/. Первое уравнение цепочки имеет вид

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^3 p^\alpha \frac{\partial F_1}{\partial x^\alpha} - \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^3 \int_V \frac{\partial \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)}{\partial x^\alpha} \frac{\partial F_2(t, \vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}')}{\partial p^\alpha} d^3\vec{r}' d^3\vec{p}', \quad (1.2)$$

где m - масса частицы, а p^α ($\alpha = 1, 2, 3$) - компоненты вектора импульса. Это уравнение для кинетической одночастичной функции распределения также незамкнуто и опять возникает проблема разрыва цепочки, который ведет к сложной нелинейной задаче.

Отмеченные цепочки уравнений Боголюбова в общем виде проанализировать для конкретной системы пока не удается. Обрыв же цепочки уравнений осуществляется на том из них и таким образом, чтобы рассматриваемая проблема описывалась наиболее адекватным образом. Например, в случае жидкостей многие свойства определяются радиальной двухчастичной функцией, зависящей от взаимного расстояния двух частиц, и поэтому изучается второе уравнение цепочки для приближенной 3-частичной функции распределения /1,5,6/.

Для кристаллов теория Боголюбова была развита И.П.Базаровым /2/, где было показано, что физика кристалла без учета коллективных движений в нем определяется первым уравнением равновесной цепочки Боголюбова в приближении мультипликативности двухчастичной функции распределения (ПСП) /2,12,13/:

$$F_2(\vec{r}, \vec{r}') = F_1(\vec{r}) F_1(\vec{r}'). \quad (1.3)$$

Для выполнения равенства (1.3) необходимо, чтобы области движения двух фиксированных частиц не перекрывались, что подтверждается экспериментально /15/ и теоретически /14/.

В ПСП не учитывается корреляция между частицами. Поэтому в гармоническом приближении эта теория приводит к эйнштейновской модели кристалла, которая соответствует опыту за исключением области низких температур. Таким образом, предположение о независимости колебаний атомов кристалла оправдано для не слишком низких температур и уравнение самосогласованного поля полностью описывает равновесные свойства кристалла.

В свою очередь свойства кристалла с учетом коллективных колебаний его частиц полностью описываются первым уравнением кинетической цепочки уравнений Боголюбова в приближении мультипликативности временной двухчастичной функции распределения

$$F_2(t, \vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}') = F_1(t, \vec{r}, \vec{p}) F_1(t, \vec{r}', \vec{p}'). \quad (I.4)$$

Уравнение (I.2) с учетом (I.4) есть кинетическое уравнение ПСП. Оно называется также кинетическим уравнением Власова, который впервые получил его для плазмы /16/. В случае плазмы это уравнение приводит к ленгмюровским колебаниям /16/, а в случае кристалла - к борновскому спектру частот /9,10,11/.

В классической области теория равновесного кристалла есть статистическая теория многих частиц в ПСП, т.к. коллективные колебания в этом случае оказывают малое влияние на равновесные свойства кристалла.

Физике кристалла в ПСП посвящены также работы /17,18/ с тем, однако, отличием, что здесь вводится представление о несимметричных функциях распределения и для них получена цепочка уравнений. В /19-24/ развивается вариационный метод исследования равновесных цепочек уравнений Боголюбова, пригодный для изучения кристаллического состояния на более высоком уровне.

Несмотря на несомненные успехи ПСП в теории кристалла, необходимо иметь четкое представление и о пределах его применимости.

Эти вопросы в общетеоретическом плане (т.е. в смысле пригодности для различных физических систем) исследуются в /7,25/, где также предлагается усовершенствование ПСП путем учета корреляций между частицами на "самосогласованном фоне" эффективного поля.

§2. Анализ кинетического уравнения самосогласованного поля

Вместо кинетических функций распределения $F_1(t, \vec{r}, \vec{p})$ удобнее рассматривать функции

$$\rho(t, \vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{N} F_1(t, \vec{r}, \vec{p}), \quad (1.5)$$

которые определяют плотность вероятности того, что при наблюдении за системой из N одинаковых частиц в момент времени t динамическое состояние какой-либо частицы будет находиться в фазовом объеме $d^3\vec{r} d^3\vec{p}$ около точки фазового пространства \vec{r}, \vec{p} . Кинетическое уравнение ПСП для новых функций имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{m} (\vec{p}, \nabla_{\vec{r}} \rho) = (\nabla_{\vec{r}} u, \nabla_{\vec{p}} \rho), \quad (1.6)$$

$$u(t, \vec{r}) = \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(t, \vec{r}', \vec{p}') d^3\vec{r}' d^3\vec{p}', \quad (1.7)$$

Перепишем уравнение (1.6) в символической форме

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = A\rho + F(\rho), \quad (1.8)$$

где стационарный линейный оператор A и нелинейный оператор F даются выражениями

$$A\rho = -\frac{1}{m} (\vec{p}, \nabla_{\vec{r}} \rho), \quad F(\rho) = (\nabla_{\vec{r}} u, \nabla_{\vec{p}} \rho). \quad (1.9)$$

Рассмотрим некоторые свойства уравнения (1.8), связанные с его линеаризацией /2,3,8,61/. Пусть известно точное стационарное равновесное решение $\rho^*(\vec{r}, \vec{p})$ уравнения (1.8), т.е.

$$A\rho^* + F(\rho^*) = 0. \quad (1.10)$$

Нестационарное решение уравнения (1.8) вблизи данного точного будем искать в виде

$$\rho = \rho^* + \varphi, \quad \varphi = \varphi(t, \vec{r}, \vec{p}). \quad (I.II)$$

Подставляя (I.II) в (I.8) и учитывая (I.I0), получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = A\varphi + F(\rho^* + \varphi) - F(\rho^*). \quad (I.I2)$$

Это уравнение можно привести к более удобному для изучения виду, если оператор F непрерывно дифференцируем по ρ в окрестности точки $\rho = \rho^*$. Тогда

$$F(\rho^* + \varphi) - F(\rho^*) = F'_{\rho^*} \varphi + \omega(\rho^*, \varphi), \quad (I.I3)$$

где F'_{ρ^*} - линейный оператор, представляющий собой производную Фреше оператора F [27], если

$$\lim_{\|\varphi\| \rightarrow 0} \frac{\|\omega(\rho^*, \varphi)\|}{\|\varphi\|} = 0.$$

Здесь $\|\varphi\|$ означает норму функции φ в соответствующем функциональном пространстве.

Нетрудно убедиться, что в случае уравнения (I.6)

$$F'_{\rho^*} \varphi = (\nabla_{\vec{r}} u^*, \nabla_{\vec{p}} \varphi) + (\nabla_{\vec{r}} u, \nabla_{\vec{p}} \rho^*), \quad (I.I4)$$

где

$$u^*(\vec{r}) = \int \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho^*(\vec{r}', \vec{p}') d^3 \vec{r}' d^3 \vec{p}',$$

$$u(t, \vec{r}) = \int \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \varphi(t, \vec{r}', \vec{p}') d^3 \vec{r}' d^3 \vec{p}',$$

а нелинейный оператор в (I.I3) определяется соотношением

$$\omega(\rho^*, \varphi) = (\nabla_{\vec{r}} u, \nabla_{\vec{p}} \varphi). \quad (I.I5)$$

Таким образом, уравнение (I.8) можно переписать как

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = (A + F'_{\rho^*}) \varphi + \omega(\rho^*, \varphi). \quad (I.I6)$$

Обычно малая нелинейная часть в (I.I6) отбрасывается, в результате чего остается линеаризованное кинетическое уравнение Власова [3,8,61/

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = (A + F'_{\rho^*}) \varphi, \quad (I.I7)$$

которым и ограничиваются при исследовании кинетических проблем.

Влияние малого возмущения ω на решения уравнения (I.I7) рас-

считается в связи с исследованием их устойчивости /26, 62/.

Нас будут интересовать решения уравнения (I.17), ограниченные либо на оси $-\infty < t < +\infty$, либо на полуоси $0 < t < +\infty$. Они определяются положением спектра линейного оператора $A + F_{\rho}^*$ на комплексной плоскости, именно: требуется, чтобы собственные значения этого оператора лежали на мнимой оси /26/. Для оператора $A + F_{\rho}^*$, называемого также линеаризованным оператором Власова, это требование выполняется /8/. Действительно, рассмотрим следующую задачу на собственные значения:

$$(A + F_{\rho}^*) w = \lambda w. \quad (I.18)$$

Поскольку требование пространственной периодичности для решения уравнения (I.17) вполне оправдано, т.к. функция φ описывает свойства кристалла, то для удобства представим $w(t, \vec{r}, \vec{p})$ в виде разложения в ряд Фурье по векторам обратной решетки кристалла /28/

$$w(t, \vec{r}, \vec{p}) = \sum_{\vec{q}} w_{\vec{q}}(t, \vec{p}) e^{i\vec{K}_{\vec{q}} \vec{r}}, \quad \vec{K}_{\vec{q}} = 2\pi(q_1 \vec{b}_1 + q_2 \vec{b}_2 + q_3 \vec{b}_3), \quad (I.19)$$

здесь q_1, q_2, q_3 - целые числа, пробегающие значения от $-\infty$ до $+\infty$; $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ - векторы обратной решетки, определяемые соотношениями

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{\Omega_0} [\vec{a}_2, \vec{a}_3], \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{\Omega_0} [\vec{a}_3, \vec{a}_1], \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{\Omega_0} [\vec{a}_1, \vec{a}_2], \quad \Omega_0 = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3),$$

где $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - основные периоды кристаллической решетки. В свою очередь коэффициенты Фурье $w_{\vec{q}}(t, \vec{p})$ можно представить в виде разложения в интеграл Фурье:

$$w_{\vec{q}}(t, \vec{p}) = \int d^3 \vec{k} e^{i\vec{k} \vec{p}} w_{\vec{q}, \vec{k}}(t).$$

Таким образом, окончательное разложение имеет вид

$$w(t, \vec{r}, \vec{p}) = \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{K}_{\vec{q}} \vec{r}} \int d^3 \vec{k} e^{i\vec{k} \vec{p}} w_{\vec{q}, \vec{k}}(t). \quad (I.20)$$

Подставляя (I.20) в (I.18) и учитывая (I.9) и (I.14), получим

$$\lambda w_{\vec{q}, \vec{k}}(t) = i \left\{ (\vec{k}, \nabla_{\vec{r}} u^*) - \frac{1}{m} (\vec{p}, \vec{K}_{\vec{q}}) \left[1 + \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \rho^* \Phi_{\vec{q}} \delta(\vec{k}) \right] \right\} w_{\vec{q}, \vec{k}}(t) \quad (I.21)$$

или

$$\int d^3 \vec{k} e^{i \vec{k} \vec{r}} \left[\lambda + \frac{1}{m} (\vec{p}, \vec{K}_g) - i (\vec{k}, \nabla_{\vec{r}} u^*) \right] = - \frac{1}{m \theta} (2\pi)^3 \rho^* \Phi_g(\vec{p}, \vec{K}_g) w_{g,0}(t). \quad (I.22)$$

Здесь было использовано то, что в теории кристалла /2,8/

$$\rho^*(\vec{r}, \vec{p}) = \rho(\vec{r}) \text{se}^{-\frac{p^2}{2m\theta}}, \quad \int_V \text{se}^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3 \vec{p} = 1, \quad (I.23)$$

где $\rho(\vec{r})$ - равновесная плотность, периодическая функция кристалла;

$$u^*(\vec{r}) = \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}'$$

- самосогласованный потенциал; кроме того, введено обозначение

$$\Phi_g = \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-i \vec{K}_g(\vec{r} - \vec{r}')} d^3 \vec{r}'. \quad (I.24)$$

Из (I.21) следует, что при $\vec{k} \neq 0$ собственными значениями задачи (I.18) являются мнимые числа

$$\lambda_{g, \vec{k}} = i \left\{ (\vec{k}, \nabla_{\vec{r}} u^*) - \frac{1}{m} (\vec{p}, \vec{K}_g) \right\}, \quad (I.25)$$

ванумерованные тремя целочисленными индексами $g = (g_1, g_2, g_3)$ и непрерывным действительным векторным индексом \vec{k} . Одновременно (I.22) влечет, что $w_{g,0} = 0$, вследствие чего $\lambda_{g,0}$ по определению не является собственным значением. Поскольку $\lambda_{g, \vec{k}}(\vec{r}, \vec{p})$, то для каждой допустимой точки фазового пространства имеется свой набор собственных чисел $\lambda_{g, \vec{k}}$. Учитывая, однако, периодичность $\rho(\vec{r})$, все возможные и различные $\lambda_{g, \vec{k}}$ для конфигурационного подпространства можно получить в пределах одной элементарной ячейки кристалла. Что же касается импульсного подпространства, то ввиду максвелловского распределения по скоростям (импульсам) в (I.23) значения импульсов при данной температуре близки к наиболее вероятнейшему.

Решение уравнения (I.17) будем искать в виде разложения типа (I.20). Тогда для коэффициентов Фурье $\varphi_{g, \vec{k}}(t)$ имеем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial \varphi_{g, \vec{k}}(t)}{\partial t} = \lambda_{g, \vec{k}} \varphi_{g, \vec{k}}(t),$$

откуда сразу же получаем, что

$$\varphi_{g, \vec{k}}(t) = A \exp \left\{ \lambda_{g, \vec{k}} \cdot t \right\}, \quad (I.26)$$

где A - постоянная интегрирования. Поскольку $\lambda_{g, 0}$ не является собственным значением, решение (I.26) необходимо преобразовать таким образом, чтобы при интегрировании по \vec{k} в (I.20) нуль "вырезался" бы из области интегрирования. Для этого запишем решение в виде

$$\varphi_{g, \vec{k}}(t) = A [1 - \delta(\vec{k})] e^{\lambda_{g, \vec{k}} t}$$

Теперь для $\varphi(t, \vec{r}, \vec{p})$ несложно по формуле (I.20) получить окончательное выражение

$$\varphi(t, \vec{r}, \vec{p}) = (2\pi)^3 A \sum_g e^{i\vec{K}_g(\vec{r} - \vec{v}t)} [\delta(\vec{p} + t \nabla u^*) - \delta(\vec{p})]. \quad (I.27)$$

Интегрируя выражение (I.11) по импульсам с учетом (I.27), получим

$$\rho(t, \vec{r}) = \rho(\vec{r}) + (2\pi)^3 A \sum_g \left[e^{i\vec{K}_g(\vec{r} + \frac{t^2}{m} \nabla u^*)} - e^{i\vec{K}_g \vec{r}} \right]. \quad (I.28)$$

Правую часть в (I.28) можно записать в другом виде, используя формулу Пуассона /27, стр.462-463/; например, для кубической решетки ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$) имеем

$$\rho(t, \vec{r}) = \rho(\vec{r}) + (2\pi)^3 A \Omega_0 \sum_g \left[\delta\left(\vec{r} + \frac{t^2}{m} \nabla u^* - \alpha \vec{g}\right) - \delta(\vec{r} - \alpha \vec{g}) \right].$$

Выясним теперь некоторые физические следствия полученного решения. Согласно (I.28) плотность вероятности $\rho(t, \vec{r})$ в фиксированной точке кристалла меняется со временем, отклоняясь от своей стационарной части $\rho(\vec{r})$. Очевидно, уравнение

$$\vec{r} + \frac{t^2}{m} \nabla u^* = \text{const}$$

определяет геометрические места точек, отвечающих одной и той же плотности вероятности в данный момент времени. Из него легко получается дифференциальное уравнение

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -2 \nabla u^*, \quad (I.29)$$

периодические решения во времени которого дают картину волнового распространения фиксированного значения плотности вероятности. Таким образом, на стационарное распределение $\rho(\vec{r})$ накладывается нестационарный процесс колебательного характера. С другой стороны, уравнение (1.29) есть не что иное, как уравнение движения частицы массы m в самосогласованном поле $2u^*$. Это уравнение можно достаточно подробно проанализировать [29,30], выяснить характер колебаний. Важной особенностью является то, что колебания частиц в кристалле определяются самосогласованным потенциалом и любое изменение его влечет поэтому изменение характера колебаний частиц. Последнее заключение важно для дальнейшего рассмотрения ФП.

§3. Анализ равновесного уравнения самосогласованного поля

После ряда преобразований равновесное уравнение ПСП с учетом (1.1) и (1.3) можно записать в виде

$$e \ln \lambda F_1(\vec{r}) + \frac{1}{v} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) F_1(\vec{r}') d^3 r' = 0. \quad (1.30)$$

Выясним связь кинетического уравнения ПСП с равновесным уравнением ПСП. Это можно сделать, например, следующим образом. В теории кристалла стационарная равновесная функция $\rho^*(\vec{r}, \vec{p})$ имеет вид (1.23), где $\rho(\vec{r})$ пока неизвестная периодическая функция кристалла, хотя в §2 она фигурировала как известная. Это допущение было возможно по причине того, что $\rho(\vec{r})$ определяется из равновесного уравнения ПСП, с которого практически должно начинаться исследование задачи.

Чтобы получить уравнение для функции $\rho(\vec{r})$, подставим ρ^* в кинетическое уравнение (1.6). Здесь фактически требуется записать символическое уравнение (1.10) в явном виде, т.е.

$$-\frac{1}{m} (\vec{p}, \text{se}^{-p^2/2m\theta} \nabla \rho(\vec{r})) + (-\frac{\vec{p}}{m\theta} \text{se}^{-p^2/2m\theta} \rho(\vec{r}), \nabla u^*(\vec{r})) = 0,$$

или

$$(\vec{p}, \nabla \rho + \frac{1}{\theta} \rho \nabla u^*) = 0.$$

Для равенства нулю приведенного скалярного произведения при любых значениях импульса \vec{p} необходимо, чтобы

$$\nabla [\ln \nu \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\theta} u^*(\vec{r})] = 0.$$

Проинтегрировав последнее уравнение, получим нелинейное интегральное уравнение равновесного ПСИ

$$\ln \lambda \nu \rho(\vec{r}) + \frac{1}{\theta} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = 0. \quad (I.31)$$

для определения стационарной плотности распределения $\rho(\vec{r})$. Здесь λ - постоянная интегрирования.

Рассмотрим теперь некоторые известные решения уравнения (I.31), т.е. известные одночастичные функции. Простейшим из них является решение в виде постоянной

$$\rho = \frac{1}{V}. \quad (I.32)$$

Парадоксальность такого решения для кристалла в /2/ связывается с вырождением кристаллического состояния статистического равновесия. Последнее означает, что поскольку в пространстве не выделено какое-либо специальное положение кристаллической решетки, то нахождение $\rho(\vec{r})$ при учете всевозможных положений решетки приводит к постоянному значению $1/V$, а не к периодической функции с периодом решетки.

В работах /12,31/ уравнение решается вариационным и итерационным методами. В первом приближении второго из методов получается, что около i -го узла решетки

$$\rho^i(\vec{q}) = \frac{1}{\lambda} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[u^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} F_{\alpha\beta} (q_i^\alpha - \alpha_i^\alpha) (q_i^\beta - \alpha_i^\beta) \right] \right\}, \quad (I.33)$$

где \vec{q} - вектор отклонения от положения равновесия $\vec{\alpha}_i$. Кроме то-

го, здесь из-за малости отклонений i -ой частицы от положения равновесия взято гармоническое приближение для энергии:

$$u^0(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \Phi(|\vec{r} - \vec{a}_j|) \approx u^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} F_{\alpha, \beta} q^\alpha q^\beta,$$

$$F_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 u^0(\vec{q})}{\partial q^\alpha \partial q^\beta} \right)_{\vec{q}=0}$$

Диагонализируя матрицу $\| F_{\alpha\beta} \|$ и определяя постоянную λ в (I.33) из условия нормировки, получим

$$\rho^i(\vec{q}) = \frac{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}}{(2\pi\theta)^3} \exp\left(-\frac{1}{2\theta} \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} y_{\alpha i}^2\right), \quad (I.34)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ - диагональные элементы матрицы $\| F_{\alpha\beta} \|$, приведенной к главным осям, а y_{1i}, y_{2i}, y_{3i} - компоненты вектора смещения от положения равновесия в главных осях.

Для определения $\rho(\vec{r})$ можно привлечь некоторые физические соображения [19]. Частицы кристалла совершают случайные отклонения от положения равновесия. Эти отклонения можно разложить по нормальным координатам, являющимся независимыми случайными величинами. Вследствие большого числа нормальных координат отклонения частицы из положений равновесия будут распределены по нормальному закону Гаусса. Для структур с высокой симметрией эти распределения будут сферически симметричными и для отклонений из i -го узла имеют вид

$$\rho^i(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} r_0^3} \exp\left(-\frac{\vec{q}^2}{2 r_0^2}\right), \quad (I.35)$$

где r_0 - некоторый вариационный параметр. Нетрудно усмотреть сходство распределений (I.34) и (I.35).

Перейдем теперь от уравнения (I.31) к нелинейной системе для коэффициентов Фурье ρ_g функция $\rho(\vec{r})$ по формулам (I.19) и (I.24) (см. также Приложение I):

$$\rho_g = \frac{\lambda}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{\theta} \sum_f \rho_f \Phi_f e^{if_1x + if_2y + if_3z} - ig_1x - ig_2y - ig_3z\right) dx dy dz.$$

В работах /32,33/ рассматривается приближение, согласно которому $\Phi_f \neq 0$ при $f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 = 0$ или 1, а для всех остальных f имеем $\Phi_f = 0$. Далее мы убедимся на примере некоторых потенциалов, что допущения такого рода вполне оправданы, хотя и требуют в каждом конкретном случае своего обоснования. В этом приближении решение имеет вид

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\rho_0}{I_0^3\left(-\frac{\Phi_1}{\Theta}\right)} \exp\left[-\frac{\Phi_1}{\Theta}\left(\cos\frac{2\pi x}{a_1} + \cos\frac{2\pi y}{a_2} + \cos\frac{2\pi z}{a_3}\right)\right], \quad (I.36)$$

а ρ_0 определяется из трансцендентного уравнения

$$\lambda \rho_0 \exp\left(\frac{\rho_0 \Phi_0}{\Theta}\right) = I_0^3\left(-\frac{\Phi_1}{\Theta}\right),$$

где $I_0(x)$ - функция Бесселя мнимого аргумента. Постоянная λ определяется из условия нормировки

$$\int_V \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N. \quad (I.37)$$

Рассматривая функцию (I.36) в окрестности какого-либо узла, для малых отклонений от него в разложении косинусов в ряд достаточно взять первые два слагаемые, в результате чего получим функции распределения типа (I.34) и (I.35).

В заключение отметим еще работу /34/, в которой развивается метод приближенных вычислений на ЭВМ коррелятивных функций молекулярного кристалла с центральным взаимодействием.

На исследование уравнения (I.31) затрачивается немало усилий, поскольку в ПСП физика кристалла во многом определяется его решениями (см. §1). Нашей задачей не является выяснение равновесных свойств кристалла и поэтому на них детально не останавливаемся, лишь бегло указав на решения уравнения (I.31). За подробностями отсылаем к /2,7,17,18,33/.

§4. Свободная энергия кристалла в приближении самосогласованного поля

Для вычисления свободной энергии F кристалла в ПСП воспользуемся соотношением $F = E - TS$, в котором внутренняя энергия рассматриваемой системы E и энтропия S подлежат определению статистическими методами. Это можно проделать достаточно общим образом /5/, а не только в указанном приближении. В /2/ свободная энергия получена исходя из статистического вариационного принципа Боголюбова. Для данного приближения расчет можно, кроме того, провести с помощью теории информации /35,7,36/, используя понятие информационной энтропии, которое в данном случае совпадает с физическим понятием энтропии. Информационная энтропия системы определяется как

$$S = -k \int_V \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d^3\vec{r},$$

причем с точностью до постоянных слагаемых, чего для дальнейшего вполне достаточно. Внутренняя энергия системы с парным центральным взаимодействием частиц выражается через двухчастичную функцию распределения /1,5,7/, а в случае её мультипликативности имеем:

$$E = \frac{3}{2} N\theta + \frac{1}{2} \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'.$$

Таким образом, свободная энергия системы с точностью до постоянных слагаемых может быть записана как

$$F = \theta \int_V \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' = F\{\rho(\vec{r})\}. \quad (I.38)$$

Последнее равенство в (I.38) означает, что F является функционалом от $\rho(\vec{r})$, минимизируя который, получим уравнение (I.3I).

Выражение внутренней энергии через двухчастичную функцию распределения является точным. Что касается энтропии, то её выражение через простейшие Δ -частичные функции распределения в общем случае невозможно. Точнее говоря, энтропия выражается через самую старшую функцию распределения F_N и учитывает все существующие в

системе корреляции между частицами. В рассматриваемом ПСП система полностью описывается одночастичными функциями распределения и поэтому энтропия такой системы совпадает с информационной.

Таким образом, любые сведения относительно функций $\rho(\vec{r})$, получаемые из уравнения (I.3I), чрезвычайно важны для выяснения поведения физических величин, которые можно определить исходя из выражения для свободной энергии с помощью термодинамических соотношений. В этом мы еще убедимся, рассматривая проблему ФП в следующих параграфах.

§5. Фазовый переход в кристаллическом состоянии как бифуркация (ветвление решений) равновесного уравнения самосогласованного поля

К настоящему времени статистическая теория ФП разрабатывается в нескольких направлениях /38/. Во-первых, это теория, рассматривающая ФП в связи с особенностями поведения статистической суммы при изменении термодинамических параметров, или близкая ей теория Янга-Ли, в которой термодинамические функции считаются кусочно-аналитическими; а особенности их интерпретируются как ФП /39/. Во-вторых, "нерегулярности" Δ -частичных равновесных функций распределения ($\Delta \leq N$) при изменении термодинамических параметров рассматриваются как проявление ФП /38/. Далее ограничимся одним из видов нерегулярности в рамках второго подхода.

Уравнение (I.3I) зависит параметрически от температуры, которая может меняться в известных пределах. Фазовые состояния кристалла в ПСП должны описываться периодическими функциями $\rho(\vec{r})$, определяемыми из (I.3I), поскольку свободная энергия является функционалом от $\rho(\vec{r})$. Очевидно, как $\rho(\vec{r})$, так и самосогласованный потенциал $\psi^*(\vec{r})$ параметрически зависят от температуры, т.е. и

условия колебания частиц кристалла, определяемые уравнением (I.29), являются температурозависящими, что вполне естественно и в то же время важно для последующего рассмотрения.

Для нелинейных уравнений и в том числе для интегральных характера не столько единственность решений, сколько их множественность /27/. Эта особенность находит свое выражение в явлении бифуркации. Бифуркация есть качественная перестройка картины, даваемой нелинейным уравнением в виде своих решений, при изменении параметров, от которых зависит нелинейное уравнение /30/. Поэтому в связи с изучением уравнения (I.31) естественно рассмотреть ФП в кристалле в терминах бифуркации, что, впрочем, имеет уже приблизительно тридцатилетнюю историю. Так согласно /3,4/ уравнение (I.31) охватывает любое фазовое состояние, изучаемое классической статистической механикой, т.е. газы, жидкости, кристаллы, а ФП между ними описываются с помощью отвечающих решений этого уравнения. Такая универсальность уравнения (I.31) впоследствии была справедливо отвергнута /48,2,8/. Теперь уже существует обширная литература, рассматривающая процессы конденсации и кристаллизации с помощью уравнений, обобщающих (I.31) и учитывающих члены, ответственные за столкновения частиц и т.д. /8/. Далее в работах /42-46/, в частности, изучалось ветвление решений уравнения ПСП в теории сегнетоэлектричества и антисегнетоэлектричества в той мере, в какой был разработан соответствующий математический аппарат (см. /47/). Для фазовых превращений в сплавах подобное рассмотрение было проведено в /90,139/. Среди последних работ можно отметить /III/, где выясняется связь между точками бифуркации уравнения Кирквуда-Сальцбурга и фазовыми переходами.

К настоящему времени теория ветвления решений нелинейных уравнений получила чрезвычайное развитие, позволяющее достаточно

подробно исследовать уравнение (I.31) и тем самым детально проанализировать явления в окрестности ФП.

Приведем теперь уравнение (I.31) к так называемому каноническому виду. Путем замены

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda v} e^{u(\vec{r})} \quad (I.39)$$

из (I.31) получим нелинейное интегральное уравнение типа Гаммерштейна /49/ с экспоненциальной нелинейностью:

$$u(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \theta v} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (I.40)$$

Проанализируем уравнение (I.40) с тем, чтобы выяснить, что можно из него получить для теории ФП. Предположим, что известна функция $u_0(\vec{r})$, являющаяся решением уравнения (I.40) при значении параметра $\theta = \theta_0$, т.е.

$$u_0(\vec{r}) + \frac{1}{\lambda \theta_0 v_0} \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (I.41)$$

Пара (u_0, θ_0) называется точкой ветвления уравнения (I.40), если для любой малой окрестности точки θ_0 найдется такое $\theta = \theta_0 + \Delta\theta$, которому отвечает по крайней мере два решения уравнения (I.40) /27/.

Таким образом, если пара (u_0, θ_0) является точкой ветвления, то решение уравнения (I.40) при значениях θ в окрестности θ_0 можно представить в виде

$$u(\vec{r}) = u_0(\vec{r}) + v(\vec{r}), \quad (I.42)$$

причем функций $v(\vec{r})$ может быть несколько и они являются малыми добавками, стремящимися к нулю при $\theta \rightarrow \theta_0$. Очевидно,

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) e^{v(\vec{r})}, \quad \rho_0(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda v_0} e^{u_0(\vec{r})}. \quad (I.43)$$

Если (u_0, θ_0) точка ветвления, то в окрестности θ_0 существует, например, δ решений $v(\vec{r})$ и соответственно δ плотностей $\rho(\vec{r})$ таких, что $\rho_i(\vec{r}) \rightarrow \rho_0(\vec{r})$ ($i = 1, 2, \dots, \delta$) при $\Delta\theta \rightarrow 0$. Поскольку в окрестности температуры ветвления θ_0 кристалл характеризуется

не одной функцией распределения, а целым набором их, то можно связать бифуркацию уравнения (I.40) с ФП в рассматриваемой системе. Действительно, фазовое состояние системы однозначно определяется свободной энергией, которая является функционалом от плотности $\rho(\vec{r})$ (см. §4). Поэтому каждой плотности $\rho(\vec{r})$ в окрестности температуры бифуркации отвечает своя свободная энергия, причем все они совпадают при $\Theta = \Theta_0$. Отсюда, в окрестности температуры ветвления возможно многофазное состояние. Приведенное рассуждение дает основание считать температуру ветвления температурой ФП, и тогда совокупность ответвляющихся решений будет характеризовать процессы в кристалле в окрестности температуры фазового перехода (ТФП). Таким образом, каждому ответвляющемуся решению отвечает собственное фазовое состояние с определенным самосогласованным потенциалом, который согласно уравнению (I.29) определяет колебания частиц кристалла. Поэтому ФП существенным образом связан с изменением характера колебаний. Этот фундаментальный факт хорошо изучен в случае сегнетоэлектриков как теоретически /58-60/, так и экспериментально /56,57/.

Перепишем уравнения (I.40) и (I.41) в символическом виде

$$u = A(u, \Theta), \quad (I.44)$$

$$u_0 = A(u_0, \Theta_0), \quad (I.45)$$

где справа стоит нелинейный оператор.

Пара (u_0, Θ_0) есть точка ветвления уравнения (I.44), если единица является собственным значением линейного оператора (производной Фреше) $A'_u(u_0, \Theta_0)$. Это утверждение известно также как принцип Красносельского (линеаризации) /27,29,51,52,55/. В нашем случае /53,49/

$$(A'_u(u_0, \Theta_0)w)(\vec{r}) = -\frac{1}{\lambda_{\Theta_0} v_0} \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} w(\vec{r}') d^3 r', \quad (I.46)$$

и задача состоит в том, чтобы выяснить условия, при которых единица является собственным значением линейного оператора $A'_c(u_0, \theta_0)$. Далее, однако, будет найден спектр собственных значений этого оператора, выраженный через параметры, которые характеризуют систему. Приравнявая собственное значение единице, получим условия, определяющие температуру ветвления (ТФП).

Для дальнейшего анализа рассматриваемой проблемы ФП необходимо иметь известную функцию $\rho_0(\vec{r})$, относительно которой и следует рассматривать ветвление решений уравнения (I.40). В §3 мы уже рассмотрели ряд решений уравнения (I.31), однако, остановимся пока на простейшем из них, т.е. на (I.32). Отметим, что в [48] ветвление решений уравнения самосогласованного поля связывается только с критическими переходами. При этом ветвление около пространственно периодического решения соотносится с возможностью существования при больших давлениях критической точки на кривой равновесия двух кристаллических модификаций одного и того же вещества с одинаковой симметрией, но с разными периодами решетки. Мы, однако, убедимся, что из рассмотрения ветвления уравнения (I.40) относительно решения (I.32) можно получить много других интересных результатов для теории кристалла.

§6. Метод ветвления в теории сегнетоэлектрических фазовых переходов

Как известно, основной проблемой в теории сегнетоэлектричества является природа спонтанной поляризации, или совокупности условий её осуществления. Рассмотрим в связи с этим статистический подход в теории сегнетоэлектриков типа омеждения (в частности, перовскитов) [41-46], поскольку он является конкретной реализацией вышеизложенной теории. В качестве примера остановимся на кубичес-

ки-тетрагональном (сегнетоэлектрическом) ФП в титанате бария.

В кубической фазе кристалл можно подразделить на несколько (n) химически однородных кубических подрешеток, каждую из которых можно рассматривать, в свою очередь, как состоящую, например, из двух сверхструктурных подрешеток. Структурные элементы кристалла совершают гармонические (либо ангармонические) колебания около положений равновесия в потенциальном поле с кубической симметрией. В окрестности ТФП решетка становится рыхлой и неустойчивой. Это значит, что положения равновесия ионов не обладают регулярностью кубической или тетрагональной кристаллической структуры.

Если исходить из первоначально устойчивой кубической структуры, то тепловое движение ионов в окрестности ТФП можно описать следующим образом. Пусть $\vec{\rho}$ есть смещение иона в новое положение равновесия, около которого он будет совершать равновесные колебательные движения. Ниже ТФП новые положения равновесия приобретают макроскопическую упорядоченность, соответствующую тетрагональной структуре. В пространстве ионных смещений (т.е. конфигурационном пространстве рассматриваемой системы) можно ввести функции распределения $F_1(\vec{\rho}), F_2(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2), \dots, F_3(\vec{\rho}_1, \dots, \vec{\rho}_3), \dots$, определяющие вероятность того, что ионы 1, 2, ... сместятся из равновесных положений на векторы $\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \dots$. Эти функции определяются из равновесной цепочки уравнений Боголюбова (см. §I). Взяв первое уравнение цепочки с аппроксимацией

$$F_2(\vec{\rho}, \vec{\rho}') = F_1(\vec{\rho}) F_1(\vec{\rho}') \Phi(\vec{\rho}, \vec{\rho}', T),$$

получим нелинейную задачу. Множитель $\Phi(\vec{\rho}, \vec{\rho}', T)$ учитывает корреляционные эффекты и в первом приближении может быть заменен больцмановским фактором от энергии взаимодействия соответствующих пар частиц. Очевидно, если функция $\Phi(\vec{\rho}, \vec{\rho}', T)$ принимается равной единице, то получаем к тому же самосогласованную задачу.

Появление отличных от нуля нечетных моментов от составляющих ионных смещений, т.е. ФП, связано с исчезновением симметрии отражения потенциальной энергии иона относительно соответствующей плоскости. Поэтому сегнетоэлектрический ФП есть переход из состояния с большим числом плоскостей отражательной симметрии потенциальной энергии иона в состояние с меньшим числом таких плоскостей. Этот факт позволяет свести задачу об определении ТФП к проблеме ветвления (бифуркации) нелинейных интегральных уравнений /47/ (см. §5). Эти точки отвечают таким температурам, ниже которых состояние с равной нулю антисимметричной частью потенциальной энергии смещенного иона становится уже термодинамически неустойчивым. В результате для сегнетоэлектриков возникает уравнение

$$\| \delta_{\kappa\ell} - \beta_s \langle x_\alpha^2 \rangle_\kappa 2 \xi_\alpha^{\kappa\ell} \| = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3; \quad \kappa, \ell = 1, 2, \dots, n,$$

определяющее температуру ФП. Здесь $\beta_s = \frac{1}{\Theta_s}$; $\xi_\alpha^{\kappa\ell}$ - упругие модули сегнетоэлектрического состояния, определяемые как структурные суммы от вторых производных эффективной потенциальной энергии по соответствующей координате. Кроме того, учитывалось, что в сегнетоэлектриках спонтанные смещения отдельных сверхструктурных подрешеток в среднем равны и параллельны. Величины $\langle x_\alpha^2 \rangle_\kappa$ определяются в области температур выше ТФП, причем направление x_α таково, что вдоль него меняется симметрия потенциальной энергии при ФП.

В /42/ был, кроме того, рассмотрен простейший случай одной смещающейся решетки. Однако вычисление средних спонтанных смещений показало, что при этом имеет место ФП второго рода. Выказывается мнение /40/, что при исследовании случая нескольких смещающихся подрешеток переход второго рода сместится в сторону критической точки Кюри.

§7. Элементы теории ветвления решений нелинейного интегрального уравнения типа Гаммерштейна

В предыдущих параграфах мы уже убедились в важности исследования уравнения (I.40). Приведем для него основные результаты теории /52,108/, поскольку далее они будут широко использоваться. Для удобства перепишем уравнение (I.40) в виде

$$u(\vec{r}) = \mu \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u(\vec{r}')} d^3\vec{r}', \quad \mu = -\frac{1}{\lambda\theta v} \quad (I.47)$$

Пусть известны такие $u_0(\vec{r})$ и μ_0 , что

$$u_0(\vec{r}) = \mu_0 \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} d^3\vec{r}'. \quad (I.48)$$

Предположим, что пара (u_0, μ_0) является точкой ветвления. Это значит, что для каждого $\mu = \mu_0 + \tau$ существует по крайней мере два решения уравнения (I.47). Сделаем замену

$$u(\vec{r}) = u_0(\vec{r}) + v(\vec{r}), \quad \mu = \mu_0 + \tau. \quad (I.49)$$

Тогда с учетом (I.48) получим интегральное уравнение для нахождения функций $v(\vec{r})$. Нас будут интересовать такие решения $v(\vec{r})$, зависящие от τ , что $v(\vec{r}) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$. Эти решения (малые добавки к $u_0(\vec{r})$) называются малыми решениями. Их отыскание эквивалентно отысканию малых решений некоторой числовой системы n уравнений с n неизвестными и параметром τ /52,51/. Заменяем в уравнении (I.47) экспоненту её представлением в виде ряда, который сходится равномерно и поэтому допускает дальнейшие операции над ним. Подставляя (I.49) в (I.47) и учитывая (I.48), получим

$$v(\vec{r}) - \int_V \Phi_1(|\vec{r}-\vec{r}'|) v(\vec{r}') d^3\vec{r}' = \tau f(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n \mu_0^{1-n}}{m!} \int_V \Phi_2(|\vec{r}-\vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad n=0,1, \quad (I.50)$$

где использованы обозначения

$$\Phi_1(|\vec{r}-\vec{r}'|) = \mu_0 \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')}, \quad \Phi_2(|\vec{r}-\vec{r}'|) = \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')},$$

$$f(\vec{r}) = \int_V \Phi_2(|\vec{r}-\vec{r}'|) d^3\vec{r}'. \quad (I.50')$$

Как известно, интегральным уравнением Фредгольма /49/ называется уравнение

$$v(\vec{r}) - \alpha \int_V K(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = f(\vec{r}') \quad (I.51)$$

(α - комплексный параметр) для отыскания функции $v(\vec{r})$, ядро которого $K(\vec{r}, \vec{r}')$ и свободный член $f(\vec{r}')$ квадратично интегрируемы и являются известными непрерывными функциями. Введем оператор Фредгольма K соотношением

$$(Kv)(\vec{r}) = \int_V K(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \quad (I.52)$$

Однородное уравнение

$$v = \alpha Kv \quad (I.53)$$

при любом значении параметра α имеет решением функцию, тождественно равную нулю (тривиальное решение). Значение параметра α называется правильным для оператора K , если уравнение (I.53) не имеет других решений, кроме тривиального, и характеристическим, если уравнение (I.53) имеет нетривиальные решения. Последние решения называются собственными функциями оператора K , соответствующими данному характеристическому числу α . Величины, обратные характеристическим числам называются собственными числами (значениями) данного оператора. Число линейно независимых собственных функций, соответствующих данному характеристическому числу, называется рангом этого характеристического числа, или кратностью собственного числа. Оператор K^*

$$(K^*v)(\vec{r}) = \int_V \overline{K(\vec{r}', \vec{r})} v(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \quad (I.54)$$

называется сопряженным к оператору K . Резольвента Фредгольма есть функция $\Gamma(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha)$, определенная по совокупности переменных \vec{r} и \vec{r}' при всех правильных значениях α и позволяющая представить решение уравнения (I.51) в виде

$$v(\vec{r}) = f(\vec{r}) + \alpha \int_V \Gamma(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha) f(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad (I.55)$$

причем это решение непрерывно и единственно.

Пусть единица является n -кратным собственным значением оператора Фредгольма (I.52), т.е. для него не существует резольвенты Фредгольма и ему тогда отвечает n ортонормированных собственных функций $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_n(\vec{r})$ оператора K . В этом случае единица будет также n -кратным собственным значением оператора K^* , т.к. ядро $K(\vec{r}, \vec{r}')$ непрерывно. Пусть $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \dots, \psi_n(\vec{r})$ есть ортонормированные собственные функции оператора K^* , отвечающие единичному собственному значению. Введем оператор \tilde{K} следующими соотношениями

$$\begin{aligned} (\tilde{K}v)(\vec{r}) &= \int_V E(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ E(\vec{r}, \vec{r}') &= K(\vec{r}, \vec{r}') - \sum_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}) \overline{\varphi_i(\vec{r}')}. \end{aligned} \quad (I.56)$$

Оказывается, что единица не является собственным значением оператора \tilde{K} (лемма Шмидта /52/). Поэтому для оператора \tilde{K} с ядром $E(\vec{r}, \vec{r}')$ существует резольвента Фредгольма $R(\vec{r}, \vec{r}')$.

Сравнивая уравнения (I.50) и (I.51), нетрудно увидеть их сходство, хотя свободный член уравнения (I.50) содержит неизвестную функцию $v(\vec{r})$. Для уравнения (I.50), условно принимаемого за Фредгольмовское, можно рассмотреть два случая: 1) единица не является собственным значением оператора Фредгольма, т.е. регулярный случай; 2) единица является собственным значением. Если, кроме того, единица есть n -кратное собственное значение, то говорят об n -мерном случае ветвления.

Рассмотрим прежде всего для уравнения (I.50) регулярный случай /52/. Пусть $\Gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ есть резольвента Фредгольма ядра $\Phi_1(|\vec{r}-\vec{r}'|)$. Тогда по формуле (I.55) придем к интегральному уравнению Ляпунова-Шмидта:

$$\begin{aligned} v(\vec{r}) &= \tau \left[f(\vec{r}) + \int_V \Gamma(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \right] + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n \kappa_0^{1-n}}{m!} \int_V [\Phi_2(|\vec{r}-\vec{r}'|) + \\ &+ \int_V \Gamma(\vec{r}, \vec{r}'') \Phi_2(|\vec{r}''-\vec{r}'|) d^3 \vec{r}''] v^m(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \end{aligned}$$

Обозначая

$$\begin{aligned} g(\vec{r}) &= f(\vec{r}) + \int_V \Gamma(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ g(\vec{r}, \vec{r}') &= \Phi_2(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \int_V \Gamma(\vec{r}, \vec{r}'') \Phi_2(|\vec{r}'' - \vec{r}'|) d^3 \vec{r}'', \\ g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') &= \begin{cases} \frac{1}{m!} M_0^{1-n} g(\vec{r}, \vec{r}'), & n = 0, 1, \\ 0, & n \geq 2, \end{cases} \end{aligned} \quad (I.57)$$

полученное выше интегральное уравнение можно записать следующим образом:

$$v(\vec{r}) = \tau g(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') v^m(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \quad (I.58)$$

Данное уравнение при достаточно малых $|\tau|$ имеет единственное непрерывное решение [52, §7], которое представимо в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \tau g(\vec{r}) + \sum_{i=2}^{\infty} \alpha_i(\vec{r}) \tau^i. \quad (I.59)$$

Для нахождения непрерывных коэффициентов $\alpha_i(\vec{r})$ можно воспользоваться методом неопределенных коэффициентов. Именно, подставляя (I.59) в (I.58), получим тождество. Сравнивая в нем коэффициенты при одинаковых степенях τ , получим рекуррентные формулы для вычисления $\alpha_i(\vec{r})$.

Теперь исследуем n -мерное ветвление [52] для уравнения (I.50). Так как оператор Фредгольма в левой части (I.50) вещественен и симметричен, то он совпадает со своим сопряженным, и они имеют общую систему собственных функций. Пусть $\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^n$ нормированные собственные функции рассматриваемого оператора Фредгольма, отвечающие собственному значению, равному единице. Заменяя ядро уравнения (I.50) через ядро типа (I.56), т.е.

$$E(\vec{r}, \vec{r}') = \Phi_1(|\vec{r} - \vec{r}'|) - \sum_{i=1}^n \varphi_i(\vec{r}) \overline{\varphi_i(\vec{r}')},$$

получим следующее формальное уравнение Фредгольма

$$\begin{aligned} v(\vec{r}) - \int_V E(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 \vec{r}' &= \sum_{i=1}^n \xi_i \varphi_i(\vec{r}) + \tau f(\vec{r}) + \\ &+ \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n M_0^{1-n}}{m!} \int_V \Phi_2(|\vec{r} - \vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad n = 0, 1, \end{aligned}$$

где введены параметры

$$\xi_i = \int_V \varphi_i(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (I.60)$$

Принимая правую часть этого уравнения за свободный член, решение его через резольвенту $R(\vec{r}, \vec{r}')$ запишется следующим образом

$$v(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \xi_i \varphi_i(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') v^m(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad n=0,1, \quad (I.61)$$

где использованы те же обозначения, что и в (I.57), но резольвента $\Gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ заменена на резольвенту $R(\vec{r}, \vec{r}')$. Решение (I.61) представляет собой интегральное уравнение Ляпунова-Шмидта. При достаточно малых фиксированных $|\tau|$ и $|\xi_i|$ оно имеет единственное непрерывное решение [13; §8.5], представимое в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \xi_i \varphi_i(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{i_1 + \dots + i_{n+k} \geq 2} \alpha_{i_1 i_2 \dots i_{n+k}}(\vec{r}) \xi_1^{i_1} \dots \xi_n^{i_n} \tau^k \quad (I.62)$$

с непрерывными коэффициентами $\alpha_{i_1 i_2 \dots i_{n+k}}(\vec{r})$. Последние находятся методом неопределенных коэффициентов.

Для определения всевозможных значений ξ_i подставим (I.62) в (I.61) и, учитывая ортогональность собственных функций, получим систему уравнений

$$\sum_{i_1 + \dots + i_n \geq 2} L_{i_1 \dots i_n}^{(j)} \xi_1^{i_1} \dots \xi_n^{i_n} + \sum_{i_1 + \dots + i_n \geq 0} \xi_1^{i_1} \dots \xi_n^{i_n} \sum_{k \geq 1} L_{i_1 \dots i_n k}^{(j)} \tau^k = 0, \quad (I.63)$$

в которую входят величины

$$L_{i_1 \dots i_n k}^{(j)} = \int_V \alpha_{i_1 \dots i_n k}(\vec{r}) \overline{\varphi_j(\vec{r})} d^3\vec{r}, \quad L_{00 \dots 01}^{(j)} = \int_V g(\vec{r}) \overline{\varphi_j(\vec{r})} d^3\vec{r}. \quad (I.64)$$

Данная система называется уравнением разветвления Ляпунова-Шмидта [13, 14]. Отыскивая все возможные совокупности решений $\{\xi_i(\tau)\}_{i=1}^n$ системы (I.64) такие, что $\xi_i(\tau) \rightarrow 0$ $\tau \rightarrow 0$, и подставив их в (I.62), получим столько малых решений $v(\vec{r})$ уравнения (I.50), сколько указанных совокупностей решений было найдено для (I.63).

С целью более компактной записи приведенных соотношений рассмотрим некоторые вспомогательные понятия. Однородная форма степени p от $n+1$ переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \tau$

$$\sum_{i_1 + \dots + i_{n+1} = p} a_{i_1 i_2 \dots i_{n+1}} \xi_1^{i_1} \xi_2^{i_2} \dots \xi_n^{i_n} \tau^{i_{n+1}} \quad (I.65)$$

содержит /I09/

$$\frac{(n+p-1)!}{p!(n-1)!} = n^{(p)} \quad (I.66)$$

членов, считая и те, у которых коэффициенты $a_{i_1 \dots i_{n+1}}$ равны нулю. Входящие в (I.65) произведения $\xi_1^{i_1} \xi_2^{i_2} \dots \xi_n^{i_n} \tau^{i_{n+1}}$ упорядочим лексикографическим способом /I08/: произведение $\xi_1^{i_1} \xi_2^{i_2} \dots \xi_n^{i_n} \tau^{i_{n+1}}$ предшествует произведению $\xi_1^{i'_1} \xi_2^{i'_2} \dots \xi_n^{i'_n} \tau^{i'_{n+1}}$, если $i_m = i'_m$ при $m = 1, 2, \dots, \ell - 1 < n+1$ и $i_\ell > i'_\ell$. Упорядоченное таким способом множество одночленов $\xi_1^{i_1} \xi_2^{i_2} \dots \xi_n^{i_n} \tau^{i_{n+1}}$ назовем p -степенным вектором \mathcal{Y}^p и будем записывать его в виде матрицы-столбца. Переставив в (I.65) слагаемые в соответствии с порядком составляющих вектора \mathcal{Y}^p , сумму в (I.65) можно будет записать в виде $a_p \mathcal{Y}^p$, где a_p есть матрица-строка коэффициентов $a_{i_1 i_2 \dots i_{n+1}}$, упорядоченных по индексам указанным методом. Введем также следующие обозначения

$$a_{10\dots 0}(\vec{r}) = \varphi_1(\vec{r}), a_{010\dots 0}(\vec{r}) = \varphi_2(\vec{r}), \dots, a_{0\dots 010}(\vec{r}) = \varphi_n(\vec{r}), a_{0\dots 01}(\vec{r}) = \varphi_{n+1}(\vec{r}) \quad (I.67)$$

Тогда (I.62) переписется в виде

$$v(\vec{r}) = \sum_{p \geq 1} a_p \mathcal{Y}^p \quad (I.68)$$

Подставив (I.62) в (I.61), приведя подобные члены и, используя обозначения (I.68), получим тождество

$$\sum_{p \geq 2} a_p(\vec{r}) \mathcal{Y}^p = \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') \left[\sum_{s \geq 1} a_s(\vec{r}') \mathcal{Y}^s \right]^m d^3 \vec{r}' \quad (I.69)$$

Соберем в (I.69) одночлены одинаковых степеней и приравняем их нулю, в результате чего получим рекуррентную систему для отыска-

ния всех $\alpha_p(\vec{r})$. Так элементы матрицы α_2 находятся из соотношения

$$\alpha_2 \xi^2 = \int_V g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_1(\vec{r}') \xi]^2 d^3 r' + \tau \int_V g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_1(\vec{r}') \xi d^3 r', \quad (I.70)$$

т.е. они выражаются через известные элементы (I.67) матрицы α_1 .

Элементы матрицы α_3 определяются из равенства

$$\alpha_3 \xi^3 = 2 \int_V g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_1(\vec{r}') \xi] [\alpha_2(\vec{r}') \xi^2] d^3 r' + \int_V g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_1(\vec{r}') \xi] d^3 r' + \tau \int_V g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_2(\vec{r}') \xi^2] d^3 r' + \tau \int_V g_{21}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_1(\vec{r}') \xi]^2 d^3 r', \quad (I.71)$$

т.е. они получаются из элементов матрицы α_1 и α_2 и т. д.

Запишем теперь уравнение разветвления (I.63) в векторном виде. Для этого введем в рассмотрение p -степенные векторы ξ^p , компонентами которых являются произведения $\xi_1^{i_1} \dots \xi_n^{i_n}$ ($i_1 + \dots + i_n = p$), упорядоченные лексикографическим способом. Введем также матрицы L_{ps} с n строками и $n^{(p)}$ столбцами, в которых на k -ом месте j -ой строки стоит коэффициент $L_{ps}^{(j)}$, причем набор индексов i_1, i_2, \dots, i_n совпадает с набором показателей k -ой компоненты вектора ξ^p . В таком случае систему (I.63) можно записать следующим образом

$$\sum_{p \geq 2} L_{p0} \xi^p + \sum_{p > 0, s \geq 1} \tau^s L_{ps} \xi^p = 0. \quad (I.72)$$

Таким образом, чтобы получить все отвечающие решения (I.62), необходимо найти элементы матриц α_p из тождества (I.69) и решить уравнение (I.72). В последующих главах эти вопросы будут рассмотрены в конкретных случаях.

ГЛАВА 2. БИФУРКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ПРОСТЫХ РЕШЕТОК

Настоящая глава является развитием изложенной выше теории применительно к кристаллам, построенным из частиц одного сорта. В связи с этим решается задача на собственные значения и собственные функции для линейного оператора $A'_u(u_0, \theta_0)$, позволяющая найти уравнение для отыскания температуры ветвления (температуры ФП). Рассматривается регулярный случай, когда на основе известного при фиксированной (небифуркационной) температуре решения конструируется температурозависящее решение. В случае ветвления строятся решения, ответвляющиеся от пространственно однородного. Они детально анализируются и используются для изучения возникновения новых фаз при ФП. Основные результаты главы опубликованы в /173, 174/.

§8. Задача на собственные значения и собственные функции для линейного оператора $A'_u(u_0, \theta_0)$

Рассмотрим задачу, сформулированную в §5, именно: при каких условиях единица является собственным значением линейного оператора (I.46). Для этого прежде всего найдем собственные значения r и собственные функции $w(\vec{r})$ оператора (I.46), т.е. изучим уравнение (см. также Приложение II)

$$-\frac{1}{\lambda \theta_0 u_0} \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} w(\vec{r}') d^3\vec{r}' = r w(\vec{r}). \quad (2.1)$$

Будем, кроме того, считать, что рассматриваемый оператор имеет квадратично интегрируемое ядро, т.е.

$$\iint_V \left| \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_0(\vec{r}')} \right|^2 d^3\vec{r} d^3\vec{r}' < +\infty, \quad (2.2)$$

и поэтому к однородному уравнению (2.1) можно применить теорию линейных интегральных уравнений Фредгольма /63, 49/. Физический

смысл условия (2.2) обсудим ниже (см. §9) для потенциалов $\Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ конкретного вида. Что касается функции $u_0(\vec{r})$, то, выбирая её в виде (1.32), уравнение (2.1) запишется следующим образом

$$\mathcal{L} \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3\vec{r}' = r w(\vec{r}), \quad \mathcal{L} = -\frac{1}{\theta_0 \nu_0}, \quad (2.3)$$

где ν_0 означает, что удельный объем взят при температуре θ_0 .

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

$$w(\vec{r}) = \sum_{\mathfrak{q}} a_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{\mathfrak{K}}_{\mathfrak{q}} \vec{r}}, \quad (2.4)$$

т.е. задача будет состоять в том, чтобы определить коэффициенты $a_{\mathfrak{q}}$, используя уравнение (2.3), и отвечающее такой функции собственное значение r . Подставляя (2.4) в (2.3) для левой части (2.3) получим выражение

$$\mathcal{L} \int_V \Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) \sum_{\mathfrak{q}} a_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{\mathfrak{K}}_{\mathfrak{q}} \vec{r}'} d^3\vec{r}' = \mathcal{L} \sum_{\mathfrak{q}} a_{\mathfrak{q}} \Phi_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{\mathfrak{K}}_{\mathfrak{q}} \vec{r}},$$

где использовано обозначения (1.24). Как окажется в дальнейшем (см. §9),

$$\Phi_{\mathfrak{q}} \equiv \Phi_{\kappa}, \quad \kappa = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 0, 1, 2, \dots$$

Это свойство позволяет перегруппировать члены в левой части уравнения (2.3) следующим образом

$$\mathcal{L} \sum_{\mathfrak{q}} a_{\mathfrak{q}} \Phi_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{\mathfrak{K}}_{\mathfrak{q}} \vec{r}} = \mathcal{L} \sum_{\kappa=0}^{\infty} \Phi_{\kappa} h_{\kappa}(\vec{r}),$$

где введены функции

$$h_{\kappa}(\vec{r}) = \sum_{\mathfrak{q}^2=\kappa} a_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{\mathfrak{K}}_{\mathfrak{q}} \vec{r}}, \quad (2.5)$$

причем суммирование проводится по тем тройка положительных и отрицательных целых чисел, включая нуль, сумма квадратов которых равна κ . Окончательно уравнение (2.3) преобразуется к виду

$$\sum_{\kappa=0}^{\infty} (\mathcal{L} \Phi_{\kappa} - r) h_{\kappa}(\vec{r}) = 0.$$

Для выполнения последнего равенства следует потребовать, чтобы каждое слагаемое в сумме обращалось в нуль, т.е.

$$(\mathcal{L}\Phi_k - r) h_k(\vec{r}) = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Нас интересует случай, когда функции $h_k(\vec{r})$ отличны от нуля, откуда следует, что

$$\mathcal{L}\Phi_k - r = 0.$$

Таким образом, числа $\mathcal{L}\Phi_k$ являются искомыми собственными значениями. Так как при каждом $k = 0, 1, 2, \dots$ скобка $(\mathcal{L}\Phi_k - r)$ обращается в нуль, то следует собственные значения r пронумеровать с помощью индекса k :

$$r_k = \mathcal{L}\Phi_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

Соответственно имеем счетное число собственных значений в полном согласии с теорией Фредгольма. Если r совпадает с одним из r_k , то скобка $(\mathcal{L}\Phi_k - r)$ обращается в нуль и функция $h_k(\vec{r})$ может быть отличной от нуля. Одновременно в других слагаемых эта скобка будет отлична от нуля и поэтому необходимо, чтобы

$$h_i(\vec{r}) = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad i \neq k.$$

Это достигается тем, что в (2.4) все a_q , для которых $q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = k$, выбираются отличными от нуля, а все a_q с $q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = i \neq k$ - равными нулю.

Таким образом, собственными функциями уравнения (2.3) являются функции вида (2.5) при $k = 0, 1, 2, \dots$, а отвечающими им собственными значениями - числа r_k , определяемые формулой (2.6).

Функции (2.5) представляют собой суммы экспонент, каждая из которых также является собственной функцией оператора (2.3), отвечающей тому же собственному значению. Указанные экспоненты образуют базис соответствующего собственного подпространства оператора (2.3), который в ортонормированном виде можно записать следующим образом:

$$h_{k,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{K} q_n \vec{r}}, \quad n = 1, 2, \dots, \alpha_k, \quad (2.7)$$

где с помощью индекса n пронумерованы все тройки чисел q , для которых $q^2 = k$, и их количество равно α_k . Это же число равно кратности собственного значения (размерности собственного подпространства). Отсюда собственными значениями оператора (2.3) являются числа

$$\tau_k = - \frac{\Phi_k}{\theta_0 \nu_0}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.8)$$

а отвечающие им собственные функции даются соотношениями (2.7).

§9. Вычисление коэффициентов разложения потенциала взаимодействия в ряд Фурье

Обсудим для простоты модель взаимодействий в кристаллическом аргоне. Хотя теория этого вопроса чрезвычайно обширна /66, 67, 68, 72/, однако при выборе модели взаимодействия возникают трудности, связанные со сложностью расчетов для некоторых типов теоретически обоснованных потенциалов. Приходится упрощать модели и в этом кроется определенная опасность, ведущая к неадекватному рассмотрению изучаемого явления.

Наиболее реалистичной моделью межатомного взаимодействия является потенциал Леннарда-Джонса /6, 68/

$$\Phi(|\vec{r}|) = (n-m)^{-1} \left(\frac{n}{m} \right)^{(n-m)^{-1}} \epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^n - \left(\frac{\delta}{r} \right)^m \right], \quad (2.9)$$

где $n > m > 3$. Этот потенциал имеет минимум глубиной $-\epsilon$ при межатомном расстоянии δ , которое определяется из условия

$$\left(\frac{r_m}{\delta} \right)^{n-m} = \frac{n}{m} \quad (2.10)$$

Тем не менее, потенциал Леннарда-Джонса нельзя считать достаточно точным приближением парного взаимодействия даже для инертных газов. Поэтому далее мы будем рассматривать систему с таким потенциалом в качестве модели. В действительности же истинный парный потенциал инертных газов глубже и круче потенциала Леннарда-Джонса

/73/, поэтому сам по себе он будет приводить к слишком большой энергии кристаллической решетки, и для устранения этого расхождения необходим учет трехчастичного потенциала. Прямым подтверждением существования такого потенциала служит наличие большого максимума третьего вириального коэффициента при низких температурах. Подобный максимум возникает при вычислениях с любым реалистическим парным потенциалом, но максимум, обнаруженный экспериментально, имеет слишком большую величину и поэтому не может быть описан никаким парным потенциалом, приемлемым в других отношениях /74/.

Вопросы, связанные с трехчастичным взаимодействием обсуждаются также в /69/, где, кроме того, метод Боголюбова обобщается на равновесные статистические системы с трехчастичным взаимодействием и в свете работ /12,75,76/ строится термодинамика кристаллического состояния.

В дальнейшем остановимся на потенциале Леннарда-Джонса (12.6):

$$\Phi(|\vec{r}|) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad r_m = 2^{1/6} \sigma. \quad (2.11)$$

Потенциалы (2.10) и (2.11) содержат степени расстояний между частицами в знаменателе. Поэтому если рассматривать частицы, составляющие кристалл, в качестве точечных, то для нулевых расстояний будем иметь бесконечно большие значения энергий взаимодействия. Это, в частности, ведет к тому, что интегралы (2.2) от потенциалов Леннарда-Джонса расходятся. Поэтому необходимо найти процедуру для устранения подобных расходимостей. Этого можно добиться, например, путем введения вариационного параметра обрезания потенциала в окрестности нуля /48,77,78/. Физически, однако, ясно, что частицы кристалла не могут как угодно сближаться. Для кристалла это имеет место по причине того, что смещение структурных элементов кристалла от положения равновесия при колебаниях не превосходит приблизительно десятой части постоянной решетки, т.к. при перекрытии

внешних оболочек, т.е. при расстояниях меньших σ , они интенсивно расталкиваются /66/. Именно поэтому атомы в кристалле можно в некотором приближении рассматривать как "твердые шары" определенного радиуса, взаимодействующие по закону, описываемому "обрезанным" потенциалом Леннарда-Джонса. Очевидно, центры таких шаров в случае одинаковых частиц не могут облизаться на расстояние, меньшее их диаметра. В качестве последнего можно взять, например, параметр σ , т.к. при $|\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma$ $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) \leq 0$ (частицы притягиваются), а при $|\vec{r} - \vec{r}'| < \sigma$ $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) > 0$ (частицы сильно отталкиваются друг от друга). Поэтому окончательный вид используемого далее обрезанного потенциала Леннарда-Джонса можно записать следующим образом

$$\Phi(|\vec{r}|) = \begin{cases} +\infty, & r < \sigma, \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (2.12)$$

Вычислим теперь интеграл

$$\Phi_g = \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-i\vec{K}g \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d^3\vec{r}'. \quad (1.24)$$

Учитывая, что потенциал $\Phi(|\vec{r}|)$ является вещественной функцией, имеем

$$\Phi_g^* = \Phi_{\bar{g}}, \quad (2.13)$$

и, кроме того,

$$\Phi_g = - \int_V \Phi(|\vec{r}|) \cos \vec{K}g \cdot \vec{r} d^3\vec{r}. \quad (2.14)$$

Подставляя (2.12) в (2.14), получим в сферической системе координат, что

$$\begin{aligned} \Phi_g &= 8\pi\epsilon \int_0^\infty dr r^2 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \int_0^\pi d(\cos\theta) \cos(\gamma_k r \cos\theta) = \\ &= -16\pi\epsilon\sigma^3 \left[(\gamma_k\sigma)^9 \int_{\gamma_k\sigma}^\infty \frac{\sin t}{t^{11}} dt - (\gamma_k\sigma)^3 \int_{\gamma_k\sigma}^\infty \frac{\sin t}{t^5} dt \right], \end{aligned}$$

где использовано обозначение

$$\gamma_k = \frac{2\pi}{a} \sqrt{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{k}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.15)$$

При интегрировании по r верхний предел интегрирования взят бесконечным, т.к. кристалл микроскопически также можно считать бесконечным. Это оправдано и тем, что нас интересуют лишь объемные эффекты, и, кроме того, подынтегральная функция быстро убывает. Пусть

$$\gamma_{\kappa}^{\delta} = x \quad (2.16)$$

и рассмотрим выражение

$$J(x) = - \frac{\Phi_9}{16\pi\epsilon_0^3} = x^9 \int_x^{\infty} \frac{\sin t}{t^{11}} dt - x^3 \int_x^{\infty} \frac{\sin t}{t^5} dt \quad (2.17)$$

Для вычисления интегралов в (2.17) воспользуемся формулами (2.639.2) и (8.230) из /70/ и тогда получим, что

$$J(x) = x^3 \left(\frac{x^6}{10!} + \frac{1}{4!} \right) \text{si}(x) + \\ + \cos x \left(\frac{x^8}{10!} - \frac{2!x^6}{10!} + \frac{4!x^4}{10!} + \frac{209}{210} \cdot \frac{1}{4!} x^2 - \frac{13}{180} \right) + \\ + \frac{\sin x}{x} \left(\frac{x^8}{10!} - \frac{3!x^6}{10!} + \frac{5!x^4}{10!} + \frac{29}{30} \cdot \frac{1}{4!} x^2 - \frac{3}{20} \right), \quad (2.18)$$

где интегральный синус определяется соотношениями

$$\text{si}(x) = - \int_x^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt = - \frac{\pi}{2} + \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt, \quad \text{si}(0) = - \frac{\pi}{2}, \quad \text{si}(+\infty) = 0.$$

Отметим теперь некоторые элементарные свойства функции $J(x)$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} J(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{x^9}{10!} \text{si}(x) + \frac{x^8}{10!} \cos x + \frac{x^8}{10!} \frac{\sin x}{x} \right] = \\ = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[- \frac{x^8}{10!} \left(\cos x + \frac{\sin x}{x} \right) + \frac{x^8}{10!} \left(\cos x + \frac{\sin x}{x} \right) \right] = 0, \quad (2.19)$$

где для $\text{si}(x)$ при $x \gg 1$ была использована следующая асимптотика /71, стр.66/:

$$\text{si}(x) \approx - \frac{\cos x}{x} \left(1 - \frac{2!}{x^2} + \frac{4!}{x^4} - \dots \right) - \frac{\sin x}{x} \left(\frac{1!}{x} - \frac{3!}{x^3} + \frac{5!}{x^5} - \dots \right); \\ \lim_{x \rightarrow 0} J(x) = - \frac{13}{180} - \frac{3}{20} = - \frac{2}{9} \quad (2.20)$$

и $J(x)$ достигает при этом минимума.

Таким образом, для Φ_g окончательно имеем:

$$\begin{aligned} \Phi_g = & -16\pi\epsilon\delta^3 \left\{ (\gamma_k \delta)^3 \left[\frac{(\gamma_k \delta)^6}{10!} + \frac{1}{4!} \right] \text{si}(\gamma_k \delta) + \right. \\ & + \cos \gamma_k \delta \left[\frac{(\gamma_k \delta)^8}{10!} - \frac{2!(\gamma_k \delta)^6}{10!} + \frac{4!(\gamma_k \delta)^4}{10!} + \frac{209}{210} \cdot \frac{1}{4!} (\gamma_k \delta)^2 - \frac{13}{180} \right] + \\ & \left. + \frac{\sin \gamma_k \delta}{\gamma_k \delta} \left[\frac{(\gamma_k \delta)^8}{10!} - \frac{3!(\gamma_k \delta)^6}{10!} + \frac{5!(\gamma_k \delta)^4}{10!} + \frac{29}{30} \cdot \frac{1}{4!} (\gamma_k \delta)^2 - \frac{3}{20} \right] \right\}. \quad (2.21) \end{aligned}$$

Зависимость Φ_g от индекса $g = (g_1, g_2, g_3)$ дается с помощью (2.15), т.е.

$$\Phi_g = \Phi_k, \quad k = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 = 0, 1, 2, \dots \quad (2.22)$$

Путем несложного анализа выражения (2.21) можно убедиться в том, что

$$|\Phi_k| > |\Phi_{k+1}|, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.23)$$

Для этого достаточно воспользоваться свойством абсолютной величины

$$|a + b + \dots + c| \leq |a| + |b| + \dots + |c|$$

и заменить абсолютные величины функций $\sin \gamma_k \delta$, $\cos \gamma_k \delta$, $\text{si}(\gamma_k \delta)$ через их наибольшие значения.

§10. Определение температуры ветвления (фазового перехода) для простой решетки. Некоторые результаты для кристаллического аргона

В §5 установлено, что для ветвления уравнения самосогласованного поля необходимо, чтобы единица являлась собственным значением оператора $A'_u(u_0, \theta_0)$ (см. (1.46)). Взяв известное решение u_0 , в §8 (см. также Приложение II) найден общий вид собственного значения (2.8). Возникает вопрос, является ли единица одним из собственных значений (2.8). Поэтому вполне естественно поступить следующим образом: приравнять γ_k единице и найти такие значения θ_0 и k_0 , при которых имеет место равенство

$$-\frac{\Phi_{k_0}}{\theta_0 v_0} = 1. \quad (2.24)$$

Таким образом, условие (2.24) служит для определения температуры ветвления или температуры ФП, которая тем самым определяется плотностью частиц и интегральной характеристикой сил взаимодействия. Такого рода критерии ветвления изучались также в /3,4/.

Проанализируем теперь условие (2.24) в случае кристаллического аргона. В твердом состоянии этот химический элемент существует при нормальном давлении до температуры 83,78°К /82,83/, при которой начинает плавиться. Он имеет кубическую гранецентрированную решетку /81/. Для расчетов потребуются также данные Таблицы I, заимствованной из /79/.

Таблица I

Зависимость плотности кристаллического аргона от температуры

T°К	20	30	40	50	60	70	80	83,78
ρ (г/см ³)	1,764	1,750	1,737	1,711	1,691	1,651	1,636	1,621

Параметры для потенциала Леннарда-Джонса в нашем случае можно почерпнуть из /68,80/:

$$\frac{\epsilon}{k} = 120^{\circ}\text{К}, \quad \sigma = 3,41 \text{ \AA}, \quad (2.25)$$

Для случая аргона необходимо отдельно вычислить коэффициенты Φ_g , что и сделано в Приложении III, поскольку предыдущие расчеты относятся к простой кубической решетке. Окончательный результат имеет следующий вид:

$$\Phi_g = -16\pi\sqrt{2}\epsilon\sigma^3 J(x), \quad x = \frac{2\pi\sigma}{a\sqrt{2}} \sqrt{g_1^{12} + g_2^{12} + g_3^{12}},$$

где числа g_1, g_2, g_3 даются соотношениями (III.3), а функция $J(x)$ определена согласно (2.18). Теперь еще остается выразить удельный объем V и постоянную решетки a через плотность ρ , поскольку именно для последней мы имеем экспериментальные данные. Объем

элементарного кубика в нашем случае равен $(\alpha\sqrt{2})^3$, а число частиц в нем 4. Масса одного атома аргона есть $66,4 \cdot 10^{-24}$ г. Постоянную решетки будем брать в сантиметрах и для удобства записывать в виде $\alpha \cdot 10^{-8}$ см. Из очевидного соотношения

$$\varrho = \frac{66,4 \cdot 10^{-24} \cdot 4}{(\alpha \cdot 10^{-8} \sqrt{2})^3} \cdot \text{г/см}^3$$

имеем

$$\alpha = \frac{4 \cdot 54}{\varrho^{1/3}}, \quad \frac{1}{\nu} = \frac{\varrho}{66,4} \text{ \AA}^{-3},$$

причем значения ϱ берутся из Таблицы I и значения постоянной решетки получаем фактически в ангстремах. Теперь уже критерий (2.24) для кристаллического аргона можно записать в явном виде:

$$\frac{\sqrt{2}}{66,4} \cdot 16\pi \cdot \frac{\varepsilon}{k} \cdot \sigma^3 \frac{\varrho(T)}{T} \int \left(\frac{2\pi\sigma \sqrt{k'}}{\alpha(T) \sqrt{2}} \right) = 1, \quad (2.26)$$

откуда следует найти T_0 и k'_0 . Это, вообще говоря, трансцендентное уравнение и его можно решить лишь приближенно. Весьма грубый подсчет с учетом температурной зависимости $\varrho(T)$ согласно Таблице I показывает, что при $k'_0 = 3$ имеем $T_0 \approx 60^\circ\text{K}$. Этот случай отвечает шестимерному ветвлению. Отметим, что для твердого аргона кроме температуры плавления имеется еще одна характерная температура $T_c = 53^\circ\text{K}$ /II4/. Дело в том, что при растяжении отвердевшего аргона с одной и той же скоростью деформации выше и ниже T_c изменяется как тип диаграмм растяжения, так и характер разрушения образцов. Однако сопоставление точки бифуркации с одним из указанных явлений требует еще дополнительного исследования и главным образом расчетов для приведенного критерия.

§II. Регулярное решение уравнения самосогласованного поля

Используя результаты §7, теперь нетрудно провести исследование уравнения самосогласованного поля (I.40). В качестве известного решения как всегда используем (I.32). Перепишем теперь уравнение (I.50) в нашем случае. Для этого уточним некоторые обозначения. Пусть

$$\mu = \frac{1}{\theta v} = \frac{1}{\theta_0 v_0} + \tau = \mu_0 + \tau. \quad (2.27)$$

Отметим также, что мы не исключаем зависимость v от температуры и поэтому $v(T_0) = v_0$. Кроме того, для этой температурной зависимости можно выбрать то или иное приближение или воспользоваться экспериментальными данными. Пусть также

$$\Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) = -\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|). \quad (2.28)$$

Из сказанного и уравнения (I.50) следует, что

$$v(\vec{r}) - \mu_0 \int_V \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = \tau f(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\tau^n \mu_0^{1-n}}{m!} \int_V \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad n=0,1, \quad (2.29)$$

$$f(\vec{r}) = \int_V \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) d^3 \vec{r}'.$$

Это уравнение можно рассматривать как уравнение Фредгольма, если формально считать правую часть за свободный член. Интересующий нас регулярный случай имеет место, если единица не является собственным значением оператора Фредгольма

$$(Aw)(\vec{r}) = \mu_0 \int_V \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \quad (2.30)$$

Этот оператор, вообще говоря, вследствие вещественности и симметричности его ядра является оператором Гильберта-Шмидта [63,49] и поэтому мы воспользуемся ниже соответствующей теорией. Согласно результатам §8 собственные функции и собственные значения такого оператора определяются выражениями (2.7) и (2.8). Значение θ_0 берется в них из области температур, в которой кристалл стабилен,

и θ_0 не является бифуркационным значением, т.е. не существует такого κ_0 , что $-\mu_0 \Phi_{\kappa_0} = I$. Прежде всего необходимо построить резольвенту $\Gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ для оператора (2.30). В нашем случае она имеет вид /49, стр.69/:

$$\Gamma(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_g \frac{h_g(\vec{r}) h_g^*(\vec{r}')}{\frac{1}{r_g} - 1}, \quad h_g(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{x}_g \vec{r}} \quad (2.31)$$

Теперь воспользуемся результатами теории для регулярного случая, приведенными в §7. Для этого вычислим ряд интегралов. Согласно (2.29) и (I.24) имеем

$$f(\vec{r}) = \int \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) d^3 \vec{r}' = -\Phi_0. \quad (2.32)$$

Для функции $g(\vec{r})$ по формуле (I.57) получаем, что

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} \frac{r_0}{1-r_0} \equiv g. \quad (2.33)$$

Еще необходимо найти функцию $g(\vec{r}, \vec{r}')$, вид которой приводится в (I.57). После несложных выкладок имеем

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = -\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \sum_g \frac{\Phi_g^2 h_g(\vec{r}) h_g^*(\vec{r}')}{\theta_0 v_0 + \Phi_g}. \quad (2.34)$$

Искомое решение уравнения (2.29) имеет вид (I.59), где непрерывные коэффициенты $\alpha_l(\vec{r})$ отыскиваются по методу неопределенных коэффициентов (см. §7):

$$\rho = \frac{1}{\lambda v_0} e^{u_0 + v} = \frac{1}{v_0} e^v. \quad (2.35)$$

Из (I.59) и (2.35) следует, что

$$\rho = \frac{1}{v_0} \exp\left(\tau g + \sum_{i=2}^{\infty} \alpha_i \tau^i\right). \quad (2.36)$$

Таким образом, получается следующая картина. Если при температуре θ_0 удельный объем был v_0 , то при увеличении или уменьшении температуры на $\Delta\theta$ плотность распределения ρ будет меняться по закону (2.36). Изложенный метод не снимает вырождения кристаллического состояния статистического равновесия (см. §3). Надо думать, что если бы исходили из пространственно периодической плотности

распределения $\rho(\vec{r})$, то аналогичным образом получили бы изменение этого распределения при изменении температуры. Возможно, используя одно из приближенных решений для $\rho(\vec{r})$ (см. §3), удалось бы улучшить соответствующее приближение.

§12. Отыскание резольвенты Фредгольма $R(\vec{r}, \vec{r}')$ ядра $E(\vec{r}, \vec{r}')$

Рассмотрим теперь интересующий нас случай ветвления решений уравнения самосопряженного поля (1.40). Как и в предыдущем параграфе будем анализировать уравнение (2.29). Для ветвления решений уравнения (2.29) относительно $u_0(\vec{r})$ необходимо, чтобы единица являлась собственным значением оператора (2.30). Поэтому остается потребовать, чтобы

$$r_{k_0} = 1, \quad -\mu_0 \Phi_{k_0} = 1, \quad (2.37)$$

откуда следует найти значения k_0 и θ_0 . Согласно определению (1.56) ядро $E(\vec{r}, \vec{r}')$ в нашем случае имеет вид

$$E(\vec{r}, \vec{r}') = -\mu_0 \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) - \sum_{l=1}^{\alpha_{k_0}} h_{k_0, l}(\vec{r}) h_{k_0, l}^*(\vec{r}'), \quad (2.38)$$

причем по лемме Шмидта (см. §7) такое ядро не имеет единицу собственным значением. Чтобы уравнение (2.29) с ядром, замененным на (2.38), свести к интегральному уравнению Ляпунова-Шмидта, необходимо найти резольвенту Фредгольма $R(\vec{r}, \vec{r}')$ для ядра $E(\vec{r}, \vec{r}')$. Мы опять воспользуемся теорией Гильберта-Шмидта для получения $R(\vec{r}, \vec{r}')$, но прежде рассмотрим еще одну задачу на собственные значения и собственные функции, именно:

$$\int_V E(\vec{r}, \vec{r}') w(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = r w(\vec{r}). \quad (2.39)$$

Воспользуемся для этого тем же методом, что и в §8. Будем искать собственную функцию $w(\vec{r})$ в виде разложения в ряд Фурье (2.4). Подставляя это разложение в (2.39), после перегруппировки членов

получим

$$\sum_{k=0}^{\infty} (\mu_0 \Phi_k + r) h_k(\vec{r}) + h_{k_0}(\vec{r}) = 0, \quad (2.40)$$

где использованы функции (2.5). По сравнению с соответствующим уравнением в §8 новое соотношение (2.40) содержит дополнительное слагаемое. Не обращая пока на него внимания, определим собственное значение как и в §8 по формуле (2.8). Это значит, что собственной функцией, отвечающей собственному значению r_{k^*} будет $h_{k^*}(\vec{r})$, и тогда все $h_k(\vec{r}) \equiv 0$ при $k \neq k^*$. Если $k^* \neq k_0$ и $r = r_{k^*}$, то из (2.40) следует, что $h_{k_0}(\vec{r}) = 0$, т.е. имеем еще один частный случай условия на функции $h_k(\vec{r})$, приведенного выше. Если же $k^* = k_0$ и $r = r_{k_0}$, то из (2.40) опять вытекает, что $h_{k_0}(\vec{r}) = 0$, и тогда по определению r_{k_0} не является собственным значением. Таким образом, собственными функциями и собственными значениями задачи (2.39) являются (2.7) и (2.8), причем $k = 0, 1, \dots, k_0 - 1, k_0 + 1, \dots$. Теперь нетрудно выписать искомого резольвенту, что согласно [49, стр. 69] дает

$$R(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_g' \frac{h_g(\vec{r}) h_g^*(\vec{r}')}{\frac{1}{r_g} - 1}, \quad (2.41)$$

здесь штрих у знака суммы означает, что из неё исключаются слагаемые, для которых $g^2 = k_0$. В записи (2.41) использованы функции из (2.31).

§13. Одномерное ветвление около пространственно однородного решения

Рассмотрим случай, когда в (2.37) $k_0 = 0$. Это означает, что $\alpha_0 = 1$ (одномерное ветвление) и g может принять только значение $(0, 0, 0)$. Для бифуркации уравнения (2.29) надо найти такое θ_0 , чтобы

$$r_0 = 1, \quad -\mu_0 \Phi_0 = 1. \quad (2.42)$$

Не повторяя рассуждений §7, приведем результаты для такого ветвления. При достаточно малых фиксированных $|\xi|$ и $|\tau|$ соответствующее уравнение Ляпунова-Шмидта имеет единственное непрерывное решение /52, §8.4/, представимое в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \xi h_{0,1}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{l+k \geq 2} \alpha_{lk}(\vec{r}) \xi^l \tau^k. \quad (2.43)$$

Непрерывные коэффициенты $\alpha_{lk}(\vec{r})$ находятся методом неопределенных коэффициентов. Всевозможные малые значения ξ определяются из одномерного уравнения разветвления /52/

$$\sum_{m=2}^{\infty} L_{m0} \xi^m + \sum_{m=0}^{\infty} \xi^m \sum_{n=1}^{\infty} L_{m,n} \tau^n = 0, \quad (2.44)$$

где

$$L_{mn} = \int_V \alpha_{mn}(\vec{r}) h_{0,1}^*(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (m+n \geq 2), \quad L_{0,1} = \int_V g(\vec{r}) h_{0,1}^*(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.45)$$

Найдем неизвестные величины в (2.43). Для этого необходимо вычислить функции в (1.57), где $\Gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ заменено на резольвенту $R(\vec{r}, \vec{r}')$, которая вычислена в §12. В результате получается, что

$$g(\vec{r}) = -\Phi_0, \quad g(\vec{r}, \vec{r}') = -\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \frac{1}{V} \sum_g \frac{\Phi_g \exp[i\mathbf{K}_g(\vec{r} - \vec{r}')]]}{\frac{1}{\tau_g} - 1}. \quad (2.46)$$

Несколько первых коэффициентов $\alpha_{lk}(\vec{r})$ согласно формулам, приведенным в /52, формулы (10.31)/, в нашем случае имеют следующий вид

$$\alpha_{02} = \frac{3}{2} \Phi_0^2, \quad \alpha_{11} = -\frac{2}{\sqrt{V}} \Phi_0, \quad \alpha_{20} = \frac{1}{2V}, \quad (2.47)$$

$$\alpha_{03} = -\frac{4}{3} \Phi_0^3, \quad \alpha_{21} = -\frac{4}{V} \Phi_0, \quad \alpha_{30} = \frac{2}{3} V^{-3/2}.$$

Перечисленным коэффициентам $\alpha_{lk}(\vec{r})$ согласно (2.45) отвечают следующие коэффициенты уравнения разветвления:

$$L_{0,1} = -\Phi_0 \sqrt{V}, \quad L_{mn} = \alpha_{mn} \sqrt{V}. \quad (2.48)$$

Приведенных коэффициентов L_{mn} достаточно для нахождения малых решений ξ уравнения разветвления, т.к. они определяются начальным

отрезком ряда в левой части (2.44) /51,52/. Малые решения уравнения (2.44) находятся методом диаграмм Ньютона /51,52/ (см. также Приложение IV). Однако характер коэффициентов (2.48) в нашем случае таков, что малые решения находятся элементарным образом и описаны в /52, §12/. Так как $L_{20} \neq 0$ и $L_{01} \neq 0$, то уравнение разветвления (2.44) имеет два малых решения

$$\xi(\tau) = \pm \sqrt{-\frac{L_{01}}{L_{20}}} \tau^{1/2} + \sum_{l=1}^{\infty} a_{\beta l} \tau^{\frac{l+1}{2}} \quad (\beta = 1, 2), \quad (2.49)$$

определенных для $\tau \leq 0$ ($\tau \geq 0$) при $\text{sign } L_{01} \cdot \text{sign } L_{20} = I$ ($-I$). Коэффициенты $a_{\beta l}$ опять находятся по методу неопределенных коэффициентов. Для последующих оценок воспользуемся также следующим приближением для τ :

$$\tau = \frac{1}{\theta \tau} - \frac{1}{\theta_0 \nu_0} \approx \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_0} \right) \approx -\mu_0 \delta, \quad \delta = \frac{T - T_0}{T_0} \quad (2.50)$$

Поскольку в нашем случае $\text{sign } L_{01} \cdot \text{sign } L_{20} = -I$, то малые решения (2.49) определены при $\tau > 0$, или при $\delta < 0$. Таким образом, при $T < T_0$ рождаются два малых решения. Для $T \rightarrow T_0 - 0$ они имеют следующий вид

$$\rho_I = \rho_0 \exp(\sqrt{-2\delta}) \approx \rho_0 (1 + \sqrt{-2\delta}), \quad \rho_{II} = \rho_0 \exp(-\sqrt{-2\delta}) \approx \rho_0 (1 - \sqrt{-2\delta}). \quad (2.51)$$

Из условия нормировки получается, что

$$\frac{1}{\nu_I} = \frac{1}{\nu_0} e^{\sqrt{-2\delta}}, \quad \frac{1}{\nu_{II}} = \frac{1}{\nu_0} e^{-\sqrt{-2\delta}}, \quad (2.52)$$

откуда

$$\nu_I \approx \nu_0 \left(1 - \sqrt{2 \frac{T_0 - T}{T_0}} \right), \quad \nu_{II} \approx \nu_0 \left(1 + \sqrt{2 \frac{T_0 - T}{T_0}} \right). \quad (2.53)$$

Согласно (2.36) при $T \rightarrow T_0 + 0$ имеем

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{1 - T_0} \delta\right). \quad (2.54)$$

Для функций (2.51) и (2.54) легко получается выражение для энтропии единицы объема рассматриваемой системы:

$$\begin{aligned} \delta_I &= -k\rho_I (\ln\rho_0 + \sqrt{-2\delta}) & \delta < 0, \\ \delta_{II} &= -k\rho_{II} (\ln\rho_0 - \sqrt{-2\delta}) & \delta < 0, \\ \delta &= -k\rho \left(\ln\rho_0 + \frac{r_0\delta}{1-r_0} \right) & \delta > 0. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Исходя из (2.55) можно вычислить теплоемкость единицы объема системы, что при $\delta \rightarrow \pm 0$ дает:

$$\begin{aligned} C_p^I &\approx \frac{k\rho_0\sqrt{T_0}}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{T_0-T}}, & C_p^{II} &\approx -\frac{k\rho_0\sqrt{T_0}}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{T_0-T}}, \\ C_p &\approx k\rho_0 \frac{r_0}{1-r_0} \left(1 + \frac{T-T_0}{T_0} \right). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Отсюда следует, что при $T \rightarrow T_0 - 0$ теплоемкости обеих фаз, описываемых плотностями ρ_I и ρ_{II} , неограниченно возрастают. Для теплоты фазового перехода при $T < T_0$ можно написать:

$$q = T(\delta_{II} - \delta_I) \approx 2^{3/2} \theta_0 \rho_0 \sqrt{\frac{T_0 - T}{T_0}}. \quad (2.57)$$

Таким образом, теплота перехода при $T = T_0$ обращается в нуль, т.е. температура T_0 и плотность ρ_0 являются критическими параметрами. Для кривой сосуществования фаз имеем

$$(\rho_I - \rho_{II}) = 2\rho_0 \operatorname{sh}(\sqrt{-2\delta}) \approx \frac{2^{3/2}\rho_0}{\sqrt{T_0}} \sqrt{T_0 - T}, \quad (2.58)$$

т.е. закон одной второй, как это имеет место для классической теории критической точки /II6/. Для зависимости

$$\frac{1}{2}(\rho_I + \rho_{II}) = \rho_0 \operatorname{ch}(\sqrt{-2\delta}) \approx \rho_0 \left(1 + \frac{T_0 - T}{T_0} \right) \quad (2.59)$$

получаем закон прямолинейного диаметра /II6/, которому хорошо подчиняется большинство газов.

§14. Шестимерное ветвление около пространственно однородного решения

При $k_0 = I$ для q возможны лишь следующие случаи: $(I, 0, 0)$, $(0, I, 0)$, $(0, 0, I)$, $(-I, 0, 0)$, $(0, -I, 0)$, $(0, 0, -I)$, т.е. $\alpha_1 = 6$ и имеем шестимерное ветвление. Из условия (2.37) находится такое θ_0 , что

$$r_1 = 1, \quad -\mu_0 \Phi_1 = 1. \quad (2.60)$$

Согласно результатам §7 от решения (I.32) уравнения (I.31) отвечают решения

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 e^{v(\vec{r})}, \quad (2.61)$$

где на основании (I.62)

$$v(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \xi_i h_{1,i}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{n_1, \dots, n_6, k} a_{n_1, \dots, n_6, k}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \dots \xi_6^{n_6} \tau^k \quad (2.62)$$

Параметры $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_6$ находятся из уравнения разветвления, анализом которого займемся дальше. С учетом (2.7) нетрудно записать собственные функции $h_{1,i}(\vec{r})$ в явном виде

$$h_{1,1}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{2\pi i x}{a}}, \quad h_{1,2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{2\pi i y}{a}}, \quad h_{1,3}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{2\pi i z}{a}},$$

$$h_{1,4}(\vec{r}) = h_{1,1}^*(\vec{r}), \quad h_{1,5}(\vec{r}) = h_{1,2}^*(\vec{r}), \quad h_{1,6}(\vec{r}) = h_{1,3}^*(\vec{r}).$$

Функция $g(\vec{r})$ дается в (I.57) и в нашем случае имеет вид (2.33).

Вычислим прежде всего коэффициенты $a_{n_1, \dots, n_6, k}(\vec{r})$ для (2.62). Вводя для собственных функций и $g(\vec{r})$ обозначения типа (I.67), мы тем самым образуем матрицу α_1 . Элементы матриц α_p ($p \geq 2$) находятся из тождества (I.69), в частности, матрицы α_2 из (I.70), а матрицы α_3 из (I.71). Матрица α_2 согласно (I.66) имеет $7^{(2)} = 28$ элементов, для которых можно получить следующие выражения:

$$\begin{aligned} \alpha_{2000000}(\vec{r}) &= \int_V g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}^2(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ \alpha_{1100000}(\vec{r}) &= 2 \int_V g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0100000}(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ \alpha_{1000001}(\vec{r}) &= \int_V [2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0000001}(\vec{r}') + g_{11}(\vec{r}, \vec{r}')] \alpha_{1000000}(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \quad (2.63) \\ \alpha_{0000002}(\vec{r}) &= \int_V [2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0000001}(\vec{r}') + g_{11}(\vec{r}, \vec{r}')] \alpha_{0000001}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \end{aligned}$$

Здесь функции $g_{20}(\vec{r}, \vec{r}')$ и $g_{11}(\vec{r}, \vec{r}')$ даются выражениями (I.57) и (2.46). Остальные элементы матрицы α_2 строятся по аналогии с приведенными в (2.63) с учетом соответствия порядка и величины от-

личных от нуля индексов искоемых коэффициентов и присутствием под знаком интеграла соответствующих множителей и слагаемых. Отметим особую роль последнего индекса, связанного с переменной τ , что выражается в наличии дополнительных слагаемых в формулах для искоемых коэффициентов. Матрица α_3 согласно (I.66) имеет $7^{(3)} = 84$ элемента, для которых можно получить следующие выражения:

$$\begin{aligned} \alpha_{3000000}(\vec{r}) &= \int_V [2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{2000000}(\vec{r}') + g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}^3(\vec{r}')] d^3 r'; \\ \alpha_{2100000}(\vec{r}) &= \int_V \{ 2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{1100000}(\vec{r}') + \alpha_{0100000}(\vec{r}') \alpha_{2000000}(\vec{r}')] + \\ &\quad + 3g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}^2(\vec{r}') \alpha_{0100000}(\vec{r}') \} d^3 r'; \\ \alpha_{2000001}(\vec{r}) &= \int_V \{ 2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{1000001}(\vec{r}') + \alpha_{0000001}(\vec{r}') \alpha_{2000000}(\vec{r}')] + \\ &\quad + 3g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}^2(\vec{r}') \alpha_{0000001}(\vec{r}') + g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{2000000}(\vec{r}') + \\ &\quad + g_{21}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}^2(\vec{r}') \} d^3 r'; \\ \alpha_{1110000}(\vec{r}) &= \int_V \{ 2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0110000}(\vec{r}') + \alpha_{0100000}(\vec{r}') \alpha_{1010000}(\vec{r}') + \\ &\quad + \alpha_{0010000}(\vec{r}') \alpha_{1100000}(\vec{r}')] + \\ &\quad + 6g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0100000}(\vec{r}') \alpha_{0010000}(\vec{r}') \} d^3 r', \quad (2.64) \\ \alpha_{1100001}(\vec{r}) &= \int_V \{ 2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0100001}(\vec{r}') + \alpha_{0100000}(\vec{r}') \alpha_{1000001}(\vec{r}') + \\ &\quad + \alpha_{0000001}(\vec{r}') \alpha_{1100000}(\vec{r}')] + g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1100000}(\vec{r}') + \\ &\quad + 6g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0100000}(\vec{r}') \alpha_{0000001}(\vec{r}') + \\ &\quad + 2g_{21}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0100000}(\vec{r}') \} d^3 r'; \\ \alpha_{1000002}(\vec{r}) &= \int_V \{ 2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') [\alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0000002}(\vec{r}') + \alpha_{0000001}(\vec{r}') \alpha_{1000001}(\vec{r}')] + \\ &\quad + 3g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0000001}^2(\vec{r}') + g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000001}(\vec{r}') + \\ &\quad + 2g_{21}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000000}(\vec{r}') \alpha_{0000001}(\vec{r}') \} d^3 r'; \\ \alpha_{0000003}(\vec{r}) &= \int_V [2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0000001}(\vec{r}') \alpha_{0000002}(\vec{r}') + g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0000001}^3(\vec{r}') + \\ &\quad + g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0000002}(\vec{r}') + g_{21}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0000001}^2(\vec{r}')] d^3 r'; \end{aligned}$$

причем остальные получаются по аналогии. Формулы (2.63) и (2.64) имеют самостоятельное значение в случае шестимерного ветвления и не связаны с частностями рассматриваемой задачи. Для дальнейшего матрицы $\alpha_4, \alpha_5, \dots$ не потребуются и мы не станем их определять. Приведенные в (2.63), (2.64) коэффициенты придется вычислить, так как, во-первых, они нужны для того, чтобы выписать начальный отрезок ряда (2.62), и, во-вторых, для подсчета коэффициентов уравнения разветвления (I.64). Прежде всего отметим ряд полезных соотношений, которые будут часто использоваться в дальнейшем:

$$\int_V g(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r}' = \frac{1}{\mu_0} t_0, \quad t_k = \frac{r_k(1-2r_k)}{1-r_k}, \quad (2.65)$$

$$\int_V g(\vec{r}, \vec{r}') h_{1,j}(\vec{r}') d^3\vec{r}' = \int_V \Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) h_{1,j}(\vec{r}') d^3\vec{r}' = \frac{1}{\mu_0} h_{1,j}(\vec{r}).$$

Для элементов матрицы α_2 после расчетов получается с учетом комплексной сопряженности собственных функций, что

$$\alpha_{2000000}(\vec{r}) = \frac{1}{2} t_4 h_{1,1}^2(\vec{r}), \quad \alpha_{1100000}(\vec{r}) = t_2 h_{1,1}(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}),$$

$$\alpha_{1001000}(\vec{r}) = t_0 \frac{1}{V}, \quad \alpha_{1000001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-r_0} h_{1,1}(\vec{r}), \quad (2.66)$$

$$\alpha_{0000002}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0^2} \frac{r_0^2(1-2r_0)}{(1-r_0)^3}.$$

Остальные коэффициенты получаются по аналогии. Из (2.66) видно, например, что $\alpha_{1001000} = \alpha_{0100100} = \alpha_{0010010}$. Элементы матрицы α_i имеют следующих типичных представителей:

$$\alpha_{3000000}(\vec{r}) = A h_{1,1}^3(\vec{r}), \quad \alpha_{2100000}(\vec{r}) = B h_{1,1}^2(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}),$$

$$\alpha_{2001000}(\vec{r}) = \frac{C}{V} h_{1,1}(\vec{r}), \quad \alpha_{2000001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} D h_{1,1}^2(\vec{r}),$$

$$\alpha_{1110000}(\vec{r}) = E h_{1,1}(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}) h_{1,3}(\vec{r}), \quad \alpha_{1101000}(\vec{r}) = \frac{F}{V} h_{1,2}(\vec{r}), \quad (2.67)$$

$$\alpha_{1100001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} G h_{1,1}(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}), \quad \alpha_{10010001}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0} \frac{H}{V},$$

$$\alpha_{1000002}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0^2} K h_{1,1}(\vec{r}), \quad \alpha_{0000003}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu_0^3} M,$$

где введены следующие обозначения

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{-6r_4^2 + 2r_4 + 1}{1-r_4} t_9, & B &= (t_2 + \frac{1}{2}t_4 + \frac{1}{2})t_5, \\
 C &= t_0 + \frac{1}{2}t_4 + 1, & D &= \frac{-4r_4^2 - 2r_4 + r_4r_0 - r_0 + 4}{4(1-r_0)(1-r_4)} t_4, \\
 E &= (3t_2 + 1)t_3, & F &= t_0 + 2t_2 + 1, \\
 G &= \left[\frac{-2r_2^2 - r_2 + 2}{(1-r_0)(1-r_2)} + 1 \right] t_2, & H &= \frac{3-4r_0}{(1-r_0)^2} t_0, \\
 K &= \frac{-3r_0^3 - r_0^2 + 2}{2(1-r_0)^3}, & M &= \frac{r_0^2}{(1-r_0)^2} \left[\frac{t_0}{1-r_0} + \frac{6-11r_0}{6(1-r_0)} + \frac{1}{2} \right] t_0.
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

В вычислениях коэффициентов (2.67) были использованы соотношения типа (2.65) и

$$\begin{aligned}
 \int g(\vec{r}, \vec{r}') h_{1,1}(\vec{r}') h_{1,2}(\vec{r}') d^3\vec{r}' &= \frac{1}{\mu_0} t_2 h_{1,1}(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}), \\
 \int g(\vec{r}, \vec{r}') h_{1,1}^3(\vec{r}') d^3\vec{r}' &= \frac{1}{\mu_0} t_9 h_{1,1}^3(\vec{r}), \\
 \int g(\vec{r}, \vec{r}') h_{1,1}^2(\vec{r}') h_{1,2}(\vec{r}') d^3\vec{r}' &= \frac{1}{\mu_0} t_5 h_{1,1}^2(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}), \\
 \int g(\vec{r}, \vec{r}') h_{1,1}(\vec{r}') h_{1,2}(\vec{r}') h_{1,3}(\vec{r}') d^3\vec{r}' &= \frac{1}{\mu_0} t_3 h_{1,1}(\vec{r}) h_{1,2}(\vec{r}) h_{1,3}(\vec{r}).
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

Остальные элементы матрицы α_3 получаются по аналогии с (2.67), учитывая связь первого и четвертого, второго и пятого, третьего и шестого индексов из-за комплексной сопряженности собственных функций и особенности седьмого индекса в указанном ранее смысле.

Уравнение разветвления имеет вид (1.72), где компонентами p -степенных векторов ξ^P являются произведения

$$\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \xi_4^{n_4} \xi_5^{n_5} \xi_6^{n_6}, \quad n_1 + n_2 + \dots + n_6 = p,$$

упорядоченные лексикографическим способом. Матрица L_{ps} содержит шесть строк и $6^{(P)}$ столбцов, причем в i -ой строке на j -ом месте стоит коэффициент $L_{n_1 n_2 \dots n_6 k}^{(i)}$, а набор индексов n_1, n_2, \dots, n_6 совпадает с набором показателей j -ой компоненты вектора ξ^P . Формально уравнение (1.72) совпадает с одномерным уравнением разветвления (2.44). Это сходство позволяет развить теорию /IOB/ для нахождения малых решений уравнения разветвления (1.72). Следуя идее Грейвса /IIO/, каждой ненулевой матрице $L_{ps} \neq 0$ в соответствие ставится точка

(p, s) прямоугольной системы координат и по ним строится диаграмма Ньютона (см. Приложение IV). Вычислим поэтому несколько первых коэффициентов L_{ps} . Из (1.64), (2.66) и (2.67) сразу же получаем, что матрицы L_{01} , L_{02} , L_{03} тождественно равны нулю.

Рассмотрим теперь матрицу L_{11} . Элементами j -ой строки её являются коэффициенты $L_{n_1 \dots n_6 k}^{(j)}$ со следующими наборами индексов: 1000001, 0100001, 0010001, 0001001, 0000101, 0000011. Выражения для соответствующих коэффициентов $a_{n_1 \dots n_6 1}(\vec{r})$ ($n_1 + \dots + n_6 = 1$) возьмем из (2.66) и после несложных вычислений получим, что, например,

$$L_{1000001}^{(j)} = \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-r_0} \delta_{1,j}, \quad (2.70)$$

где $\delta_{1,j}$ - символ Кронекера. В результате оказывается, что все недиагональные элементы равны нулю, а все диагональные одинаковы и даются выражением (2.70) без кронекера. Таким образом,

$$L_{11} = \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-r_0} E, \quad (2.71)$$

где E - единичная матрица шестого порядка.

В j -ой строке матрицы L_{20} содержится 21 коэффициент $L_{n_1 \dots n_6 k}^{(j)}$ со следующими наборами индексов: 2000000, 1100000, 1010000, 1001000, 1000100, 1000010, 0200000, 0110000, 0101000, ..., 0000200, 0000110, 0000020. Взяв коэффициенты $a_{n_1 \dots n_6 0}(\vec{r})$ ($n_1 + \dots + n_6 = 2$) из (2.66), умножая их на $h_{1,j}^*(\vec{r})$ и интегрируя по объему системы, будем получать нули, т.к. всегда будет содержаться в качестве сомножителя хотя бы один интеграл типа

$$\int_{-Na}^{Na} \exp\left(\frac{2\pi i n t}{a}\right) dt = 0.$$

По этой причине все элементы матрицы L_{20} обращаются в нуль, и, таким образом, $L_{20} \equiv 0$.

Элементами j -ой строки матрицы L_{12} являются $L_{n_1 \dots n_6 k}^{(j)}$ с наборами индексов 1000002, 0100002, 0010002, 0001002, 0000102,

0000012. Взяв коэффициенты $a_{n_1 \dots n_6, 2}(\vec{r}) (n_1 + \dots + n_6 = 1)$ из (2.67), согласно (1.64) получим, что все недиагональные элементы матрицы L_{12} равны нулю, а все диагональные одинаковы и отличны от нуля, откуда

$$L_{12} = \frac{1}{N_0^2} KE,$$

где E как и в (2.71) единичная матрица шестого порядка. Для нахождения элементов матрицы L_{21} надо взять коэффициенты $a_{n_1 \dots n_6, 1}(\vec{r})$ ($n_1 + \dots + n_6 = 2$) из (2.67) и произвести вычисления по формуле (1.64). В результате оказывается, что $L_{21} \equiv 0$.

Вычислим теперь элементы матрицы L_{30} . В j -ой строке её содержатся 56 коэффициентов $L_{n_1 \dots n_6, 0}^{(j)}$, $n_1 + \dots + n_6 = 3$. Из (2.67) и (1.64) получаем, что кроме нижеперечисляемых все остальные элементы матрицы L_{30} равны нулю:

$$\begin{aligned} L_{2001000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{1,j}, & L_{1101000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{2,j}, & L_{1100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{1,j}, \\ L_{1011000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{3,j}, & L_{1010010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{1,j}, & L_{1002000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{4,j}, \\ L_{1001100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{5,j}, & L_{1001010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{6,j}, & L_{0200100}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{2,j}, \\ L_{0110100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{3,j}, & L_{0110010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{2,j}, & L_{0101100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{4,j}, \\ L_{0100200}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{5,j}, & L_{0100110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{6,j}, & L_{0020010}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{3,j}, \\ L_{0011010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{4,j}, & L_{0010110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{5,j}, & L_{0010020}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{6,j}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Таким образом, матрица L_{30} не равна тождественно нулю.

Согласно полученным результатам уравнение разветвления (1.72) имеет вид

$$L_{30} \xi^3 + \tau L_{11} \xi^1 + \tau^2 L_{12} \xi^1 + \dots = 0, \quad (2.73)$$

где многоточие означает слагаемые степеней выше третьей. Диаграмма Ньютона представляет собой отрезок, соединяющий точки $(1,1)$ и $(3,0)$ с угловым коэффициентом $-\omega = -1/2$, т.е. малые решения уравнения разветвления с точностью до членов более высокого порядка малости имеют вид

$$\xi = \xi' \tau^\omega + o(\tau^\omega), \quad (2.74)$$

где ξ' - искомый постоянный коэффициент. Подставляя (2.74) в определяющее для данного отрезка уравнение, получим

$$L_{30} \xi'^3 + L_{11} \xi' = 0. \quad (2.75)$$

Теперь следует найти коэффициенты $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_6$, являющиеся элементами матрицы-столбца ξ' . Для этого запишем уравнение (2.75) явным образом, т.е. в виде следующей системы

$$\begin{aligned} \frac{C}{V} \xi'_4 \xi'^{12}_4 + \frac{F}{V} \xi'_1 \xi'_2 \xi'_5 + \frac{F}{V} \xi'_1 \xi'_3 \xi'_6 + \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} \xi'_1 &= 0, \\ \frac{F}{V} \xi'_1 \xi'_2 \xi'_4 + \frac{C}{V} \xi'^{12}_2 \xi'_5 + \frac{F}{V} \xi'_2 \xi'_3 \xi'_6 + \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} \xi'_2 &= 0, \\ \frac{F}{V} \xi'_1 \xi'_3 \xi'_4 + \frac{F}{V} \xi'_2 \xi'_3 \xi'_5 + \frac{C}{V} \xi'^{12}_3 \xi'_6 + \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} \xi'_3 &= 0, \\ \frac{C}{V} \xi'_1 \xi'^{12}_4 + \frac{F}{V} \xi'_2 \xi'_4 \xi'_5 + \frac{F}{V} \xi'_3 \xi'_4 \xi'_6 + \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} \xi'_4 &= 0, \\ \frac{F}{V} \xi'_1 \xi'_4 \xi'_5 + \frac{C}{V} \xi'^{12}_2 \xi'_5 + \frac{F}{V} \xi'_3 \xi'_5 \xi'_6 + \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} \xi'_5 &= 0, \\ \frac{F}{V} \xi'_1 \xi'_4 \xi'_6 + \frac{F}{V} \xi'_2 \xi'_5 \xi'_6 + \frac{C}{V} \xi'^{12}_3 \xi'_6 + \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-\tau_0} \xi'_6 &= 0, \end{aligned} \quad (2.76)$$

где вид постоянных C и F дается в (2.68). Из системы (2.76) сразу же получается тривиальное решение

$$\xi'_1 = \xi'_2 = \xi'_3 = \xi'_4 = \xi'_5 = \xi'_6 = 0$$

и нетривиальное в следующем виде

$$\xi'_1 \xi'_4 = \xi'_2 \xi'_5 = \xi'_3 \xi'_6 = -\frac{1}{\mu_0} \nu \Delta, \quad \Delta = \frac{1}{(1-\tau_0)(C+2F)}. \quad (2.77)$$

Нас, однако, интересуют не произведения параметров, а они сами.

Чтобы найти их, следует использовать некоторые дополнительные естественные требования. Действительно, нас интересуют случаи, когда функция (2.62) вещественна. Для этого необходимо, чтобы и параметры $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_6$ и сумма

$$\sum_{j=1}^6 \xi_j h_{1,j}(\vec{r})$$

были вещественны. Этого можно добиться в двух случаях:

$$а) \quad \xi'_1 = \xi'_4, \quad \xi'_2 = \xi'_5, \quad \xi'_3 = \xi'_6, \quad (2.78)$$

$$б) \quad \xi'_1 = -\xi'_4, \quad \xi'_2 = -\xi'_5, \quad \xi'_3 = -\xi'_6.$$

Для первого из них получаем, что

$$\xi'_i = \sqrt{-\frac{1}{M_0} \nu \Delta}, \quad i = 1, 2, \dots, 6, \quad (2.79)$$

а во втором случае соответственно

$$\xi'_i = -\xi'_{i+3} = \sqrt{+\frac{1}{M_0} \nu \Delta}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.80)$$

Функция (2.6I) при $|\delta| \ll 1$ в приближении (2.50) для тривиального решения системы (2.76) имеет вид

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{\tau_0}{1-\tau_0} \delta\right). \quad (2.81)$$

Рассматривая при $|\delta| \ll 1$ решения для случаев (2.79) и (2.80), будем иметь

$$\rho_1(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left[2\Delta^{1/2} \delta^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a}\right)\right], \quad (2.82)$$

$$\rho_2(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left[2\Delta^{1/2} \delta^{1/2} \left(\sin \frac{2\pi x}{a} + \sin \frac{2\pi y}{a} + \sin \frac{2\pi z}{a}\right)\right]. \quad (2.83)$$

Отметим, что каждому из случаев в (2.78) отвечает по восемь решений типа (2.82) или (2.83), которые отличаются комбинациями знаков плюс и минус перед косинусами или синусами. Поскольку все такие решения эквивалентны, т.к. описывают одну и ту же периодическую структуру, то далее будем рассматривать только (2.82).

Таким образом, при $\Delta > 0$ от решения ρ_0 уравнения (1.3I) при $T \geq T_0$ ответвляется (рождается) решение (2.82). Если же $\Delta < 0$, то указанное решение ответвляется ниже температуры ветвления T_0 , а в ней уничтожается.

Для решений (2.81) и (2.82) нетрудно вычислить энтропию единицы объема системы:

$$\Delta = -k\rho \ln \rho, \quad (2.84)$$

$$\Delta_1 = -k\rho_0 \left[\ln \rho_0 I_0^3(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) + 6\Delta^{1/2} \delta^{1/2} I_0^2(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) \right],$$

где $I_\nu(x)$ - функция Бесселя мнимого аргумента /7I, стр.248/, для которой отметим следующие свойства:

$$\begin{aligned} I_0'(x) &= I_1(x), \quad I_1'(x) = I_0(x) - \frac{1}{x} I_1(x); \\ I_0(x) &\approx 1, \quad I_1(x) \approx \frac{1}{2} x, \quad x \ll 1. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Здесь также были использованы соотношения (У.2) и (У.3). Из (2.84) и (2.85) можно получить выражения для теплоемкостей:

$$C_p(\tau) = \frac{r_0}{1-r_0} \frac{\rho_0 \Theta}{T_0} \left(1 + \ln \rho_0 - \frac{r_0}{1-r_0} \delta\right) \exp\left(-\frac{r_0}{1-r_0} \delta\right), \quad (2.86)$$

$$C_p^I(\tau) = -\frac{3\rho_0 \Theta \Delta}{T_0} \left[2I_0^2(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) + \frac{\ln \rho_0}{\Delta^{1/2} \delta^{1/2}} I_0(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) + 4I_1^2(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2})\right]. \quad (2.87)$$

Отсюда поведение теплоемкостей при $T \rightarrow T_0$ имеет следующий вид

$$C_p(\tau) \approx \frac{r_0}{1-r_0} k\rho_0 \left(1 + \ln \rho_0 - \frac{r_0}{1-r_0} \delta\right), \quad C_p^I(\tau) \approx -3k\rho_0 \Delta (2 + \ln \rho_0 + 4\delta), \quad (2.88)$$

т.е. они меняются линейно по температуре. При температуре ветвления имеем соответственно

$$C_p(T_0) = k\rho_0 \frac{r_0}{1-r_0} (1 + \ln \rho_0), \quad C_p^I(T_0) = -3k\rho_0 \Delta (2 + \ln \rho_0), \quad (2.89)$$

откуда скачок теплоемкости при температуре ветвления отличен от нуля.

§15. Восьмимерное ветвление около пространственно однородного решения

При $k_0 = 2$ имеем $\alpha_2 = 12$, т.е. 12-мерное ветвление. Если $k_0 = 3$, то $\alpha_3 = 8$. Из этих двух случаев рассмотрим последний. Здесь для g возможны следующие значения: $(1, 1, 1)$, $(1, 1, -1)$, $(1, -1, 1)$, $(-1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(-1, 1, -1)$, $(1, -1, -1)$, $(-1, -1, -1)$.

Из условия (2.37) находится такое Θ_0 , что

$$r_3 = 1, \quad -\mu_0 \Phi_3 = 1. \quad (2.90)$$

От решения (1.32) уравнения (1.31) ответвляются решения типа (2.62), где согласно (1.62)

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^8 \xi_j h_{3,j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{n_1, \dots, n_8, \kappa > 2} a_{n_1, \dots, n_8, \kappa}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \dots \xi_8^{n_8} \tau^\kappa, \quad (2.91)$$

здесь параметры ξ_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) находятся из уравнения разветвления, функция $g(\vec{r})$ дается формулой (2.33), а собственные функции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} h_{3,1}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x+y+z)\right\}, & h_{3,2}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x+y-z)\right\}, \\ h_{3,3}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x-y+z)\right\}, & h_{3,4}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(-x+y+z)\right\}, \\ h_{3,5}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(-x-y+z)\right\}, & h_{3,6}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(-x+y-z)\right\}, \\ h_{3,7}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x-y-z)\right\}, & h_{3,8}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}(x+y-z)\right\}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Из (2.92) следует, что $h_{3,1}(\vec{r}) = h_{3,8}^*(\vec{r})$, $h_{3,2}(\vec{r}) = h_{3,5}^*(\vec{r})$ и т.д., что играет определенную роль в конструкции элементов матриц α_p . Как и раньше, воспользуемся обозначениями (I.67). Что касается коэффициентов $a_{n_1, \dots, n_8, \kappa}(\vec{r})$, то для них имеют место формулы (2.63) и (2.64) с той лишь разницей, что количество индексов и коэффициентов стало больше, например,

$$\begin{aligned} \alpha_{200000000}(\vec{r}) &= \int g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{100000000}^2(\vec{r}') d^3 r', \\ \alpha_{300000000}(\vec{r}) &= \int [2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{100000000}(\vec{r}') \alpha_{200000000}(\vec{r}') + g_{30}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{100000000}^3(\vec{r}')] d^3 r'. \end{aligned}$$

Это примечательный факт, т.к. структура формул для коэффициентов $a_{n_1, \dots, n_8, \kappa}(\vec{r})$ сохраняется одна и та же вне зависимости от размерности ветвления. Следовательно, для высоких порядков ветвления соответствующие формулы могут быть получены без громоздких вычислений, используя формулы для низких размерностей ветвления с учетом отличий в количестве индексов. Матрица α_2 согласно (I.66) содержит $g(2) = 45$ элементов, а матрица $\alpha_3 = g(3) = 165$ элементов. Так типичные элементы матрицы α_2 имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{200000000}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} t_{12} h_{3,1}^2(\vec{r}), & \alpha_{110000000}(\vec{r}) &= t_8 h_{3,1}(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}), \\ \alpha_{100000010}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} t_0, & \alpha_{100000001}(\vec{r}) &= \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{1-r_0} h_{3,1}(\vec{r}), \\ \alpha_{000000002}(\vec{r}) &= \frac{1}{\mu_0^2} \frac{r_0^2 (1-2r_0)}{(1-r_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Как и в (2.67) для элементов матрицы α_3 в данном случае получаем,

что

$$\begin{aligned} \alpha_{300000000}(\vec{r}) &= A h_{3,1}^3(\vec{r}), & \alpha_{210000000}(\vec{r}) &= B h_{3,1}^2(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}), \\ \alpha_{200000010}(\vec{r}) &= \frac{C}{V} h_{3,1}(\vec{r}), & \alpha_{200000001}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0} D h_{3,1}^2(\vec{r}), \\ \alpha_{111000000}(\vec{r}) &= E h_{3,1}(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}) h_{3,3}(\vec{r}), & \alpha_{110000010}(\vec{r}) &= \frac{F}{V} h_{3,2}(\vec{r}), \\ \alpha_{110000001}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0} G h_{3,1}(\vec{r}) h_{3,2}(\vec{r}), & \alpha_{100000011}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0} \frac{H}{V}, \\ \alpha_{100000002}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0^2} K h_{3,1}(\vec{r}), & \alpha_{000000003}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0^2} M, \end{aligned} \quad (2.94)$$

где введены следующие обозначения, относящиеся только к настоящему параграфу:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} t_{12} - \frac{1}{3} \right) t_{27}, & B &= \left(t_8 + \frac{1}{2} t_{12} + \frac{1}{2} \right) t_{19}, \\ C &= t_0 + \frac{1}{2} t_{12} + \frac{1}{2}, & D &= \frac{1}{1-r_0} \left(\frac{1}{2} t_{12} + \frac{3}{2} \right) t_{12}, \\ E &= (t_4 + 2t_8 + 1) t_{11}, & F &= t_0 + t_4 + 1, \\ G &= \frac{1}{1-r_0} (t_8 + 3), & H &= \frac{1}{1-r_0} (t_0 + 3) t_0, \\ K &= \frac{2r_0^3 - 5r_0^2 + 4r_0 + 1}{2(1-r_0)^2}, \\ M &= \left[\frac{r_0(2-r_0)}{2(1-r_0)^2} t_0 + \frac{1}{6} \frac{r_0^3}{(1-r_0)^3} + \frac{2-r_0}{2(1-r_0)} t_0 + \frac{1}{2} \frac{r_0}{(1-r_0)^2} \right] t_0. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Уравнение разветвления имеет вид (1.72), где компонентами p -степенных векторов ξ^p являются произведения

$$\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \dots \xi_8^{n_8}, \quad n_1 + \dots + n_8 = p,$$

упорядоченные лексикографическим способом. Матрицы L_{ps} содержат восемь строк и $8^{(p)}$ столбцов. Метод исследования такого уравнения приведен в §13. Из (1.64), (2.93) и (2.94) можно получить, что L_{01} , L_{02} , L_{03} , L_{20} , L_{21} тождественно равны нулю. Уравнение разветвления имеет вид (2.73), где L_{11} дается формулой (2.71), в которой E - единичная матрица восьмого порядка. В j -ой строке L_{30} содержится 120 элементов. Из (1.64) и (2.94) получаем, что кроме нижеперечисленных все остальные элементы рассматриваемой матрицы равны нулю:

$$\begin{aligned}
 L_{200000010}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,1}; & L_{110010000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,1}; & L_{110000010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,2}; \\
 L_{101001000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,1}; & L_{101000010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,3}; & L_{100100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,4}; \\
 L_{100100010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,4}; & L_{100010010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,5}; & L_{100001010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,6}; \\
 L_{100000110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,7}; & L_{100000020}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,8}; & L_{020010000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,2}; \\
 L_{011010000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,3}; & L_{011001000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,2}; & L_{010110000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,4}; \\
 L_{010100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,2}; & L_{010020000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,5}; & L_{010011000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,6}; \\
 L_{010010100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,7}; & L_{010010010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,8}; & L_{002001000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,3}; \\
 L_{001101000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,4}; & L_{001100100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,3}; & L_{001011000}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,5}; \\
 L_{001002000}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,8}; & L_{001001100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,7}; & L_{001001010}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,8}; \\
 L_{000200100}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,4}; & L_{000110100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,5}; & L_{000101100}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,8}; \\
 L_{000100200}^{(j)} &= \frac{C}{V} \delta_{j,7}; & L_{000100110}^{(j)} &= \frac{F}{V} \delta_{j,8}.
 \end{aligned} \tag{2.96}$$

Таким образом, ситуация с уравнением разветвления повторяет §14. Определяющее уравнение имеет вид (2.75). Записывая его в покомпонентной форме, получим систему восьми уравнений типа (2.76). Из нее прежде всего получается тривиальное решение

$$\xi_i^i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 8.$$

После этого остается система четырех уравнений, из которой находим, что

$$\xi_1^i \xi_8^i = \xi_2^i \xi_5^i = \xi_3^i \xi_6^i = \xi_4^i \xi_7^i = -\frac{1}{M_0} \frac{1}{1-\tau_0} \frac{V}{C+3F} \tag{2.97}$$

Поскольку функция (2.91) должна быть вещественной, то необходимо выполнение одного из двух случаев равенств:

$$\begin{aligned}
 \text{а) } \quad & \xi_i^i = \xi_j^i, \quad (i=j=1, 2, \dots, 8); \\
 \text{б) } \quad & \xi_1^i = \xi_2^i = \xi_3^i = \xi_4^i = -\xi_5^i = -\xi_6^i = -\xi_7^i = -\xi_8^i.
 \end{aligned} \tag{2.98}$$

Остановимся на возможности а) из (2.98), т.к. вторая физически эквивалентна; тогда

$$\xi_i' = \sqrt{-\frac{\nu}{\mu_0} \Delta'} \quad , \quad \Delta' = \frac{1}{(1-\tau_0)(C+3F)} \quad (2.99)$$

Для тривиального решения уравнения (2.75) при $|\delta| \ll 1$ получим решение (2.81). Рассматривая при $|\delta| \ll 1$ решение для случая (2.99), будем иметь

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left(8\sqrt{\Delta'\delta} \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} \cos \frac{2\pi z}{a}\right) \quad (2.100)$$

Очевидно, при $\Delta' > 0$ решение (2.100) имеет смысл при $T \geq T_0$, а при $\Delta' < 0$ для случая $T \leq T_0$. Таким образом, от решения ρ_0 уравнения (1.31) в окрестности температуры T_0 ответвляется решение (2.100).

Сравнивая собственные функции для случаев $k_0 = 1, k_0 = 3$, а также нетривиальные ответвляющиеся решения (2.82) и (2.100), можно ожидать, что при $k_0 = 2$ соответствующее решение для $|\delta| \ll 1$ будет следующим:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp\left[4\sqrt{\Delta''\delta} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi z}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \cos \frac{2\pi z}{a}\right)\right] \quad (2.101)$$

где величина Δ'' подлежит определению таким же способом как это делалось до сих пор.

ГЛАВА 3. БИФУРКАЦИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ СЛОЖНЫХ РЕШЕТОК

В данной главе впервые проводится теоретическое исследование ФП в кристаллах со сложной решеткой. В этом случае кристалл описывается в ПСП системой зацепляющихся нелинейных интегральных уравнений. Путем введения соответствующих матриц эта система сводится к одному нелинейному интегральному уравнению, имеющему такую же структуру как и для функции распределения простой решетки. Формальное сходство уравнений ПСП в обоих случаях позволяет использовать результаты второй главы для исследования явлений при ФП в кристаллах со сложной решеткой. Материал главы иллюстрируется на примере кристаллов титаната бария. Основные результаты главы опубликованы в /175, 176/.

§16. Редукция системы уравнений самосогласованного поля кристаллического титаната бария и проблема фазовых переходов

Рассмотрим в ПСП кристалл титаната бария ($BaTiO_3$), находящийся в кубической фазе /40, 86-88/. Его решетку можно представить как совокупность вдвинутых друг в друга пяти кубических подрешеток (бариевой, титановой и трех кислородных), причем с одним и тем же периодом. Элементарная ячейка такой решетки есть кубик с ребром, равным указанному периоду, в вершинах которого расположены атомы титана, а в центре - атом бария; атомы кислорода находятся в середине ребер. За число сортов частиц в кристалле примем число подрешеток в нем, т.е.

$$N = \sum_{i=1}^5 N_i,$$

где N_1 - число атомов бария в решетке, N_2 - число атомов титана, $N_3 + N_4 + N_5$ - число атомов кислорода.

ПСР для сложной решетки получается таким же методом, как и выше, исходя из цепочки уравнений Боголюбова для физических систем, состоящих из частиц нескольких сортов /I/. В нашем случае кристалл описывается пятью одночастичными функциями F_i ($i = 1, 2, \dots, 5$), являющимися решениями системы пяти нелинейных зацепляющихся интегральных уравнений:

$$\ln \lambda F_i(\vec{r}) + \frac{1}{\theta v} \int \sum_{j=1}^5 n_j \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) F_j(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = 0, \quad (3.1)$$

$$n_j = \frac{N_j}{N} = \frac{1}{5}, \quad v_j = \frac{v}{n_j}, \quad i = 1, 2, 3, 4, 5,$$

где λ - постоянная нормировки, а $\Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ - потенциал взаимодействия частиц i -го и j -го сортов, расположенных в точках \vec{r} и \vec{r}' .

Систему (3.1) можно упростить, учитывая, что кислородные подрешетки BaTiO_3 физически эквивалентны, т.е. $F_3(\vec{r}) = F_4(\vec{r}) = F_5(\vec{r})$:

$$\ln \lambda F_i(\vec{r}) + \frac{1}{\theta v} \int \sum_{j=1}^3 n'_j \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) F_j(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = 0, \quad (3.2)$$

$$n'_1 = n'_2 = \frac{1}{5}, \quad n'_3 = \frac{3}{5}.$$

Вводя новые функции распределения

$$\rho_i(\vec{r}) = \frac{1}{v_i} F_i(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda v_i} e^{u_i(\vec{r})}, \quad v_i = \frac{v}{N_i}, \quad (3.3)$$

уравнение (3.1) преобразуем к виду

$$u_i(\vec{r}) + \frac{1}{5\theta v} \int \sum_{j=1}^5 \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \frac{e^{u_j(\vec{r}')}}{\lambda} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (3.4)$$

Пусть при температуре θ_0 нам известна совокупность решений

$$\rho_{oi} = \frac{1}{v_{oi}}, \quad i = 1, 2, \dots, 5 \quad (3.5)$$

системы (3.4), т.е.

$$u_{oi} + \frac{1}{5\theta_0 v_0} \int \sum_{j=1}^5 \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \frac{e^{u_{oj}(\vec{r}')}}{\lambda} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (3.6)$$

Новые решения системы (3.1) в окрестности θ_0 будем искать в виде

$$u_i(\vec{r}) = u_{oi}(\vec{r}) + v_i(\vec{r}), \quad \mu = \frac{1}{5\theta v} = \mu_0 + \tau, \quad \mu_0 = \frac{1}{5\theta_0 v_0} \quad (3.7)$$

Заменяя экспоненту в (3.4) её представлением через ряд, используя (3.7) и тождество (3.6), получим, что

$$v_i(\vec{r}) - \mu_0 \sum_{j=1}^5 \int_V \Phi'_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) v_j(\vec{r}') d^3\vec{r}' = \tau f_i(\vec{r}) +$$

$$+ \sum_{m+n \geq 2} \frac{\mu_0^{1-n} \tau^n}{m!} \sum_{j=1}^5 \int_V \Phi'_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) v_j^m(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad n = 0, 1, \quad (3.8)$$

где использованы обозначения

$$f_i(\vec{r}) = \mu_0 \int_V \sum_{j=1}^5 \Phi'_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) d^3\vec{r}', \quad (3.9)$$

$$\Phi'_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) = -\Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|). \quad (3.10)$$

Введем теперь матрицы-столбцы $v(\vec{r})$, $f(\vec{r})$, у которых i -тые компоненты совпадают соответственно с $v_i(\vec{r})$ и $f_i(\vec{r})$, а также матрицу $\Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ с элементами $\Phi'_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ ($i, j = 1, 2, \dots, 5$). Тогда систему (3.8) можно записать в виде одного уравнения /49, §7/

$$v(\vec{r}) - \mu_0 \int_V \Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) v(\vec{r}') d^3\vec{r}' = \tau f(\vec{r}) +$$

$$+ \sum_{m+n \geq 2} \frac{\mu_0^{1-n} \tau^n}{m!} \int_V \Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad n = 0, 1, \quad (3.11)$$

здесь $v^m(\vec{r})$ обозначает матрицу, которая получается из матрицы $v(\vec{r})$ возведением её элементов в m -ую степень. Из сравнения уравнений (2.29) и (3.11) видно, что по форме они одинаковы, хотя и записаны для разных математических объектов: в первом случае для функций, а во втором - для матриц. В этом, собственно, и обнаруживается изменение качества при переходе от простой решетки к сложной. Уравнение (3.11) справедливо для любой сложной решетки в ПСП с той лишь разницей, что количество подрешеток влияет на размерность введенных матриц. В случае BaTiO_3 таких подрешеток пять, но в кубической фазе из-за физической эквивалентности кислородных подрешеток, достаточно рассматривать лишь три, учитывая весовые множители. Однако при изучении уравнения (3.11) на ветвление необходимо рассматривать отдельно все пять подрешеток, т.к. вблизи ТФП одна из трех кислородных подрешеток ведет себя отличным образом, что известно из экспериментальных исследований по кинетике ФП /86,89/.

§17. Свободная энергия кристаллического титаната бария
в приближении самосогласованного поля

Основные идеи относительно определения свободной энергии кристалла в ПСП изложены в §4. Поэтому здесь приведены необходимые для дальнейшего результаты, отражающие специфику перехода от простой решетки к сложной.

Энтропия с точностью до постоянных слагаемых, исходя из совокупности функций распределения $\rho_i(\vec{r})$ ($i = 1, 2, \dots, 5$), описывающих кристалл, равна

$$S = \sum_{i=1}^5 S_i, \quad S_i = -k \int_V \rho_i(\vec{r}) \ln \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Энергию атомов i -го сорта можно записать в виде

$$E_i = \frac{3}{2} N_i \theta + \frac{1}{2} \int_V \sum_{j=1}^5 \Phi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'.$$

Тогда внутренняя энергия рассматриваемой системы есть

$$E = \sum_{i=1}^5 E_i.$$

Для свободной энергии сложного кристалла в ПСП получаем (см. §4):

$$F = \frac{3}{2} N \theta + \frac{1}{2} \int_V \sum_{i,j} \Phi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \theta \sum_{i=1}^5 \int_V \rho_i(\vec{r}) \ln \rho_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = F\{\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_5\}. \quad (3.12)$$

Второе равенство в (3.12) означает, что F является функционалом от пяти функций распределения $\rho_i(\vec{r})$. Минимизацией его можно получить исходную систему уравнений ПСП (3.1). Как и выше, бифуркация системы уравнений ПСП (3.1) находит своё выражение в изменении поведения физических величин, которые характеризуют рассматриваемую систему и могут быть получены из (3.12) с помощью термодинамических соотношений. Это обстоятельство и связывается в ПСП с ФП в кристалле.

§18. Потенциалы межатомного взаимодействия
в титанате бария

Рассмотрим модель межчастичных взаимодействий в титанате бария. Исходим из выражения

$$\Phi_{ij} = \Phi_{ij}^I + \Phi_{ij}^{II}, \quad (3.13)$$

где Φ_{ij}^I - электростатическая часть взаимодействия, которая в зависимости от рассматриваемого приближения учитывает заряд-зарядное, диполь-зарядное и диполь-дипольное взаимодействия, Φ_{ij}^{II} - неэлектростатическая часть в форме потенциала Леннарда-Джонса. В нашем случае Φ_{ij}^I возьмём в виде кулоновского потенциала

$$\Phi_{ij}^I(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{z^{*i} z^{*j} e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (3.14)$$

где z^{*i} - эффективный заряд (в единицах e) i -го структурного элемента. Этого достаточно, поскольку в параэлектрической фазе нет индуцированного дипольного момента при отсутствии внешнего поля. Если рассматривать BaTiO_3 в качестве чисто ионного соединения, то $z^1 = +2$, $z^2 = +4$, $z^3 = z^4 = z^5 = -2$. В действительности картина значительно сложнее, и определяется она реально существующей асимметрией электронной плотности в межатомном пространстве. Эффективный заряд характеризует степень смещения связевого электронного облака от положения, соответствующего ковалентной связи /92-94/. Экспериментальные данные показывают, что связи $\text{Ti}-\text{O}$ в существенной мере ковалентны, а связи $\text{Ba}-\text{O}$ существенно ионны /88/. Следует отметить, что вопрос об ионно-ковалентной связи в BaTiO_3 обсуждается уже давно и по этому поводу существует обширная литература, часть которой упоминается в данном параграфе. Смысл проблемы состоит в том, что в кристаллическом состоянии атомы бария и титана окружены атомами кислорода (двенадцатью и шестью соответственно) и их валентные электроны распределены на связи со своими соседями,

причем эти связи не носят ни чисто ионный характер, ни чисто ковалентный. Поэтому говорят об ионности атомов кристаллической решетки с дробными зарядами, причем теоретически подсчитать их не просто. Иногда вводят коэффициент ионности

$$\beta_i = \frac{z^{*i}}{z_i},$$

выражаемый обычно в процентах. Чаще, по причине недостатка информации и с учетом физических соображений, считается, что степень ионности у всех атомов соединения одинакова и имеет дробную величину, т.е. $0 < \beta < 1$. Кроме того, для согласия эксперимента и теории достаточно брать $\beta = 0,5$ /57,95/. В /96/ на основе метода, предложенного в /97/, найдено, что в кубической фазе у BaTiO_3 $z^{*1} = +1,84$; $z^{*2} = +1,76$; $z^{*3} = z^{*4} = z^{*5} = -1,20$. В /98/ даются теоретические оценки: $\beta = 0,56$ и $\beta = 0,6$. Среди последних работ по этому вопросу отметим /91/. К выводу о смешанном характере связей приводят и экспериментальные исследования. Например, получено, что заряд кальция в CaTiO_3 равен 1,5 ($\beta = 75\%$) /99/, а заряд титана в A TiO_3 - приблизительно 1,6 ($\beta = 40\%$) /100/. На основе исследования эффекта Мессбауэра в BaTiO_3 /87,100/ было установлено, что $\beta = 60\% \pm 20\%$. Используя приведенные данные, можно приблизительно оценить роль ионности связей на последующие результаты.

При рассмотрении сегнетоэлектрической фазы следует учитывать также взаимодействия индуцированных дипольных моментов, которые возникают из-за сильнейших градиентов полей, и, кроме того, заряд-дипольные, диполь-дипольные и другие взаимодействия /45/, необходимые данные для которых можно взять в /57,98,102/.

Неэлектрическую часть взаимодействия возьмем в виде обрезанных потенциалов Леннарда-Джонса (см. § 9) для соответствующих пар взаимодействующих частиц /72,103,104/, т.е. $\Phi_{ij} (|\vec{r} - \vec{r}'|) = \infty$ при $|\vec{r} - \vec{r}'| < \sigma_{ij}$ и

$$\Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) = \frac{\lambda_{ij}}{|\vec{r}-\vec{r}'|^9} - \frac{\mu_{ij}}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6} \quad (3.15)$$

при $|\vec{r}-\vec{r}'| \geq \delta_{ij}$, где величины λ_{ij} и μ_{ij} в системе единиц СГС имеют следующие значения

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= 82,7 \cdot 10^{-82}, & \mu_{11} &= 239,0 \cdot 10^{-60}, \\ \lambda_{13} &= 99,0 \cdot 10^{-82}, & \mu_{13} &= 162,0 \cdot 10^{-60}, \\ \lambda_{33} &= 113,5 \cdot 10^{-82}, & \mu_{33} &= 135,0 \cdot 10^{-60}, \\ \lambda_{32} &= 15,6 \cdot 10^{-82}, & \mu_{23} &= 31,3 \cdot 10^{-60}, \end{aligned}$$

а вкладом членов, содержащих λ_{22} , λ_{12} и μ_{22} , μ_{12} , следуя [104], пренебрежем. По формуле (2.10) можно перейти от постоянных λ_{ij} и μ_{ij} к ε_{ij} и δ_{ij} . Тогда δ_{ij} есть расстояние между частицами сортов i и j , на котором притяжение при сближении переходит в интенсивное отталкивание. Равновесное расстояние между частицами дается выражением $r_{0ij} = 2^{1/6} \delta_{ij}$ и при этом потенциал достигает минимума $\Phi_{ij}(r_{0ij}) = -\varepsilon_{ij}$. В рассматриваемой модели твердых шаров (см. §9) величины δ_{ij} определяют минимальное расстояние, на которое могут сближаться частицы i -го и j -го сортов, т.е. для каждой пары частиц это своя характерная величина.

Таким образом, картина взаимодействия между структурными элементами кристалла BaTiO_3 в кубической фазе имеет следующий вид. Структурные элементы представляют собой твердые шарики, колеблющиеся около положений равновесия. Они имеют эффективные заряды Z^{*i} ($i = 1, 2, \dots, 5$), притягивающиеся или отталкивающиеся в результате кулоновского взаимодействия (3.14), силы сцепления между которыми описываются обрезанным потенциалом Леннарда-Джонса (3.15).

§19. Вычисление коэффициентов Φ_g^{ij} разложения потенциалов взаимодействия в ряд Фурье

Согласно модели взаимодействия, изложенной в § 18, для любой пары частиц потенциал имеет вид

$$\Phi_{ij}(|\vec{r}|) = \frac{z_i^+ z_j^- e^2}{r} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\delta_{ij}}{r} \right)^9 - \left(\frac{\delta_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad r \geq \delta_{ij} \quad (3.16)$$

Задача данного параграфа состоит в том, чтобы вычислить интегралы

$$\Phi_g^{ij} = \int_V \Phi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-i\vec{X}_g(\vec{r} - \vec{r}')} d^3\vec{r}' \quad (3.17)$$

Свойства коэффициентов Φ_g^{ij} даются формулами (2.13) и (2.14), в которых следует навесить индексы i и j . Вычислим вначале Φ_g^{ijI} . Для этого рассмотрим интеграл /105/

$$J(\alpha) = \int_V d^3\vec{r} \frac{\exp(-i\vec{X}_g\vec{r})}{r} e^{-\alpha r}, \quad (3.18)$$

который в пределе $\alpha \rightarrow 0$ переходит в искомый. Присутствие множителя $\exp(-\alpha r)$ под интегралом в (3.18) - это математический прием для облегчения вычислений, который, впрочем, можно связать с определенными физическими идеями. Дело в том, что, например, в растворах сильных электролитов /106/ каждый из ионов создает вокруг себя некоторое неравномерно заряженное ионное облако. В непосредственной близости поле центрального иона имеет кулоновский характер, а на удалении оно убывает быстрее и описывается потенциалом

$$\varphi_j = z_j e \frac{e^{-\alpha r}}{r}, \quad \alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} \sum_l n_l z_l^2, \quad (3.19)$$

где $z_j e$ - заряд центрального иона j -го сорта, n_l - число ионов l -го сорта в единице объема. Длина $1/\alpha$ является характерным размером облака (радиус Дебая-Хюккеля). В очень концентрированных растворах электролитов появляются определенные следы "кристалличности" структуры /107/, т.е. до некоторой степени может присутствовать характерный для кристаллов дальний порядок. Потенциал (3.19)

имеет, вообще говоря, ограниченное значение, поскольку получен путем линеаризации соответствующей задачи (в распределении Гаусса экспонента заменялась двумя первыми слагаемыми её разложения в ряд). Приблизительно то же самое, очевидно, справедливо и в отношении кристаллов, построенных из заряженных структурных элементов. Это значит, что потенциал иона на больших расстояниях убывает быстрее, чем кулоновский. В конечном счете это ведет к тому, что $\Phi_g^{ijI} < +\infty$. Указанные соображения будем в дальнейшем иметь ввиду, но пока не станем их детализировать. Записав (3.18) в сферической системе координат, получим

$$J(x) = \frac{4\pi e^{-\alpha b}}{\gamma_k (\gamma_k^2 + \alpha^2)} (\gamma_k \cos \gamma_k b + \alpha \sin \gamma_k b), \quad (3.20)$$

где γ_k дается формулой (2.15). Используя обозначение (2.16), введем новую функцию

$$J_1(x) = \frac{e^{-\alpha b}}{x^2 + (\alpha b)^2} \left(\cos x + \alpha b \frac{\sin x}{x} \right), \quad (3.21)$$

для которой имеют место следующие пределы

$$\lim_{x \rightarrow 0} J_1(x) = \frac{e^{-\alpha b}}{(\alpha b)^2}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} J_1(x) = 0. \quad (3.22)$$

Первый из этих пределов стремится к бесконечности, если $\alpha = 0$.

Метод вычисления интегралов типа

$$\varphi_g^{ij\bar{II}} = - \int_V \varphi_{ij}^{\bar{II}}(|\vec{r}|) \cos K(g \vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (3.23)$$

подробно рассмотрен в §9 и поэтому в данном случае приведем лишь окончательный результат:

$$\varphi_g^{ij\bar{II}} = - 16 \pi \varepsilon_{ij} b_{ij}^3 J_2(\gamma_k b_{ij}), \quad (3.24)$$

где

$$J_2(x) = x^6 \int_x^\infty \frac{\sin t}{t^6} dt - x^3 \int_x^\infty \frac{\sin t}{t^3} dt,$$

которая после взятия соответствующих интегралов принимает вид

$$\begin{aligned} J_2(x) = & \frac{x^6}{7!} \operatorname{ci}(x) + \frac{x^3}{4!} \operatorname{si}(x) + \cos x \left(\frac{x^4}{7!} + \frac{1}{4!} \frac{34}{35} x^2 - \frac{5}{64} \right) + \\ & + \frac{\sin x}{x} \left(-\frac{x^6}{7!} + \frac{2!x^4}{7!} + \frac{1}{4!} \frac{31}{35} x^2 - \frac{3}{28} \right). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Выражение для $\operatorname{si}(x)$ дается формулой (2.18) и, кроме того, согласно /70; (8.230)/

$$\operatorname{ci}(x) = - \int_x^{\infty} \frac{\cos t}{t} dt, \quad \operatorname{ci}(+\infty) = 0.$$

Таким образом, общий вид коэффициентов Φ_g^{ij} определяется соотношением

$$\Phi_g^{ij} = -4\pi z^* i z^* j e^2 \delta_{ij}^2 J_1(\gamma_k \delta_{ij}) - 16\pi \epsilon_{ij} \delta_{ij}^3 J_2(\gamma_k \delta_{ij}). \quad (3.26)$$

Отметим некоторые элементарные свойства коэффициентов Φ_g^{ij} . Зависимость от индекса g дается с помощью (2.15), откуда имеет место (2.22). При $k = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 = 0$ получаем, что $\Phi_0^{ij} < +\infty$ при $x \neq 0$ и обращается в бесконечность в противном случае. Согласно (3.22) и (3.25) при $k \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow \infty$) коэффициенты Φ_g^{ij} обращаются в нуль. Нетрудно также убедиться в справедливости (2.23). Во всех перечисленных из §9 формулах следует наезивать индексы i и j , чтобы получить соответствующие формулы в рассматриваемом случае.

§20. Определение температуры фазового перехода для титаната бария

ТФП связывается с условием ветвления уравнения (3.11) (см. §10). Для этого необходимо, чтобы единица была собственным значением оператора Фредгольма с ядром $\mu_0 \Phi^*(|\vec{r} - \vec{r}'|)$. Соответствующая задача на собственные функции и собственные значения рассмотрена в Приложение VI. Показывается, что собственные значения находятся из уравнения (VI.4), а отвечающие им собственные функции даются соотношением (VI.9). С учетом свойств симметрии $\Phi_K^{ij} = \Phi_K^{ji}$ и равенств $\Phi_K^{33} = \Phi_K^{44} = \Phi_K^{55}$, $\Phi_K^{13} = \Phi_K^{14} = \Phi_K^{15}$, $\Phi_K^{23} = \Phi_K^{24} = \Phi_K^{25}$, уравнение (VI.4)

преобразуется к виду

$$\begin{aligned} & [(\varphi_k^{11} + \frac{1}{\mu_0} \tau_k)(\varphi_k^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau_k)(3\varphi_k^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau_k) - 3(\varphi_k^{23})^2(\varphi_k^{11} + \frac{1}{\mu_0} \tau_k) - \\ & - 3(\varphi_k^{13})^2(\varphi_k^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau_k) - (\varphi_k^{12})^2(3\varphi_k^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau_k) + 6\varphi_k^{12}\varphi_k^{13}\varphi_k^{23}] [\frac{1}{\mu_0} \tau_k]^2 = 0. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Первый сомножитель в (3.27) дает кубическое уравнение для отыскания трех собственных значений τ_k . Полное исследование такого уравнения можно провести согласно /65, стр.47/. Здесь, однако, воспользуемся приближением $\varphi_k^{I2} \approx 0$, отмеченным в §18. Тогда кубическое уравнение имеет следующие корни

$$\tau_{k,1} = -\mu_0 \varphi_k^{11}, \quad \tau_{k,2} = -\mu_0 \varphi_k^{22}, \quad \tau_{k,3} = -3\mu_0 \varphi_k^{33}. \quad (3.28-29)$$

Второй множитель в (3.27) определяет два нулевых корня

$$\tau_{k,4} = \tau_{k,5} = 0, \quad (3.30)$$

которые не являются собственными значениями. Поэтому при каждом фиксированном k собственными значениями являются числа $\tau_{k,i}$ ($i = 1, 2, 3$) и им отвечают собственные функции $h_{g,i}(\vec{r}) = 1_i h_g(\vec{r}), g^2 = k$, где символ 1_i обозначает матрицу-столбец пятого порядка, в i -ой строке которой находится единица, а в остальных - нули; функция $h_g(\vec{r})$ дается выражением (2.31). Сформулируем теперь условия ветвления для уравнения (3.II), а тем самым условия для определения ТФП. Здесь ситуация усложняется по сравнению с §10. Случай, когда одно из собственных значений $\tau_{k,i}$ ($i = 1, 2, 3$) равно единице, отвечает α_k -мерному ветвлению. Это означает, что одна из подрешеток перестраивается при сохранении остальных неизменными. Если какая-либо пара собственных значений равна единице, то ветвление отвечает перестройке только соответствующих двух подрешеток. Если

$$\tau_{k,1} = \tau_{k,2} = \tau_{k,3} = 1, \quad (3.31)$$

то имеем $3\alpha_k$ -мерное ветвление и полную перестройку всех подрешеток. Имея в виду, что при сегнетоэлектрическом ФП в титанате бария все подрешетки изменяются, ограничимся в дальнейшем третьим из перечисленных случаев. Конкретными расчетами можно выяснить темпе-

ратурную неустойчивость тех или иных подрешеток в указанном смысле. Однако, пока не станем на этом останавливаться и проследим черты теории безотносительно к указанным вычислениям.

§21. Трехмерное ветвление около пространственно однородного решения

При температуре Θ_0 , определяемой из условия (3.31) одновременно со значением k_0 , от решения (3.5) системы уравнений самосогласованного поля ответвляются решения, которые связываются с появлением новой фазы в окрестности температуры ветвления. Эти решения находятся из уравнения (3.11). Рассмотрим прежде всего случай, когда $g = (0, 0, 0)$. Тогда температура ветвления Θ_0 определяется из условия (3.31) с уже фиксированным значением k_0 . Так как согласно (3.31) единица в данном случае является трехкратным собственным значением, то следует рассмотреть трехмерное ветвление.

Ядро

$$E(\vec{r}, \vec{r}') = \mu_0 \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) - \sum_{j=1}^3 h_{0,j}(\vec{r}) h_{0,j}^+(\vec{r}') \quad (3.32)$$

по лемме Шмидта (см. §2) не имеет единицу собственным значением.

Подставляя (3.32) в (3.11) получим уравнение

$$v(\vec{r}) - \int_V E(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') d^3 r' = \sum_{j=1}^3 \xi_j h_{0,j}(\vec{r}) + \tau f(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \frac{\mu_0^{1-n} \tau^n}{m!} \int_V \varphi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad n = 0, 1, \quad (3.33)$$

где введен новый параметр

$$\xi_j = \int_V h_{0,j}^+(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \quad (3.34)$$

Согласно способу, изложенному в §12, резольвента Фредгольма ядра $E(\vec{r}, \vec{r}')$ получается следующей

$$R(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_g' \sum_{j=1}^3 \omega_{g,j} h_{g,j}(\vec{r}) h_{g,j}^+(\vec{r}'), \quad \omega_{g,j} = \left(\frac{1}{\tau_{g,j}} - 1 \right)^{-1}, \quad (3.35)$$

где штрих у знака суммы означает, что $g \neq (0, 0, 0)$. Принимая фор-

мально правую часть уравнения (3.33) за свободный член уравнения Фредгольма, запишем решение этого уравнения:

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^3 \xi_j h_{0,j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{m+n \geq 2} \tau^n \int_V g_{mn}(\vec{r}, \vec{r}') v^m(\vec{r}') d^3 r', \quad n=0,1, \quad (3.36)$$

где использованы обозначения (I.57), в которых $\Gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ следует заменить на $R(\vec{r}, \vec{r}')$ и $\Phi_2(\vec{r}-\vec{r}')$ на $\Phi(\vec{r}-\vec{r}')$. Формальное решение (3.36) представляет собой интегральное уравнение Ляпунова-Шмидта. При достаточно малых фиксированных $|\xi_j|$ и $|\tau|$ оно имеет единственное непрерывное решение (см. §7), представимое в виде равномерно сходящегося ряда

$$v(\vec{r}) = \sum_{j=1}^3 \xi_j h_{0,j}(\vec{r}) + \tau g(\vec{r}) + \sum_{n_1+n_2+n_3+k \geq 2} a_{n_1 n_2 n_3 k}(\vec{r}) \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \tau^k. \quad (3.37)$$

Для определения всевозможных значений ξ_j , входящих в (3.37), подставим (3.32) в (3.36). Учитывая ортонормированность собственных функций и вводя коэффициенты

$$L_{n_1 n_2 n_3 k}^{(j)} = \int_V h_{0,j}^+(\vec{r}) a_{n_1 n_2 n_3 k}(\vec{r}) d^3 r, \quad L_{0001}^{(j)} = \int_V h_{0,j}^+(\vec{r}) g(\vec{r}) d^3 r, \quad (3.38)$$

получим систему уравнений

$$\sum_{n_1+n_2+n_3 \geq 2} L_{n_1 n_2 n_3 0}^{(j)} \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} + \sum_{n_1+n_2+n_3 \geq 0} \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \sum_{k=1} L_{n_1 n_2 n_3 k}^{(j)} \tau^k = 0, \quad (3.39)$$

(j = 1, 2, 3)

являющуюся уравнением разветвления Ляпунова-Шмидта. Введем р-степенные векторы ξ^p с компонентами

$$\xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \xi_3^{n_3} \tau^k, \quad n_1 + n_2 + n_3 + k = p$$

и отвечающие им матрицы α_p . Используем, наконец, для собственных функций и $g(\vec{r})$ обозначения типа (I.67)

$$\alpha_{1000}(\vec{r}) = h_{0,1}(\vec{r}), \quad \alpha_{0100}(\vec{r}) = h_{0,2}(\vec{r}), \quad \alpha_{0010}(\vec{r}) = h_{0,3}(\vec{r}), \quad \alpha_{0001}(\vec{r}) = g(\vec{r}). \quad (3.40)$$

Тогда из рекуррентной системы (I.69) для нашего случая можно получить выражения для десяти элементов матрицы α_2 :

$$\begin{aligned} \alpha_{2000}(\vec{r}) &= \int_V g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000}^2(\vec{r}') d^3 r', \quad \alpha_{1100}(\vec{r}) = 0, \\ \alpha_{1001}(\vec{r}) &= \int [g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000}(\vec{r}') + 2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{1000}(\vec{r}') \alpha_{0001}(\vec{r}')] d^3 r', \quad (3.41) \\ \alpha_{0002}(\vec{r}) &= \int [g_{11}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0001}(\vec{r}') + g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{0001}^2(\vec{r}')] d^3 r', \end{aligned}$$

причем оставшиеся шесть коэффициентов имеют такую же структуру как и приведенные, и для их получения следует учитывать соответствие между порядком и величиной отличных от нуля индексов в левой части и способом вхождения функций (3.40) под знаком интеграла в правой части. Отметим, что последний индекс выделяется по сравнению с остальными. При вычислениях по формулам (3.41) необходимо использовать следующее правило:

$$I_j I_k = 0, \quad j \neq k. \quad (3.42)$$

Элементы матриц $\alpha_3, \alpha_4 \dots$ нам не потребуются и мы не станем их определять. Для вычислений по формулам (3.41) следует отметить следующие соотношения

$$\begin{aligned} g(\vec{r}) = f(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^5 f_i I_i, \quad f_i = -\mu_0 \sum_{j=1}^5 \varphi_0^{ij}, \\ g(\vec{r}, \vec{r}') &= -\varphi(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \sum_g \sum_{j=1}^5 \omega_{g,j} h_{g,j}(\vec{r}) h_{g,j}^+(\vec{r}') \varphi_g, \end{aligned} \quad (3.43)$$

и в результате получается, что

$$\begin{aligned} \alpha_{2000} &= \frac{1}{2V} I_1, \quad \alpha_{1100} = \alpha_{1010} = 0, \quad \alpha_{1001} = \frac{1}{\mu_0 V} (1 + \mu_0 f_1) I_1, \\ \alpha_{0200} &= \frac{1}{2V} I_2, \quad \alpha_{0110} = 0, \quad \alpha_{0101} = \frac{1}{\mu_0 V} (1 + \mu_0 f_2) I_2, \\ \alpha_{0020} &= \frac{1}{2V} I_3, \quad \alpha_{0011} = \frac{1}{\mu_0 V} (1 + \mu_0 f_3) I_3, \quad \alpha_{0002} = \frac{1}{\mu_0} (f + f^2). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Таким образом, первые коэффициенты для функции $v(\vec{r})$ в (3.17) нам известны. Теперь необходимо отыскать всевозможные ξ_j из системы (3.39). Найдем несколько первых матриц $L_{jrs} \neq 0$, используя определение (3.38) для коэффициентов уравнения разветвления. Из (3.44) следует, что

$$L_{0001}^{(j)} = \sqrt{V} f_j, \quad L_{n_1 n_2 n_3 k}^{(j)} = \sqrt{V} I_j^+ \alpha_{n_1 n_2 n_3 k}, \quad (3.45)$$

откуда $L_{20} \neq 0$ и $L_{01} \neq 0$. Поэтому диаграмма Ньютона в данном случае представляет собой отрезок прямой, соединяющей точки (0,1) и (2,0) с угловым коэффициентом $-\omega = -1/2$, т.е. решение уравнения разветвления с точностью до членов более высокого порядка имеет вид (2.74). Подставляя (2.74) в определяющее уравнение, получим систему

$$L_{20} \xi^{12} + L_{01} = 0 \quad (3.46)$$

для отыскания постоянных коэффициентов ξ^i . Она записывается в развернутом виде следующим образом

$$\frac{1}{2\sqrt{V}} \xi_i^{12} + \sqrt{V} f_i = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.47)$$

откуда получаем

$$\xi_i^i = \pm \sqrt{2V f_i}. \quad (3.48)$$

Последующие слагаемые в (2.74) вычисляются известным образом /52/, но мы на этом останавливаться не станем, т.к. для анализа явлений вблизи точки ветвления достаточно ограничиться (2.74). Используя приближение (2.50) для $|\delta| \ll 1$ ответвляющиеся решения в покомпонентной форме можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_{01} \exp(\pm \sqrt{2f_1} \tau^{1/2}), \\ \rho_2 &= \rho_{02} \exp(\pm \sqrt{2f_2} \tau^{1/2}), \\ \rho_3 &= \rho_{03} \exp(\pm \sqrt{2f_3} \tau^{1/2}), \\ \rho_{0i} &= \frac{1}{v_{0i}} \end{aligned} \quad (3.49)$$

При $f_i \geq 0$ необходимо, чтобы $\delta \leq 0$, т.е. $T \leq T_0$. Решения (3.49) характеризуют критический переход в окрестности температуры ветвления T_0 . Их анализ осуществляется таким же образом как это сделано в §13 с учетом отличий для сложных решеток согласно §17.

§22. 18-мерное ветвление около пространственно однородного решения

Рассмотрим теперь случай, когда $k_0 = 1$ и температура ветвления согласно (3.31) находится из условия

$$\tau_{1,1} = \tau_{1,2} = \tau_{1,3} = 1. \quad (3.50)$$

Это означает, что для g возможны лишь случаи $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(-1, 0, 0)$, $(0, -1, 0)$, $(0, 0, -1)$, т.е. $\alpha_1 = 6$, и согласно сказанному в §20 имеем ветвление размерности $3\alpha_1 = 18$. От решения

ρ_0 системы уравнений ПСИ ответвляются решения

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 e^{v(\vec{r})}, \quad (3.51)$$

где $v(\vec{r})$ дается выражением (I.68). Элементы матрицы α_1 есть собственные функции и $g(\vec{r})$. Поскольку эти коэффициенты имеют двенадцать индексов, то для упрощения записи разобьем их на три части и будем записывать первые шесть индексов в верхней строке, вторую шестерку - в средней строке, а оставшиеся семь индексов - в нижней строке. Если в строке содержатся только нули, то будем оставлять первый нуль с многоточием. Отсюда элементы матрицы α_1 записываются следующим образом

$$\begin{aligned} \alpha_{\begin{matrix} 100000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1_1, & \alpha_{\begin{matrix} 010000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1_2, & \alpha_{\begin{matrix} 001000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1_3, \\ \alpha_{\begin{matrix} 010000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{010}(\vec{r}) 1_1, & \alpha_{\begin{matrix} 001000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{010}(\vec{r}) 1_2, & \alpha_{\begin{matrix} 000100 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{010}(\vec{r}) 1_3, \\ \alpha_{\begin{matrix} 001000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{001}(\vec{r}) 1_1, & \alpha_{\begin{matrix} 000100 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{001}(\vec{r}) 1_2, & \alpha_{\begin{matrix} 000010 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{001}(\vec{r}) 1_3, \\ \alpha_{\begin{matrix} 000100 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1_1, & \alpha_{\begin{matrix} 000010 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1_2, & \alpha_{\begin{matrix} 000001 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{100}(\vec{r}) 1_3, \\ \alpha_{\begin{matrix} 000010 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{010}(\vec{r}) 1_1, & \alpha_{\begin{matrix} 000001 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{010}(\vec{r}) 1_2, & \alpha_{\begin{matrix} 000000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{010}(\vec{r}) 1_3, \\ \alpha_{\begin{matrix} 000001 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{001}(\vec{r}) 1_1, & \alpha_{\begin{matrix} 000000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{001}(\vec{r}) 1_2, & \alpha_{\begin{matrix} 000000 \\ 0 \dots \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= h_{001}(\vec{r}) 1_3, \\ & & \alpha_{\begin{matrix} 0 \dots \\ 000000 \end{matrix}}^{\begin{matrix} 0 \dots \\ 0 \dots \end{matrix}}(\vec{r}) &= g(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.52)$$

Параметры ξ_j ($j = 1, 2, \dots, 18$) находятся из уравнения разветвления (I.72), анализом которого займемся ниже. Для вычисления коэффициентов уравнения разветвления и элементов матриц α_p потребуются функции типа (I.57), для которых получаем:

$$\begin{aligned} q(\vec{r}, \vec{r}') &= -\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \sum_q \sum_{j=1}^3 \omega_{q,j} h_{q,j}(\vec{r}) h_{q,j}^*(\vec{r}') \Phi_q, \\ q(\vec{r}) &= f + \sum_{j=1}^3 \omega_{0,j} f_j 1_j = g, \end{aligned} \quad (3.53)$$

где штрих у знака суммы означает, что $q^2 \neq I$, а выражение для f дается в (3.43). Мы надеемся, что недоразумений из-за символа q не возникнет, поскольку всюду, где он находится в положении ин-

декса, он означает индекс, и всюду, где он является множителем, он обозначает вторую функцию в (3.53).

Займемся теперь вычислениями элементов матриц α_2 , α_3 , а затем и коэффициентов уравнения разветвления. Матрица α_2 содержит 190 элементов, которые находятся из уравнения (1.70), как и в (2.63) типичные коэффициенты имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{\substack{200000 \\ 0..}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}) &= \int_V g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{\substack{200000 \\ 0..}}^{\substack{100000 \\ 0..}}(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ \alpha_{\substack{100000 \\ 0..}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}) &= 2 \int_V g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{\substack{100000 \\ 0..}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}') \alpha_{\substack{010000 \\ 0..}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}') d^3 \vec{r}', \\ \alpha_{\substack{100000 \\ 0000001}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}) &= \int_V [2g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{\substack{100000 \\ 0..}}^{\substack{0.. \\ 0000001}}(\vec{r}') \alpha_{\substack{0.. \\ 0000001}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}') + g_{41}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{\substack{100000 \\ 0..}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}')] d^3 \vec{r}', \\ \alpha_{\substack{100000 \\ 0..}}^{\substack{010000 \\ 0..}}(\vec{r}) &= 0, \\ \alpha_{\substack{0.. \\ 0000002}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}) &= \int_V [g_{20}(\vec{r}, \vec{r}') \alpha_{\substack{0.. \\ 0000001}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}') + g_{41}(\vec{r}, \vec{r}')] \alpha_{\substack{0.. \\ 0000001}}^{\substack{0.. \\ 0..}}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \end{aligned} \tag{3.54}$$

Здесь функции $g_{20}(\vec{r}, \vec{r}')$ и $g_{41}(\vec{r}, \vec{r}')$ даются выражениями (1.57) и (3.53). Остальные коэффициенты строятся по аналогии с приведенными в (3.54).

Матрица α_3 согласно (1.66) содержит $19^{(3)} = 1330$ элементов, которые определяются из уравнения (1.71) и имеют с учетом количества индексов вид (2.64), причем остальные коэффициенты строятся по аналогии. Отметим, что коэффициенты, содержащие отличные от нуля индексы в разных строках, тождественно равняются нулю из-за правила (3.42). Для дальнейшего матрицы α_p , $p \geq 4$ не потребуются и мы не станем их определять.

Для вычислений будет полезно соотношение

$$\int_V g(\vec{r}, \vec{r}') d^3 \vec{r}' = \frac{1}{\mu_0} \pi_0, \tag{3.55}$$

где по определению

$$\pi_k = -\mu_0 \left(E - \sum_{j=1}^3 \omega_{k,j} 1_j 1_j^+ \right) \phi_k \tag{3.56}$$

и E - единичная матрица пятого порядка. Теперь для коэффициентов

(3.54) получается, что

$$\begin{aligned}
 \alpha_{0..}^{200000}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \pi_4 \alpha_{0..}^{2100000}(\vec{r}), \\
 \alpha_{0..}^{110000}(\vec{r}) &= \pi_2 \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) \alpha_{0..}^{010000}(\vec{r}), \\
 \alpha_{0..}^{100100}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \pi_0 1_1^2, \\
 \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0} \pi_1 [\alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) + \mu_0 g \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r})], \\
 \alpha_{0..}^{100000}(\vec{r}) &= 0, \quad \alpha_{0..}^{0..}(\vec{r}) = \frac{1}{M_0^2} \pi_0 [M_0 g + \frac{1}{2} (M_0 g)^2].
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

Других возможностей здесь не предвидится, т.к. собственные функции, отвечающие разным подрешеткам, ортогональны. Здесь следует учитывать, что для каждой подрешетки имеются пары комплексно сопряженных собственных функций (см. (3.52)), из-за чего согласно (3.57) коэффициенты типов $\alpha_{0..}^{110000}(\vec{r})$ и $\alpha_{0..}^{100100}(\vec{r})$ имеют различную структуру.

Элементы матрицы α_3 имеют структуру коэффициентов (2.67) с той лишь разницей, что коэффициенты в правых частях сами являются матрицами. Выпишем несколько типичных коэффициентов с $n_1 + \dots + n_9 + k = 3$, которые дают отличные от нуля коэффициенты уравнения разветвления и потребуются в дальнейшем:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{0..}^{300000}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \pi_9 1_1 (\pi_4 1_1 + \frac{1}{3} 1_1) 1_1 h_{100}^3(\vec{r}), \\
 \alpha_{0..}^{210000}(\vec{r}) &= \pi_5 1_1 (\pi_2 1_1 + \frac{1}{2} \pi_4 1_1 + \frac{1}{2} 1_1) 1_1 h_{100}^2(\vec{r}) h_{010}(\vec{r}), \\
 \alpha_{0..}^{200100}(\vec{r}) &= \pi_1 1_1 [\pi_0 1_1 + \frac{1}{2} (\pi_4 1_1 + 1_1)] 1_1 \frac{1}{V} h_{100}(\vec{r}), \\
 \alpha_{0..}^{111000}(\vec{r}) &= \pi_3 (1_1 + 3 \pi_2 1_1) 1_1^2 h_{100}(\vec{r}), h_{010}(\vec{r}) h_{001}(\vec{r}), \\
 \alpha_{0..}^{110100}(\vec{r}) &= \pi_1 1_1 (\pi_0 1_1 + 2 \pi_2 1_1 + 1_1) 1_1 \frac{1}{V} h_{010}(\vec{r}), \\
 \alpha_{0..}^{110000}(\vec{r}) &= 0, \\
 \alpha_{0..}^{0..}(\vec{r}) &= \frac{1}{M_0^3} \pi_0 \{ M_0 g [M_0 g + \frac{1}{2} (M_0 g)^2] + \pi_0 [M_0 g + \frac{1}{2} (M_0 g)^2] + \frac{1}{2} M_0 g [M_0 g + \frac{1}{3} (M_0 g)^2] \}.
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

Теперь договоримся об индексации коэффициентов уравнения разветвления; по определению

$$\int h_{g,j}^+(\vec{r}) a_{n_1, \dots, n_{18}, k}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = L_{n_1, \dots, n_{18}, k}^{(g,j)}, \quad (3.59)$$

где при каждом $j = 1, 2, 3$ индекс g пробегает значения $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(-1, 0, 0)$, $(0, -1, 0)$, $(0, 0, -1)$, и поэтому матрицы L_{ps} уравнения разветвления (1.72) имеют восемнадцать строк, пронумерованных указанным способом, и $18^{(P)}$ столбцов. Согласно (3.52), (3.57)-(3.59) имеем, что L_{01}, L_{02}, L_{03} тождественно равны нулю.

Элементами j -ой строки матрицы L_{11} являются следующие восемнадцать коэффициентов

$$L_{11}^{(g,j)} = \begin{matrix} 100000 & 010000 & 000000 & 000000 & 000000 \\ 000001 & 000001 & 100001 & 010001 & 000011 \end{matrix}, \dots$$

Для них из (3.57) и (3.59) следует, что

$$L_{11}^{(g,j)} = \frac{1}{\mu_0} A_{1j} \delta_{g,100}, \dots, L_{11}^{(g,j)} = \frac{1}{\mu_0} A_{1j} \delta_{g,001}, \quad (3.60)$$

где использовано следующее обозначение:

$$A_{kj} = 4_j^+ \pi_1 (1_k + \mu_0 g 1_k), \quad (3.61)$$

откуда матрица $L_{11} \neq 0$.

Рассмотрим теперь матрицу L_{20} . В j -ой строке её согласно (1.66) содержится $18^{(2)} = 171$ элемент ($n_1 + \dots + n_{18} = 2, k = 0$). Для их вычисления следует воспользоваться формулами (3.58) и (3.59), откуда сразу же получается, что $L_{20} \equiv 0$.

Вычислим теперь элементы матрицы L_{30} . В j -ой строке её согласно (1.66) содержится $18^{(3)} = 1140$ элементов ($n_1 + \dots + n_{18} = 3, k = 0$):

$$L_{30}^{(g,j)} = \begin{matrix} 300000 & 210000 & 201000 & 0000300 & 0000210 & 0000030 \\ 000000 & 000000 & 000000 & 000000 & 000000 & 000000 \end{matrix}$$

Для их вычисления используем (3.58) и (3.59). Оказывается, что $L_{30} \neq 0$ и отличны от нуля коэффициенты типа

$$\begin{aligned}
 L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{200100} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,100}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{110100} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,010}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{110010} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,100}, \\
 L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{101100} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,001}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{101001} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,100}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{100200} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,100}, \\
 L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{100110} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,010}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{100101} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,001}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{020010} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,010}, \\
 L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{011010} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,001}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{011001} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,010}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{010110} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,100}, \\
 L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{010020} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,010}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{010011} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,001}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{002001} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,001}, \\
 L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{001101} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,100}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{001011} &= C_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,010}, & L_{\begin{smallmatrix} (q,j) \\ \delta \dots \end{smallmatrix}}^{001002} &= B_{1j} \frac{1}{V} \delta_{q,001}.
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

где также использованы обозначения

$$\begin{aligned}
 B_{kj} &= 1_j^+ \pi_1 1_k \left[\pi_0 1_k + \frac{1}{2} (\pi_4 1_k + 1_k) \right] 1_k, \\
 C_{kj} &= 1_j^+ \pi_1 1_k (\pi_0 1_k + 2 \pi_2 1_k + 1_k) 1_k.
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

Если теперь B_{1j} и C_{1j} заменить на B_{2j} и C_{2j} и поменять местами первую и вторую строки индексов, то получим вторую группу отличных от нуля коэффициентов уравнения разветвления, для которых $\pi_1 + \dots + \pi_6 = 3, k = 0$. Третья группа получается таким же образом при замене B_{1j} и C_{1j} на B_{3j} и C_{3j} , и замене первых шести индексов третьей строки на шестерку индексов первой строки в (3.62). В результате окажется 162 отличных от нуля коэффициентов.

Таким образом, уравнение разветвления в нашем случае имеет вид (2.73), малые решения даются формулой (2.74), где $\omega = 1/2$. Из определяющего уравнения получим систему (2.75), коэффициенты которой заданы в (3.60) и (3.62), для отыскания постоянных ξ'_1, \dots, ξ'_{18} , являющихся элементами матрицы-столбца ξ' . Эта алгебраическая система восемнадцати уравнений сходна с системой (2.76). Ввиду громоздкости её не станем выписывать тем более, что она полностью описывается формулами (2.75), (3.60), (3.62).

Складывая в этой системе n -ое, $(n+6)$ -ое, $(n+12)$ -ое уравнение, где n пробегает значения $1, 2, \dots, 6$, получим систему шести уравнений. Возьмём теперь первое и четвертое уравнения новой си-

стемы, сложим одно с другим и вычтем одно из другого, в результате получим

$$\begin{aligned}
 & (\xi'_1 \pm \xi'_4) [(B_{11} + B_{12} + B_{13}) \frac{1}{V} \xi'_1 \xi'_4 + (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \frac{1}{V} \xi'_2 \xi'_5 + (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \frac{1}{V} \xi'_3 \xi'_6 + \frac{1}{M_0} (A_{11} + A_{12} + A_{13})] + \\
 & + (\xi'_7 \pm \xi'_{10}) [(B_{21} + B_{22} + B_{23}) \frac{1}{V} \xi'_7 \xi'_{10} + (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \frac{1}{V} \xi'_8 \xi'_{11} + (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \frac{1}{V} \xi'_9 \xi'_{12} + \frac{1}{M_0} (A_{21} + A_{22} + A_{23})] + \\
 & + (\xi'_{13} \pm \xi'_{16}) [(B_{31} + B_{32} + B_{33}) \frac{1}{V} \xi'_{13} \xi'_{16} + (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \frac{1}{V} \xi'_{14} \xi'_{17} + (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \frac{1}{V} \xi'_{15} \xi'_{18} + \frac{1}{M_0} (A_{31} + A_{32} + A_{33})] = 0
 \end{aligned}$$

Это равенство выполняется, во-первых, когда $\xi'_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, 18$ (тривиальный случай), во-вторых, когда

$$\xi'_1 = \pm \xi'_4, \quad \xi'_7 = \pm \xi'_{10}, \quad \xi'_{13} = \pm \xi'_{16}, \quad (3.64a)$$

и, в-третьих, когда

$$\begin{aligned}
 & (B_{11} + B_{12} + B_{13}) \xi'_4 \xi'_1 + (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \xi'_2 \xi'_5 + (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \xi'_3 \xi'_6 + (A_{11} + A_{12} + A_{13}) \frac{V}{M_0} = 0. \\
 & (B_{21} + B_{22} + B_{23}) \xi'_7 \xi'_{10} + (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \xi'_8 \xi'_{11} + (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \xi'_9 \xi'_{12} + (A_{21} + A_{22} + A_{23}) \frac{V}{M_0} = 0. \\
 & (B_{31} + B_{32} + B_{33}) \xi'_{13} \xi'_{16} + (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \xi'_{14} \xi'_{17} + (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \xi'_{15} \xi'_{18} + (A_{31} + A_{32} + A_{33}) \frac{V}{M_0} = 0.
 \end{aligned}$$

Складывая и вычитая соответственно второе и пятое уравнения, получим помимо тривиального случая, что либо

$$\xi'_2 = \pm \xi'_5, \quad \xi'_8 = \pm \xi'_{11}, \quad \xi'_{14} = \pm \xi'_{17}, \quad (3.64б)$$

либо

$$\begin{aligned}
 & (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \xi'_1 \xi'_4 + (B_{11} + B_{12} + B_{13}) \xi'_2 \xi'_5 + (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \xi'_3 \xi'_6 + (A_{11} + A_{12} + A_{13}) \frac{V}{M_0} = 0 \\
 & (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \xi'_7 \xi'_{10} + (B_{21} + B_{22} + B_{23}) \xi'_8 \xi'_{11} + (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \xi'_9 \xi'_{12} + (A_{21} + A_{22} + A_{23}) \frac{V}{M_0} = 0 \\
 & (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \xi'_{13} \xi'_{16} + (B_{31} + B_{32} + B_{33}) \xi'_{14} \xi'_{17} + (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \xi'_{15} \xi'_{18} + (A_{31} + A_{32} + A_{33}) \frac{V}{M_0} = 0,
 \end{aligned}$$

либо и то и другое одновременно. Складывая и вычитая третье и шестое уравнения, получим соответственно

$$\xi'_3 = \pm \xi'_6, \quad \xi'_9 = \pm \xi'_{12}, \quad \xi'_{15} = \pm \xi'_{18}, \quad (3.64в)$$

$$\begin{aligned}
 & (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \xi'_4 \xi'_1 + (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \xi'_2 \xi'_5 + (B_{11} + B_{12} + B_{13}) \xi'_3 \xi'_6 + (A_{11} + A_{12} + A_{13}) \frac{V}{M_0} = 0 \\
 & (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \xi'_7 \xi'_{10} + (C_{21} + C_{22} + C_{23}) \xi'_8 \xi'_{11} + (B_{21} + B_{22} + B_{23}) \xi'_9 \xi'_{12} + (A_{21} + A_{22} + A_{23}) \frac{V}{M_0} = 0 \\
 & (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \xi'_{13} \xi'_{16} + (C_{31} + C_{32} + C_{33}) \xi'_{14} \xi'_{17} + (B_{31} + B_{32} + B_{33}) \xi'_{15} \xi'_{18} + (A_{31} + A_{32} + A_{33}) \frac{V}{M_0} = 0.
 \end{aligned}$$

Из-за требования вещественности функции $v(\vec{r})$ необходимо рассматривать полученные равенства и уравнения совместно. Поскольку разным знакам в соотношениях (3.64) отвечают физически эквивалентные случаи, то ограничимся вариантом с положительными знаками. Рассматривая совместно (3.64а) и первые уравнения трех последних групп уравнений, можно получить, что

$$\xi_1^{12} = \xi_2^{12} = \xi_3^{12} = -\frac{V}{\mu_0} \Delta_1 \quad (3.65а)$$

Аналогично для вторых и третьих уравнений совместно с (3.64б),

(3.64в) получим соответственно

$$\xi_7^{12} = \xi_8^{12} = \xi_9^{12} = -\frac{V}{\mu_0} \Delta_2, \quad (3.65б)$$

$$\xi_{13}^{12} = \xi_{14}^{12} = \xi_{15}^{12} = -\frac{V}{\mu_0} \Delta_3, \quad (3.65в)$$

где

$$\Delta_j = \frac{A_{j1} + A_{j2} + A_{j3}}{B_{j1} + B_{j2} + B_{j3} + 2(C_{j1} + C_{j2} + C_{j3})} \quad (3.66)$$

Таким образом, найдены все величины, чтобы в явном виде записать решение (3.5I), (I.68). Проанализируем поэтому полученные решения при $|\delta| \ll 1$. Для тривиального решения системы (2.75) с учетом приближения (2.50) пишем

$$\rho = \rho_0 \exp[-(\mu_0 q) \delta], \quad (3.67)$$

или в покомпонентной форме

$$\rho_1 = \rho_0 \exp(-\mu_0 q_1 \delta), \quad \rho_2 = \rho_0 \exp(-\mu_0 q_2 \delta), \quad \rho_3 = \rho_0 \exp(-\mu_0 q_3 \delta), \quad (3.68)$$

где $q_i = (1 + \omega_{oi}) f_i$ ($i = 1, 2, 3$). Нетривиальное решение системы (2.75) дает следующую функцию распределения

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) = & \rho_0 \exp \left[2\delta^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \sum_{j=1}^3 \Delta_j^{1/2} 1_j - \mu_0 q \delta + \right. \\ & \left. + \delta \left(\cos \frac{4\pi x}{a} + \cos \frac{4\pi y}{a} + \cos \frac{4\pi z}{a} \right) \sum_{j=1}^3 \Delta_j \pi_4 1_j^2 + \right. \\ & \left. + 4\delta \left(\cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi z}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \sum_{j=1}^3 \Delta_j \pi_2 1_j^2 + 6\delta \sum_{j=1}^3 \Delta_j \pi_0 1_j^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.69)$$

После вычислений получаем, что

$$\pi_{\kappa} I_j^2 = -\mu_0 \Phi_{\kappa}^{jj} (1 - \omega_{j\kappa}) I_j \quad (j = 1, 2, 3, \kappa = 0, 2, 4). \quad (3.70)$$

Решение (3.69) при $|\delta| \ll 1$ в покомпонентной форме выглядит следующим образом

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_0 \exp \left[2\delta^{1/2} \Delta_j^{1/2} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right], \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.71)$$

В зависимости от знаков Δ_j ($j = 1, 2, 3$) в (3.69) решения (3.71) пригодны выше или ниже температуры ветвления T_0 .

Для функций (3.68) и (3.71) можно вычислить энтропию единицы объема рассматриваемой системы:

$$\begin{aligned} \Delta_I &= -k(\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 + 3\rho_3 \ln \rho_3), \\ \Delta_{II} &= \Delta_{II,1} + \Delta_{II,2} + 3\Delta_{II,3}, \\ \Delta_{II,j} &= -k\rho_0 \left[\ln \rho_0 I_0^2(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) + 6\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2} I_0^2(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) \right], \end{aligned} \quad (3.72)$$

где $I_0(x)$, $I_1(x)$ - функции Бесселя мнимого аргумента (см. §14).

Отсюда можно получить выражения для теплоемкостей:

$$\begin{aligned} C_p^{\Sigma} &= C_{p,1}^{\Sigma} + C_{p,2}^{\Sigma} + 3C_{p,3}^{\Sigma}, \quad \Sigma = I, II, \\ C_{p,j}^I(T) &= \frac{\rho_0 \theta}{T_0} \mu_0 g_j (1 + \ln \rho_0 - \mu_0 g_j \delta) e^{-\mu_0 g_j \delta}, \\ C_{p,j}^{II}(T) &= -\frac{3\rho_0 \theta \Delta_j}{T_0} \left[2I_0^2(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) + \frac{\ln \rho_0}{\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}} I_0(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) I_1(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) + 4I_1^2(2\Delta_j^{1/2} \delta^{1/2}) \right]. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Тогда при $T \rightarrow T_0$ имеем, что теплоемкости ведут себя следующим образом

$$C_{p,j}^I(T) \approx k\rho_0 \mu_0 g_j (1 + \ln \rho_0 - \mu_0 g_j \delta), \quad C_{p,j}^{II}(T) \approx -3k\rho_0 \Delta_j (2 + \ln \rho_0 + 4\mu_0 g_j \delta) \quad (3.74)$$

т.е. они меняются линейно по температуре. Очевидно при температуре ветвления T_0 :

$$C_{p,j}^I(T_0) = k\rho_0 \mu_0 g_j (1 + \ln \rho_0), \quad C_{p,j}^{II}(T_0) = -3k\rho_0 \Delta_j (2 + \ln \rho_0), \quad (3.75)$$

откуда скачок теплоемкости отличен от нуля.

§23. Теория твердых растворов на основе перовскитов

Сегнетоэлектрики с общей химической формулой ABO_3 в параэлектрической фазе принадлежат к структуре перовскита и имеют идеальную кубическую ячейку, содержащую одну формульную единицу /40/. Типичным представителем этого семейства является титанат бария, на примере которого можно проследить общие закономерности, характерные для названного типа вещества. Поэтому рассмотрим основные экспериментальные и теоретические результаты для твердых растворов на основе титаната бария.

При замещении ионов бария в твердых растворах ионами стронция температура сегнетоэлектрического ФП линейно понижается и увеличиваются пиковые значения диэлектрической проницаемости /117/. При замещении большого количества ионов титана ионами циркония, олова или гафния ТФП понижается ниже комнатной температуры. В результате же слабого замещения повышается температура тетрагонально-ромбического ФП и ромбическая фаза становится устойчивой при комнатной температуре. Это ведет к увеличению поляризации при комнатной температуре и снижению диэлектрической проницаемости вещества.

Значительные добавки изовалентных ионов подходящего радиуса постепенно изменяют свойства твердого раствора титаната бария. Однако введение ограниченного количества неизовалентных ионов подходящих размеров приводит к существенному изменению характера электрических свойств. Так небольшие добавки ионов редкоземельных элементов необычным образом меняют объемное электросопротивление керамики титаната бария. Соответствующие добавки позволяют получить на основе титаната бария интересный полупроводниковый материал.

Таким образом, свойства твердых растворов можно широко варьировать, в результате чего открываются большие возможности для их практического использования.

Из сказанного вытекает важность теоретического изучения указанного круга вопросов. Поэтому рассмотрим смещение ТФН в твердых растворах в рамках развиваемой теории.

Пусть замещаются ионы бария некоторыми ионами одного сорта. Пусть $n_6 = N_6 / N$ - концентрация ионов примеси. Тогда твердый раствор в ПСП описывается шестью одночастичными функциями распределения F_i ($i = 1, 2, \dots, 6$), являющимися решениями системы уравнений (см. §16):

$$\ln \lambda F_i(\vec{r}) + \frac{1}{\theta v} \int_V \sum_{j=1}^6 n_j \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) F_j(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = 0, \quad (3.76)$$

$i = 1, 2, \dots, 6.$

Поскольку происходит замещение ионов бария примесью, то их концентрации изменяются зависимым образом, и поэтому согласно (3.1) имеем $n_1 + n_6 = 1/5$. Далее будем использовать обозначение $n_6 = x$, $n_1 = 1/5 - x$. С помощью преобразований (3.3) система (3.76) принимает вид

$$u_i(\vec{r}) + \frac{1}{5\theta v \lambda} \int_V \sum_{j=1}^6 (5n_j) \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_i(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (3.77)$$

Пусть при температуре θ_0 известна совокупность функций

$$p_{0i} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{1}{5} - x \right), \quad p_{0i} = \frac{1}{v_{0i}} = \frac{1}{5} \frac{1}{v_0} \quad (i = 2, \dots, 5), \quad p_{06} = \frac{1}{v_0} x, \quad (3.78)$$

являющаяся решением системы (3.77), т.е.

$$u_{0i}(\vec{r}) + \frac{1}{5\theta_0 v_0 \lambda} \int_V \sum_{j=1}^6 (5n_j) \Phi_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|) e^{u_{0i}(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' = 0. \quad (3.79)$$

Новые решения системы (3.77) будем искать в виде (3.7). Тогда с учетом (3.79) после соответствующих преобразований (см. §16) система (3.77) приобретает вид (3.11), где $v(\vec{r})$ и $f(\vec{r})$ - матрицы-столбцы шестого порядка, а $\Phi'(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ - квадратная матрица шестого порядка с элементами $5n_j \Phi'_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ ($i, j = 1, 2, \dots, 6$).

Поскольку ФН связывается с ветвлением уравнения (3.11) относительно решения (3.78), то необходимо, чтобы единица была собственным значением оператора Фредгольма в (3.11). Собственные зна-

чения такого оператора являются решениями уравнений (У1.4), которые в развернутом виде для нашего случая записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \left(\varphi_K^{11} + \frac{1}{1-5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(\varphi_K^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(3\varphi_K^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(\varphi_K^{66} + \frac{1}{5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) - \right. \\
 & - 3(\varphi_K^{36})^2 \left(\varphi_K^{11} + \frac{1}{1-5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(\varphi_K^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) - (\varphi_K^{26})^2 \left(\varphi_K^{11} + \frac{1}{1-5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(3\varphi_K^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) - \\
 & - 3(\varphi_K^{23})^2 \left(\varphi_K^{11} + \frac{1}{1-5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(\varphi_K^{66} + \frac{1}{5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) - (\varphi_K^{16})^2 \left(\varphi_K^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(3\varphi_K^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) - \\
 & - 3(\varphi_K^{13})^2 \left(\varphi_K^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(\varphi_K^{66} + \frac{1}{5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) - (\varphi_K^{12})^2 \left(3\varphi_K^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) \left(\varphi_K^{66} + \frac{1}{5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) + \quad (3.80) \\
 & + 6\varphi_K^{23}\varphi_K^{25}\varphi_K^{36} \left(\varphi_K^{11} + \frac{1}{1-5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) + 6\varphi_K^{13}\varphi_K^{16}\varphi_K^{36} \left(\varphi_K^{22} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) + \\
 & + 2\varphi_K^{12}\varphi_K^{16}\varphi_K^{36} \left(3\varphi_K^{33} + \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) + 6\varphi_K^{12}\varphi_K^{13}\varphi_K^{23} \left(\varphi_K^{66} + \frac{1}{5x} \cdot \frac{1}{\mu_0} \tau_K \right) + \\
 & + 3 \left[(\varphi_K^{12})^2 (\varphi_K^{36})^2 + (\varphi_K^{13})^2 (\varphi_K^{26})^2 + (\varphi_K^{16})^2 (\varphi_K^{23})^2 - \right. \\
 & \left. - 2(\varphi_K^{12}\varphi_K^{13}\varphi_K^{26}\varphi_K^{36} + \varphi_K^{12}\varphi_K^{16}\varphi_K^{23}\varphi_K^{36} + \varphi_K^{13}\varphi_K^{16}\varphi_K^{23}\varphi_K^{26}) \right] \left[\frac{1}{\mu_0} \tau_K \right]^2 = 0.
 \end{aligned}$$

Из уравнения (3.80) следует, что $\tau_{K,i} \neq 0$ ($i = 1, 2, \dots, 4$) и $\tau_{K,5} = \tau_{K,6} = 0$, причем последние два числа не являются собственными значениями. Температура ветвления (ТФВ) в данном случае находится из условия

$$\tau_{K,i} = 1, \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (3.81)$$

Считая, как это принято в §18, что $\varphi_K^{12} \approx 0$, $\varphi_K^{26} \approx 0$, а также предполагая малость слагаемого $(\varphi_K^{16})^2 (\varphi_K^{23})^2$, приближенно получим:

$$\begin{aligned}
 \tau_{K,1} &= -\mu_0 (1-5x) \varphi_K^{11}, & \tau_{K,2} &= -\mu_0 \varphi_K^{22}, \\
 \tau_{K,3} &= -3\mu_0 \varphi_K^{33}, & \tau_{K,4} &= -5x \mu_0 \varphi_K^{66}.
 \end{aligned} \quad (3.82)$$

Таким образом, если ионы бария замещаются ионами другого сорта, то ТФВ для такого кристалла находится из (3.81) и (3.82) и зависит как от баланса сил взаимодействия, так и от концентрации примеси. Это значит, что наличие примеси должно смещать ТФВ в сторону увеличения или уменьшения, что, как это было отмечено в начале параграфа для экспериментальных данных, имеет место для твердых

растворов. При $x = 0$ из (3.82) получается (3.28), а при $x = 1/5$ имеем условия для другого вещества. В зависимости от величины k будем иметь $4 \times k$ -мерное ветвление.

Теперь кратко остановимся на случае замещения ионов титана примесными ионами одного сорта. Пусть $n_6 = y$ - концентрация ионов примеси. Тогда $n_2 + n_6 = 1/5$ и кристалл описывается системой уравнений (3.77). В качестве известной совокупности функций при температуре Θ_0 берем

$$\rho_{02} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{1}{5} - y \right), \quad \rho_{0i} = \frac{1}{V_{0i}} \quad (i = 1, 3, \dots, 5), \quad \rho_{06} = \frac{1}{V_0} y \quad (3.83)$$

и рассматриваем решения системы (3.77), отвечающие от (3.83). Собственные значения оператора Фредгольма (3.11) в данном случае являются решениями уравнения (3.80), в котором скобка $(\varphi_k^{11} + \frac{1}{1-5x} \frac{1}{M_0} r_k)$ заменяется на $(\varphi_k^{11} + \frac{1}{M_0} r_k)$, $(\varphi_k^{22} + \frac{1}{M_0} r_k)$ - на $(\varphi_k^{22} + \frac{1}{1-5y} \frac{1}{M_0} r_k)$, $(\varphi_k^{66} + \frac{1}{5x} \frac{1}{M_0} r_k)$ - на $(\varphi_k^{66} + \frac{1}{5y} \frac{1}{M_0} r_k)$. Тогда в том же приближении, что и (3.82), собственные значения оператора Фредгольма (3.11) имеют вид:

$$\begin{aligned} \tau_{k,1} &= -M_0 \varphi_k^{11}, & \tau_{k,2} &= -M_0(1-5y) \varphi_k^{22}, \\ \tau_{k,3} &= -3M_0 \varphi_k^{33}, & \tau_{k,4} &= -5y M_0 \varphi_k^{66}. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Отсюда, при замещении ионов титана ионами другого сорта температура ФП для такого кристалла находится из (3.81) и (3.84).

Коэффициенты Φ_k^{ij} , входящие в уравнения (3.81) даются соотношениями (3.26). Это ведет к тому, что величина ТФП зависит от значений эффективных зарядов и параметров ϵ_{ij} , σ_{ij} потенциалов взаимодействия структурных элементов кристалла. Таким образом, температурная устойчивость различных перовскитов определяется в конечном итоге интенсивностью и характером сил взаимодействия между структурными элементами кристалла.

В заключение отметим, что отвечающие решения для твердых растворов строятся и анализируются таким же образом как и в §§21, 22, 24.

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА ПЕРОВСКИТА

В настоящей главе детализируется процесс возникновения новой фазы при ФП в сегнетоэлектриках. Поскольку нижеследующие результаты пока не удается получить непосредственно на основании материала предыдущих глав, то приходится использовать дальнейшие приближения. В этом смысле оказывается полезной модель гетерофазных флуктуаций, позволяющая обнаружить характер аномальных явлений в окрестности ФП. Далее производится анализ формы и размеров зародышей новой фазы с учетом упругих напряжений, поверхностной энергии и поля деполаризации. В заключение рассматривается кинетика образования зародышей. Таким образом, глава посвящена всестороннему изучению вопросов образования, формирования и статистики зародышей новой фазы. Материал главы опубликован в /168-171/.

§24. О связи фазовых переходов с бифуркацией уравнения самосогласованного поля статистической теории кристалла

В приближении самосогласованного поля свободная энергия для кристаллов с простыми решетками дается соотношением (1.38), а для кристаллов со сложными решетками - (3.12). В обоих случаях свободная энергия является функционалом от функций распределения. Это значит, что каждой функции распределения отвечает свое фазовое состояние. Сравнивая свободные энергии для различных функций распределения, можно выяснить какое из этих состояний обладает наименьшей свободной энергией и тем самым является равновесным. Именно поэтому рождение новых решений уравнения ПСП в окрестности точки бифуркации можно связать с возникновением новых фаз, т.е. с ФП.

Рассмотрим в этом аспекте результаты, полученные во второй и третьей главах.

Проанализируем решения уравнения (1.31), ответвляющиеся от (1.32). Температура ФП находится из условия (2.24). В него входят два параметра: Θ_0 и целое число k_0 . Поэтому необходимо найти такие пары (Θ_0, k_0) , чтобы они были физически разумны, т.е. Θ_0 принадлежала бы области температур существования твердой фазы, поскольку для описания именно таких состояний пригодно ПСП (см. §1). Очевидно, при высоких температурах, когда имеем некристаллическое состояние, или при низких температурах, когда существенны квантовые эффекты, ПСП не пригодно и найденные Θ_0 , попадающие в эти области, не следует рассматривать. Возможно, однако, что они при этом учитывают некоторые эффекты в искаженном виде, поскольку уравнение ПСП с соответствующими изменениями можно распространить на другие агрегатные состояния /8/. Если в области температур кристаллического состояния имеется несколько температур бифуркации, то они отвечают соответствующему количеству фазовых состояний и фазовых (полиморфных) переходов между ними. Поскольку уравнение (2.24) трансцендентно и его можно решать только численно, рассмотрим несколько случаев для k_0 , считая, что для конкретных потенциалов взаимодействия соответствующие Θ_0 отвечают кристаллическому состоянию. Например, в случае аргона при $k'_0 = 0$ имеем $T_0 > 1000^\circ\text{K}$, а при $k'_0 = 3$ имеем $T_0 \approx 60^\circ\text{K}$ (см. §10); с ростом номера k'_0 соответствующие температуры T_0 быстро стремятся к нулю согласно (2.21)-(2.23). Здесь k'_0 играет такую же роль как и k_0 , но определяется формулой (Ш.5), поскольку относится к кубической гранецентрированной решетке.

Для $k_0 = 0$ температура ветвления определяется из условия (2.42), причем она оказывается критической. От решения (1.32) ответвляются два решения (2.51), которые отвечают более плотной и менее плотной фазам. Согласно (2.56) теплоемкости этих фаз с приближением к тем-

температуры ветвления неограниченно возрастают. Интересно, что для кривой сосуществования фаз получается зависимость как и в классической теории критической точки. Кроме того, имеет место закон прямолинейного диаметра, которому подчиняется большинство газов.

При $\kappa_0 = 1$ температура ΦII находится из (2.60). В этом случае от решения (1.32) ответвляются два решения (2.81) и (2.82). Решение (2.81) можно связать с первоначальным фазовым состоянием, которое "продолжено" на другие температуры. Решение (2.82) отвечает возникновению периодической структуры. Здесь встает вопрос является ли эта структура новой фазой или же она отвечает, например, снятию вырождения кристаллического состояния (см. §3). Сравнивая удельные объемы, полученные из условия нормировки (1.37), для (2.81) и (2.82)

$$v = \frac{1}{\rho_0} \exp\left(-\frac{\tau_0}{1-\tau_0} \delta\right), \quad v_1 = \frac{1}{\rho_0} \left[I_0(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) \right]^{-3}, \quad (4.1)$$

видно, что только при $\delta \rightarrow 0$ они сближаются. Более четкий ответ можно получить из анализа свободных энергий. Согласно (1.38) для решения (2.81) свободная энергия единицы объема равна

$$\frac{F}{V} = \theta \rho \ln \rho + \frac{1}{2} \rho^2 \varphi_0. \quad (4.2)$$

Для вычисления свободной энергии единицы объема фазы, описываемой функцией распределения (2.82), в (1.38) подставим потенциал взаимодействия в виде разложения в ряд Фурье, в результате получим, что

$$\frac{F_1}{V} = \frac{1}{2} \rho_0^2 \varepsilon - T \delta_1, \quad (4.3)$$

где энтропия единицы объема δ_1 дается в (2.84), а ε означает следующую сумму

$$\varepsilon = \sum \varphi_0 I_{g_1}(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_2}(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_3}(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_1}(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_2}(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}) I_{g_3}(2\Delta^{1/2} \delta^{1/2}), \quad (4.4)$$

которую с учетом /70;(8.472.6)/ можно переписать в виде

$$\delta = \varphi_0 I_0^6 + 6 I_0^4 \sum_{q_1=1}^{\infty} (-1)^{q_1} \varphi_{q_1,00} I_{q_1}^2 + 12 I_0^2 \sum_{q_1=1}^{\infty} \sum_{q_2=1}^{\infty} (-1)^{q_1+q_2} \varphi_{q_1,q_2,0} I_{q_1}^2 I_{q_2}^2 +$$

$$+ 8 \sum_{q_1,q_2,q_3=1}^{\infty} (-1)^{q_1+q_2+q_3} \varphi_{q_1,q_2,q_3} I_{q_1}^2 I_{q_2}^2 I_{q_3}^2 \quad (4.5)$$

В (4.5) для сокращения записи опущен аргумент $2\Delta^{1/2}\delta^{1/2}$ у функций Бесселя. Свободные энергии (4.2) и (4.3) совпадают при $\delta \neq 0$ и отличаются при $\delta = 0$, т.е. характеризуют различные фазы. Используя асимптотические выражения для функций Бесселя многого аргумента /71, стр.248/ и ограничиваясь слагаемыми, линейными по температуре, получаем

$$\frac{1}{V} (F_1 - F) = 3\Delta\rho_0 [(-\varphi_1 + 2\varphi_2)\rho_0 + 2\Theta] \delta, \quad (4.6)$$

причем вблизи температуры ФП вследствие малых изменений Θ можно заменить на Θ_0 . Таким образом, в зависимости от соотношения констант в (4.6), свободная энергия новой фазы идет выше или ниже свободной энергии исходной фазы. Очевидно, ФП имеет место при условии

$$\Theta_0 < \frac{1}{2} \rho_0 (\varphi_1 - 2\varphi_2). \quad (4.7)$$

Теперь было бы интересно выяснить фазовое состояние системы в окрестности температуры ФП с точки зрения того, как происходит "перестройка" старой фазы в новую.

Разобъем кристалл произвольным образом на M непересекающихся областей G_i ($i = 1, 2, \dots, M$), покрывающих его. Пусть в некоторых из этих областей произошел ФП и новое состояние описывается функцией распределения $\rho_i(\vec{r})$. Введем характеристическую функцию области $\chi(G_i) = \chi_i$: она равна единице, если в ней произошел ФП, и нулю, если нет никаких изменений. Введем также функцию области $f_{G_i}(\vec{r})$, которая равна единице, если радиус-вектор \vec{r} оканчивается внутри G_i , и равна нулю в противном случае. Тогда функция распределения кристалла имеет следующий вид:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M [\chi_i \rho_i(\vec{r}) + (1 - \chi_i) \rho] f G_i(\vec{r}). \quad (4.8)$$

Очевидно, теперь надо найти такое разбиение кристалла, чтобы свободная энергия (I.38) приняла наименьшее значение. Подставляя (4.8) в (I.38), получим

$$F = \frac{1}{2V} \sum_{i,k=1}^M G_i G_k \left[\frac{1}{V_1^2} \chi_i \chi_k \sum_g \Phi_g |\rho_{1g}|^2 + \frac{1}{V_1} \rho \Phi_0 (\chi_k + \chi_i - 2\chi_i \chi_k) + \right. \\ \left. + \rho^2 \Phi_0 (1 - \chi_i)(1 - \chi_k) \right] - T \sum_{i=1}^M G_i [\chi_i \Delta_i + (1 - \chi_i) \Delta], \quad (4.9)$$

где V_1 дается выражением (4.1) и, кроме того,

$$\rho_{1g} = \int_{\Omega_0} \rho_i(\vec{r}) e^{-i\vec{K}g\vec{r}} d^3\vec{r},$$

Ω_0 — объем элементарной ячейки новой фазы. Первое слагаемое в (4.9) есть энергия смешанного состояния, а второе связано с его энтропией. Очевидно, энергия будет минимальна в зависимости от соотношения коэффициентов перед комбинациями характеристических функций областей. Таким образом, возникает задача наиболее выгодного разбиения кристалла на области и размещения в них новой и старой фазы.

В настоящее время известны два предельных случая, к которым ведет рассматриваемая проблема: во-первых, фазовые переходы первого рода, связанные с возникновением зародышей новой фазы, и, во-вторых, фазовые переходы второго рода, при которых решетка перестраивается таким образом, что в каждый момент времени реализуется структура, отвечающая минимуму свободной энергии, но при этом кристалл нельзя подразделить на отдельные фазы. Следует отметить, что указанная проблема ввиду своей сложности еще далека от решения.

Для случаев $k_0 = 2$, $k_0 = 3$ от решения (I.32) также ответвляются по два решения — (2.8I), (2.10I) и (2.8I), (2.100) соответственно. Для них можно произвести такой же анализ как и выше, но он будет значительно сложнее в вычислительном отношении. Очевидно, решение (2.8I) является температурным продолжением исходного фа-

зового состояния (1.32), а (2.101) и (2.100) отвечают рождающимся фазам.

До сих пор рассматривался случай кристаллов с простыми решетками. Очевидно, многое сохраняется и для кристаллов со сложными решетками. Последние можно подразделить на химически однородные подрешетки, каждая из которых описывается своей функцией распределения. Тогда функция распределения кристалла согласно теореме сложения вероятностей будет равна сумме функций распределения подрешеток. Свободная энергия такой системы есть суперпозиция свободных энергий подрешеток. В ПСП функции распределения подрешеток являются решениями системы зацепляющихся нелинейных интегральных уравнений (3.1). Поскольку свободная энергия такого кристалла (3.12) является функционалом от функций распределения подрешеток, то каждому решению системы (3.1) отвечает свое фазовое состояние. Поэтому бифуркацию системы (3.1) можно связать с ФП в таком кристалле. Если взять в качестве известного решения системы (3.1) функции (3.5), то температура ветвления находится из соотношения (3.31), в которое входят величины (3.28), (3.29) (3.26). Отсюда ТФП определяется плотностью частиц и интегральной характеристикой сил взаимодействия. Смещение ТФП при наличии примесей рассмотрено в § 23.

Рассмотрим теперь несколько случаев для κ_0 в (3.31), считая, что для конкретных потенциалов взаимодействия Θ_0 попадает в область кристаллического состояния. При $\kappa_0 = 0$ в окрестности температуры ФП Θ_0 от решения (3.5) системы (3.1) ответвляются два решения (3.49), которые в зависимости от знаков в показателе экспоненты отвечают более плотной или менее плотной фазам. Эти решения характеризуют критический переход в окрестности температуры ветвления и их анализ осуществляется таким же образом, как это проделано в §§ 13, 24.

В случае $k_0 = 1$ температура ФП Θ_0 находится из условия (3.50). В окрестности этой температуры от решения (3.5) системы (3.1) ответвляются тривиальное решение (3.68) и нетривиальное решение (3.71). Как обычно первое из них отвечает температурному продолжению исходного, т.е. фазовому состоянию системы до превращения, а второе - рождающейся новой фазе. В §22 вычислены такие характеристики рассматриваемых фаз как энтропия (3.72) и теплоемкости (3.73). Из (3.72) следует, что энтропия в окрестности температуры ФП меняется непрерывно, а из (3.75) следует, что теплоемкость меняется при этом скачком. Это значит, что в данном случае имеет место ФП второго рода. Способ перестройки решетки при таком ФП рассмотрен в /85/. Отметим также, что и для кристаллов со сложной решеткой можно сформулировать вариационную задачу типа (4.8)-(4.9). Для этого следует на эти формулы навесить индексы, именно: (4.8) и (4.9) имеют место для каждой из подрешеток и тогда функция распределения и свободная энергия кристалла будут равны суммам соответствующих выражений.

Поскольку свободные энергии ПСП (1.38) и (3.12) имеют место для идеального бесконечного кристалла и тем самым не учитывают эффекты, характерные для реальных кристаллов, то при рассмотрении смешанного состояния необходимо учитывать дополнительные члены, связанные с поверхностью раздела фаз, внутренними напряжениями, электрическими явлениями и т.д. Учет указанных эффектов может повлиять самым радикальным образом на характер ФП, изменить его тип. В последующих параграфах будут исследованы некоторые приближения такого рассмотрения и в том числе аппроксимация для (4.8) в теории гетерофазных флуктуаций.

§25. Модель гетерофазных флуктуаций в теории сегнетоэлектрических фазовых переходов

В реальных ФП в сегнетоэлектриках типа перовскита и твердых телах вообще вещество по обе стороны от температуры ФП находится в смешанном состоянии, когда в исходной фазе имеются включения новой фазы. Так рентгенографические исследования сегнетоэлектрического ФП показало, что в области ФП кристалл разбивается на малые области когерентного рассеяния, в которых происходят фазовые флуктуации. Линейные размеры этих областей имеют порядок 10^{-6} - 10^{-5} см, а температурный интервал сосуществования от $0,1^{\circ}$ до $1,0^{\circ}$ К/[118]. Подобное явление было обнаружено также оптическими методами в случае титаната бария [119]. Простейший способ физического описания такого состояния связан с теорией гетерофазных флуктуаций Френкеля [120-122]. Роль гетерофазных флуктуаций при сегнетоэлектрических ФП рассматривалась в работах [123-125]. Однако в них предполагается, что все зародыши новой фазы имеют одинаковые размеры. Хотя это и близко к действительности, тем не менее следует учесть возможное влияние спектра размеров зародышей новой фазы на физические свойства вещества вблизи температуры ФП.

Пусть кристалл может находиться в двух фазовых состояниях А и В вблизи температуры ФП. Рассмотрим фазовый переход А→В, который начинается с возникновения зародышей новой фазы В. Их рост происходит путем постепенного присоединения отдельных частиц старой фазы, причем он может чередоваться с постепенным распадом. При рассмотрении учтем только температуру и давление, а также сопряженные с ними экстенсивные параметры - энтропию и объем. Тогда зародыши могут быть охарактеризованы их объемом или числом структурных элементов (атомов, молекул, элементарных ячеек), из которых они составлены. Основной задачей будет отыскание статистической функции

распределения зародышей новой фазы $n(q)$ в старой фазе А. Функция распределения $n(q)$ является некоторым приближением для (4.8) и она характеризует число зародышей, состоящих из q частиц.

Совокупность зародышей новой фазы различных размеров вместе с дисперсной средой, в которой они существуют, можно рассматривать как некоторую систему, находящуюся в химическом равновесии. Термодинамический потенциал Φ такой системы является обобщением потенциала для разбавленного раствора, поскольку роль "растворенных молекул" играют зародыши разных размеров:

$$\Phi = N_A \varphi_A + \sum_{q > q_0} n(q) (\varphi_B q + \alpha q^{2/3}) + kT \left[N_A \ln \frac{N_A}{M} + \sum_{q > q_0} n(q) \ln \frac{n(q)}{M} \right], \quad (4.10)$$

где

$$M = N_A + \sum_{q > q_0} n(q), \quad n(q) \approx N_A \exp(-\beta q - \mu q^{2/3}), \quad (4.11)$$

φ_A , φ_B - химические потенциалы соответствующих фаз, N_A - число элементарных ячеек в фазе А, N - число элементарных ячеек в единице объема, q_0 - минимально возможная величина зародыша новой фазы, α характеризует форму и поверхностную энергию зародыша. Величины β и μ определяются соотношениями

$$\beta = \frac{\varphi_B - \varphi_A}{kT}, \quad \mu = \frac{\alpha}{kT}. \quad (4.12)$$

Показатель экспоненты в (4.11) представляет собой изменение термодинамического потенциала системы при образовании зародыша новой фазы, содержащего q элементарных ячеек. Здесь учтено изменение химического потенциала и поверхностная энергия раздела фаз. Дальнейшие приближения должны быть связаны с учетом энергии упругих напряжений, энергии деполяризации и т.д. Как известно, в малой окрестности ТФП имеет место соотношение $|I2I|$

$$\varphi_B - \varphi_A \approx \frac{T_0 - T}{T_0} q', \quad (4.13)$$

где q' скрытая теплота перехода на одну элементарную ячейку. Для сравнения можно сослаться на выражение (4.6), где коэффициент пе-

ред δ также играет роль теплоты перехода в соответствующем случае.

Относительная доля новой фазы, т.е. функция включения L в теории гетерофазных флуктуаций равна

$$L = \frac{N_B}{N} = \frac{1}{N} \sum_{q > q_0} q n(q) = \sum_q L(q) = \frac{1}{N} \int_{q_0}^{\infty} q n(q) dq \quad (4.14)$$

В дальнейшем также будет использоваться интеграл вида

$$i(\nu) = \int_{q_0}^{\infty} \exp(-\beta q - \mu q^{2/3}) q^{\nu} dq \quad (4.15)$$

На основании (4.14) и (4.15) нетрудно преобразовать выражение для функции включения через интегралы типа (4.15):

$$L = \frac{i(1)}{1 + i(1)} \quad (4.16)$$

Считая, что относительные доли старой и новой фаз при температуре ФП совпадают, имеем /125/

$$L(T_0) = \frac{1}{2} \quad (4.17)$$

Поэтому из (4.16) и (4.17) получаем уравнение

$$i_0(1) = 1, \quad (4.18)$$

где индекс "0" означает, что соответствующий интеграл должен быть вычислен при температуре ФП. После интегрирования уравнение (4.18) приобретает вид

$$\exp(\mu q_0^{2/3}) = \frac{3}{2\mu^3} [2 + 2(\mu q_0^{2/3}) + (\mu q_0^{2/3})^2] \quad (4.19)$$

Таким образом, зная μ , численно можно найти величину минимального зародыша q_0 . Практически, однако, возникают трудности, связанные с отсутствием надежных данных для δ .

Различные операции над $i(\nu)$ следует осуществлять, имея в виду (4.15). Так производная по температуре, определяющая ряд тепловых свойств, равна

$$\frac{di(\nu)}{dT} = \left(-\frac{d\beta}{dT}\right) i(\nu+1) \quad (4.20)$$

Тогда в рамках данной модели аномальная часть теплоемкости есть

$$C_a(T) = Q_0 \left(-\frac{d\beta}{dT} \right) \frac{i(2)}{[1+i(1)]^2}, \quad (4.21)$$

где Q_0 - теплота ФП для единицы объема, а аномальная часть коэффициента теплового расширения

$$\alpha_a(T) = \frac{\Delta U}{U_1} \left(-\frac{d\beta}{dT} \right) \frac{i(2)}{[1+i(1)]^2}, \quad (4.22)$$

где $\Delta U = U_2 - U_1$, U_1 и U_2 - объемы элементарной ячейки в старой и в новой фазах соответственно.

В дальнейшем будем рассматривать кубико-тетрагональный (I → II) или тетрагонально-кубический (II → I) ФП в титанате бария. Средний химический потенциал на одну элементарную ячейку в предпереходном состоянии II → I можно записать в виде

$$\varphi = \frac{1}{N} \Phi = (1-L)\varphi_{II} + L\varphi_I + \sum_{q \neq q_0} D(q) L(q) + kT \left[(1-L) \ln \frac{1-L}{1-L + \sum_q q^{-1} L(q)} + \sum_q q^{-1} L(q) \ln \frac{q^{-1} L(q)}{1-L + \sum_q q^{-1} L(q)} \right], \quad (4.23)$$

где φ_I , φ_{II} - химические потенциалы ячейки в соответствующей фазе, $D(q) = \alpha q^{-\frac{1}{3}}$. Переходя к интегралам $i(\nu)$ для (4.23), раскрывая скобки и приводя подобные члены, для перехода II → I получим

$$\varphi = \varphi_{II} - kT \frac{1+i(0)}{1+i(1)} \ln [1+i(0)], \quad (4.24)$$

а для I → II соответственно

$$\varphi = \varphi_I - kT \frac{1+i(0)}{1+i(1)} \ln [1+i(0)]. \quad (4.25)$$

В формулах (4.24) и (4.25) интегралы типа $i(\nu)$, вообще говоря, не одинаковые. Их отличие проистекает из-за разных изменений термодинамического потенциала в II → I и I → II, так как во втором из ФП учитывается еще энергия поля деполяризации. Таким образом, учет распределения зародышей по размерам сводится к вычислению интегралов типа (4.15). Для исследования этих интегралов рассмотрим ин-

теграл более общего вида

$$Y = \int_a^b \exp(-\alpha x - \beta x^{3/2}) x^\nu dx \quad (4.26)$$

и проделаем ряд преобразований, обоснование которых дано в /126, 168/. Кроме того, нам потребуются неполные гамма-функции /71, 127/, определяемые соотношением

$$I(x, m) = \frac{1}{\Gamma(m)} \int_0^x e^{-t} t^{m-1} dt. \quad (4.27)$$

Разлагая в (4.26) экспоненту $\exp(-\alpha x)$ в степенной ряд и выражая интегралы через неполные гамма-функции, получим, что интеграл (4.26) равен следующей сумме

$$Y = \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \alpha^k}{k!} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}(\nu+k+1)} \Gamma\left(\frac{3}{2}(\nu+k+1)\right) [I(\beta \frac{2}{3}, \frac{3}{2}(\nu+k+1)) - I(\beta \alpha^{\frac{2}{3}}, \frac{3}{2}(\nu+k+1))] \quad (4.28)$$

Функции $I(x, m)$ вычислены в /127/ для $0 < x, m < +\infty$, причем $I(x, m)$ непрерывная и монотонно возрастающая функция от x , меняющаяся от 0 до 1. Ряд (4.28) равномерно сходится относительно α , взятых в некотором интервале /168/. Поскольку он знакопеременный, то можно использовать свойства лейбницава ряда. Это значит, что заменяя ряд (4.28) приближенно несколькими первыми членами, допускаем ошибку со знаком первого отброшенного члена и по модулю, не превосходящую модуля этого члена. Отметим, что в /168/ получено также асимптотическое разложение для (4.26) при больших α , когда верхний предел равен бесконечности.

На основании (4.28) для интегралов типа (4.15) получим

$$i(\nu) = \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \beta^k}{k!} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{\frac{3}{2}(\nu+k+1)} \Gamma\left(\frac{3}{2}(\nu+k+1)\right) [1 - I(\mu \beta_0^{\frac{2}{3}}, \frac{3}{2}(\nu+k+1))] \quad (4.29)$$

Ряд (4.29) сходится равномерно относительно β , причем /168/

$$\beta < \mu^{3/2} \exp\left[-\frac{1}{2}(1-c)\right], \quad (4.30)$$

где $c = 0,577\dots$ (постоянная Эйлера). Численные прикидки показыва-

ют, что в окрестности температуры ФП неравенство (4.30) выполняется.

На основании соотношений (4.18) и (4.21) при температуре ФП для аномальной части теплоемкости получаем

$$C_a(T_0) = \frac{Nq_0^2}{4kT_0^2} i_0(2), \quad (4.31)$$

где N - число ячеек в единице объема сегнетоэлектрика. Для интеграла $i_0(2)$, используя (4.29), имеем

$$i_0(2) = \frac{315\sqrt{\pi}}{32} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{\frac{9}{2}} \left[1 - I\left(\mu q_0^{2/3}, \frac{9}{2}\right)\right]. \quad (4.32)$$

Для того, чтобы, комбинируя (4.31) и (4.32), получить уравнение для q_0 , помимо экспериментальных данных для $C_a(T_0)$ необходимо знать еще μ . Как уже подчеркивалось, затруднения для вычисления μ связаны с отсутствием надежных данных для поверхностной плотности энергии зародыша. Однако это затруднение при ТФП можно обойти следующим образом. Используем еще уравнение (4.19), из которого можно выделить μ^3 как функцию $\tau = \mu q_0^{2/3}$:

$$\mu^3 = \frac{3}{2} (2 + 2\tau + \tau^2) e^{-\tau}. \quad (4.33)$$

Подставляя (4.33) в соотношение (4.31), получим трансцендентное уравнение для определения τ :

$$\left[\frac{3}{2} (2 + 2\tau + \tau^2) e^{-\tau}\right]^{3/2} = \frac{315\sqrt{\pi}}{128} \frac{Nq_0^2 [1 - I(\tau, 4.5)]}{kT_0^2 C_a(T_0)}. \quad (4.34)$$

Отыскав решение уравнения (4.34) и подставив его в (4.33), найдем μ при ТФП. С другой стороны,

$$\mu q_0^{2/3} = \tau, \quad (4.35)$$

где известны μ и τ , т.е. можно найти значение q_0 при ТФП. Для численных расчетов воспользуемся следующими данными: теплота перехода для титаната бария $\Delta Q = 50$ кал/моль /128/, плотность $\rho = 6$ г/см³ /129/, $T_0 = 393^\circ\text{K}$, $\omega = 1/N = 64,4 \cdot 10^{-24}$ см³ /130/.

$C_a(T_0) \approx 0,0338$ кал/г·град /131/ (в /132/ $C_a(T_0) = 0,02$ кал/г·град).

Тогда (4.34) преобразуется к виду

$$[(\tau^2 + 2\tau + 2)e^{-\tau}]^{3/2} = 2,63 \cdot 10^{-3} [1 - I(\tau, 4.5)] \quad (4.36)$$

Для оценки τ , удовлетворяющего (4.36), можно использовать, например, метод половинного деления и таблицы /127/. Приближенно получаем $\tau \approx 12,2$. Извлекая кубический корень из (4.33) и подставляя полученное τ , найдем $\mu \approx 0,11$. Тогда из (4.35) имеем $q_0 \approx 1158$.

В /133/ обсуждается пригодность теории Френкеля для объяснения аномальных изменений некоторых характеристик вещества при плавлении. При этом для целого ряда экспериментов получен отрицательный результат. Авторы считают, что справедливость указанной теории возможна для веществ с $\mu < 1$, что, однако, следует проверить экспериментально.

Поскольку известна функция распределения $n(q)$, то можно найти среднюю величину зародыша

$$\langle q \rangle = \frac{i(1)}{i(0)} \quad (4.37)$$

Вычислим (4.37) при ТФП. Учитывая (4.18) и (4.29), получим

$$\langle q \rangle_0 = \frac{1}{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} [1 - I(\mu q_0^{2/3}, \frac{3}{2})]} \quad (4.38)$$

Подставляя в (4.38) необходимые параметры, вычисленные в этом параграфе для ТФП, получим $\langle q \rangle_0 \approx 1315$. Тогда объем минимального зародыша при ТФП будет $7,46 \cdot 10^{-20}$ см³, а объем среднего зародыша при ТФП - $8,48 \cdot 10^{-20}$ см³. Вообще говоря, разница не большая (~12%) и в некотором приближении все зародыши можно считать одинаковыми и с объемом $1 \cdot 10^{-19}$ см³. Оценки такого же порядка имеются в /134/.

Для оценки температурной зависимости $q_0(T)$ можно воспользоваться приближенной формулой /125/

$$q_0(T) \approx \frac{1}{\beta(T)} \text{Arch} \left[2 \frac{C_a(T_0)}{C_a(T)} - 1 \right] \quad (4.39)$$

Если вблизи ТФП для $T < T_0$ считать, что спонтанная поляризация у титаната бария равна скачку её при ТФП, т.е. $P_0 = 5,6 \cdot 10^4$ СГСЕ /86/, то /119/

$$\begin{aligned} \beta(T) &= \frac{1}{KT} (\alpha_1 P_0^2 + \frac{1}{2} \beta_1 P_0^4 + \frac{1}{3} \gamma_1 P_0^6) \omega, \\ \alpha_1 &= 3,7 (T - 110) \cdot 10^{-5}, \\ \frac{1}{2} \beta_1 &= - [3,4 - 0,055(T - 120)] \cdot 10^{-13}, \\ \frac{1}{3} \gamma_1 &= [5,5 - 0,055(T - 120)] \cdot 10^{-23}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Функцию $\beta(T)$ можно подсчитать по формулам (4.12) и (4.13), где q определяется по теплоте фазового перехода ΔQ . Отметим при этом, что расчеты по (4.39) осложняются необходимостью брать экспериментальные данные $C_a(T)$ вблизи T_0 , когда теплоемкость быстро изменяется. Эффект подобных вычислений невелик /168/.

§26. Поведение податливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода в теории гетерофазных флуктуаций

Термодинамический потенциал Φ единицы объема сегнетоэлектрика вблизи ТФП можно разложить в ряд по степеням поляризации P_m ($m = 1, 2, 3$) и механических напряжений σ_i ($i = 1, 2, \dots, 6$). Коэффициенты разложения при этом являются температурными функциями /135/. Для обозначения симметричных тензоров будем использовать матричную символику /86, 136/, откуда

$$P_m = d_{mi} \sigma_i, \quad u_i = s_{ij} \sigma_j, \quad (4.41)$$

где d_{mi} и s_{ij} - тензоры пьезомодулей и податливостей, а u_i - тензор деформаций. С учетом внешнего электрического поля

$$\Phi = \Phi(T, \sigma_i, E_n, P_m).$$

Величины T, σ_i, E_n могут быть заданы произвольно, а

$$P_m = P_m(T, \sigma_i, E_n).$$

Очевидно, реализуются те значения P_m , которые удовлетворяют условию минимальности потенциала. Считая P_m соответствующим равновесному значению, получим

$$\Phi = \Phi(T, \sigma_i, E_n).$$

Вторые производные от потенциала по каждой из переменных или любой комбинации их отражают индивидуальные особенности кристалла (диэлектрическую восприимчивость, теплоемкость, податливость, пьезомодули). Экспериментальные значения перечисленных физических величин зависят от условий их измерения. Например, S_{ij}^E измеряется при $T = \text{const}$, $E = \text{const}$, а S_{ij}^P - при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$.

Согласно феноменологической теории Гинзбурга /135/, величина S_{ij}^P должна иметь "нормальную" температурную зависимость в области ФП, что противоречит опытным данным для ФП I \rightarrow II в титанате бария /89/. Поэтому необходимо микроскопическое рассмотрение, которое было проделано в /137/ в предположении, что все зародыши одинаковы. Ниже остановимся на случае, когда учитывается распределение зародышей новой фазы по размерам.

Рассмотрим переход из тетрагональной фазы в кубическую для титаната бария с учетом зародышей новой фазы. Термодинамический потенциал такой системы дается выражением (4.24). В /137/ приводятся доводы в пользу того, что $\alpha \approx \text{const}$; поэтому ограничимся этим случаем. Введем также ТФП, обозначаемую через T_0^* и удовлетворяющую условию (4.17), и температуру T_0' , для которой $\varphi_I = \varphi_{II}$; при этом $T_0^* > T_0'$. Поскольку $T_0 = 393^\circ\text{K}$ и перегрев не превышает одного градуса /89/, то там, где речь не идет о разности температур, полагается $T_0^* = T_0' = T_0$.

По определению

$$S_{ij}^P = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{T,P} = - N \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{T,P}$$

Поэтому в общем виде получаем

$$\bar{S}_{ij}^P = S_{ij}^P(\bar{i}) + NkT \frac{\partial^2}{\partial \delta_i \partial \delta_j} \left\{ \frac{1+i(0)}{1+i(1)} \ln[1+i(0)] \right\}. \quad (4.42)$$

Тогда для аномальной части тензора податливостей имеем

$$(S_{ij}^P)^{ан} = NkT \frac{\partial^2}{\partial \delta_i \partial \delta_j} \left\{ \frac{1+i(0)}{1+i(1)} \ln[1+i(0)] \right\}. \quad (4.43)$$

Отметим ряд математических понятий, которые потребуются. Это понятия о начальном и центральном моментах случайной величины соответственно /65/

$$\alpha_r = \frac{i(r)}{i(0)}, \quad \mu_r = \frac{1}{i(0)} \int_{q_0}^{\infty} (q - \langle q \rangle)^r \exp(-\beta q - \mu q^{2/3}) dq, \quad (4.44)$$

причем

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 0, & \mu_3 &= \alpha_3 - 3\alpha_2\alpha_1 + 2\alpha_3^2, \\ \mu_2 &= \alpha_2 - \alpha_1^2, & \langle q \rangle &= \alpha_1. \end{aligned}$$

Нетрудно показать, что

$$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial \beta} = \mu_2, \quad \frac{\partial^2 \langle q \rangle}{\partial \beta^2} = \mu_3. \quad (4.45)$$

При вычислении производных в правой части (4.43) будем заменять $i(1)$ через $\langle q \rangle i(0)$. Учитывая все сказанное, можно получить точное выражение для $(S_{ij}^P)^{ан}$. Однако, целесообразно найти такое приближение для $(S_{ij}^P)^{ан}$, чтобы оно при соответствующих предположениях переходило в полученное в /137/

$$\begin{aligned} (S_{ij}^P)^{ан} &= \frac{1}{2kT_0} v_0 P_0^4 Q_{i3} Q_{j3} F(T), \quad F(T) = [1 + \text{ch} \alpha (T_0^* - T)]^{-1}, \\ \alpha &= \frac{q_{21} q_{\text{критич}}}{kT_0^2}, \quad v_0 = \frac{1}{N} q_{\text{критич}}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Q_{ij} - коэффициенты электрострикции, и, помимо этого, содержало бы еще некоторую поправку. Упростим выражение под знаком производной в (4.43). Действительно, для температур $T \ll T_0$ величина $\langle q \rangle$ достаточно велика. Поэтому для $T \ll T_0$

$$i(0) = \frac{i(1)}{\langle q \rangle}$$

малая величина, которой можно пренебречь по сравнению с единицей, отсюда /65/

$$\ln [1 + i(0)] \approx i(0).$$

Таким образом, приближенно имеем

$$(S_{ij}^P)^{\text{ан}} \approx N_{\text{КТ}} \frac{\partial^2}{\partial \beta_i \partial \beta_j} \left[\frac{i(0)}{1 + \langle q \rangle i(0)} \right], \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta_i} \left[\frac{i(0)}{1 + \langle q \rangle i(0)} \right] &= \frac{-\langle q \rangle i(0) - M_2 i^2(0)}{[1 + \langle q \rangle i(0)]^2} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial \beta_i}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \beta_i \partial \beta_j} \left[\frac{i(0)}{1 + \langle q \rangle i(0)} \right] &= \frac{\partial^2 \beta}{\partial \beta_i \partial \beta_j} \cdot \frac{-\langle q \rangle i(0) - M_2 i^2(0)}{[1 + \langle q \rangle i(0)]^2} + \\ &+ \frac{\partial \beta}{\partial \beta_i} \frac{\partial \beta}{\partial \beta_j} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{-\langle q \rangle i(0) - M_2 i^2(0)}{[1 + \langle q \rangle i(0)]^2}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Поскольку в сегнетоэлектрике деформации не равны нулю при отсутствии напряжений и электрического поля /135/, то для бесконечно малых напряжений

$$N \frac{\partial \beta}{\partial \beta_i} \approx \frac{\partial \varphi_{\text{II}}}{\partial \beta_i} = \alpha_i(\text{II}) = Q_{i3} P_3^2 = Q_{i3} P_0^2, \quad (4.49)$$

т.е. спонтанной деформации в фазе II. Выражения для φ_{I} и φ_{II} имеют одинаковый вид. Существенное различие между ними состоит в том, что в фазе I возможна лишь индуцированная поляризация, и поэтому в (4.46)

$$\left(\frac{\partial^2 \beta}{\partial \beta_i \partial \beta_j} \right)_P \approx 0. \quad (4.50)$$

Остается вычислить одну производную в (4.48), она равна следующему многочлену по степеням $\langle q \rangle$:

$$\langle q \rangle (L - 2L^2 + L^3) + \frac{1}{\langle q \rangle} M_2 L (-1 + 4L - 2L^2) - \frac{1}{\langle q \rangle^2} M_3 L^2 + \frac{1}{\langle q \rangle^3} M_2^2 L^3.$$

Поскольку $0 < L \leq 1$ и $\langle q \rangle \sim 10^3$, то здесь можно ограничиться лишь членом $\langle q \rangle (L - 2L^2)$. Окончательно имеем

$$(S_{ij}^P)^{\text{ан}} = \frac{v_0 Q_{i3} Q_{j3} P_0^4}{\text{КТ}} (L - 2L^2), \quad (4.51)$$

где $V_0 = \frac{1}{N} \langle q \rangle$ - средний объем зародыша. От (4.51) нетрудно перейти к (4.46), заменяя в интеграле $I(I)$ функцию $\exp(-\beta q)$ на $\exp(-\beta q_0)$, учитывая (4.18) и явный вид для β . Второе слагаемое в (4.51) является той поправкой, о которой уже говорилось. Аналогичные преобразования можно провести и для поправки:

$$2L^2 = F(T) \exp(-\beta q_0), \quad (4.52)$$

т.е. поправка в $\exp(\beta q_0)$ раз меньше определяющего члена и ею, очевидно, без большого ущерба можно пренебречь.

Поскольку для рассматриваемого ФП имеем $Q_{11} = Q_{33}$, $Q_{13} = Q_{23} = Q_{12}$, $Q_{43} = Q_{53} = Q_{63} = 0$, то согласно (4.51) компоненты тензора податливостей меняются следующим образом:

$$\begin{aligned} (S_{11}^P)^{ан} &= (S_{12}^P)^{ан} = (S_{22}^P)^{ан} = b_1 F(T), \quad b_1 = \frac{V_0 Q_{12}^2 P_0^4}{2kT_0}, \\ (S_{23}^P)^{ан} &= (S_{13}^P)^{ан} = b_2 F(T), \quad b_2 = b_1 \frac{Q_{11}}{Q_{12}}, \\ (S_{33}^P)^{ан} &= b_3 F(T), \quad b_3 = b_1 \frac{Q_{11}^2}{Q_{12}^2}, \end{aligned} \quad (4.53)$$

причем функция $F(T)$ растет с приближением $T \rightarrow T_0^*$. Величины S_{44}^P , S_{55}^P , S_{66}^P имеют слабо выраженные аномалии. Для нулевых напряжений они вообще обращаются в нуль.

При рассмотрении перехода $I \rightarrow II$ в вышеприведенных формулах следует φ_I и φ_{II} поменять местами и дополнить φ_{II} энергией деполяризации U_d . Обозначая ТФП при переходе $I \rightarrow II$ с учетом U_d через Θ , получим все величины, возрастающие при $T \rightarrow \Theta$ по закону $F_\Theta(T)$, где в выражении для $F(T)$ нужно заменить T_0^* на Θ .

Изложенный в данном параграфе метод представляется достаточно гибким, чтобы решать многие проблемы теории гетерофазных флуктуаций. Поскольку все фигурировавшие физические величины тем или иным образом зависят от функции включения L , то, взяв нужное приближение для L , можно получить соответствующие приближения для рассматриваемых величин.

§27. Факторы, влияющие на форму и размеры зародышей новой фазы

При ФП в твердом теле образование зародышей новой фазы происходит внутри кристаллической решетки старой фазы, имеющей иные упругие и геометрические характеристики. Это приводит к возникновению полей внутренних напряжений. Последние определенным образом влияют на кинетику ФП и физические свойства гетерофазной системы /138,139/. Кроме того, энергетический баланс зародыша определяется еще энергией поверхности раздела фаз, перехода, деполаризации и т. д.

В общем случае можно построить функционал энергии зародыша произвольной формы, зависящий от функции формы (см. §24). Тогда оптимальную форму зародыша, ориентацию его кристаллографических осей относительно осей решетки старой фазы можно найти варьированием функционала путем такого произвольного варьирования поверхности зародыша, при котором его объем не изменяется.

Рассмотрим прежде всего учет упругой энергии при образовании зародыша (включения) новой фазы внутри старой фазы (матрицы).

Вычисление энергии внутренних напряжений системы матрица + включение, следуя /140,141/, произведено в нашей работе /170/. Не останавливаясь на подробностях, отметим основные результаты. Если ФП не сопровождается трансляционным смещением материала, то макродеформация ϵ_{ij}^0 , которую испытывает свободная от воздействия окружающей матрицы область кристалл (включение), претерпевающая ФП, может быть определена как

$$\epsilon_{ij}^0 = \frac{1}{2} (u_{ij}^0 + u_{ji}^0)$$

Матрица u_{ij}^0 связывает координаты атомов до (x_i) и после (x'_i) превращения, т.е. смещение u_i равно

$$u_i = x'_i - x_i = u_{ij}^0 x_j$$

Если превратившийся объем заключить в первоначальные границы, то при отсутствии деформации в системе напряжение во включении будет

$$\sigma_{ij}^0 = \lambda_{ijem} \varepsilon_{em}^0,$$

где коэффициенты жесткости кристалла λ_{ijem} относятся к новой фазе. Фактически же система деформирована и напряжение внутри включения есть σ_{ij} . Для его нахождения надо определить смещения u_i , являющиеся истинными смещениями во включении и в матрице в результате ФП.

Согласно теории упругости /I42/ энергия напряжений в системе

$$E = - \frac{1}{2} \varepsilon_{ij}^0 \int_{V_0} \sigma_{ij} d^3 \vec{r}', \quad (4.54)$$

где интегрирование ведется по объему включения. Обозначая функцию включения через $\Theta(\vec{r})$ (см. §23), соотношение (4.54) можно переписать в виде

$$E = - \frac{1}{2} \varepsilon_{ij}^0 \int_V \sigma_{ij} \Theta(\vec{r}) d^3 \vec{r},$$

или в окончательной форме /I70/

$$E = \frac{1}{2} \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 V_0 - \frac{1}{2} \sigma_{em}^0 \varepsilon_{st}^0 \int_V d^3 \vec{r} \Theta(\vec{r}) \int_V d^3 \vec{r}' \Theta(\vec{r}') \frac{\partial^2 G_{es}(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial x_m \partial x_t}. \quad (4.55)$$

Здесь $G_{es}(\vec{r} - \vec{r}')$ есть тензорная функция Грина, она определяет смещение $u_e(\vec{r})$ в точке \vec{r} , вызванное единичной силой, действующей в точке \vec{r}' в направлении оси x_s /I43/:

$$u_e(\vec{r}) = \int_V \sigma_{sj}^0 \frac{\partial G_{es}(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial x_j} \Theta(\vec{r}') d^3 \vec{r}'.$$

Тензорная функция Грина является решением уравнения

$$\lambda_{ijkl} G_{km, lj}(\vec{r} - \vec{r}') + \delta_{ilm} \delta(\vec{r} - \vec{r}') = 0, \quad (4.56)$$

где второе слагаемое представляет собой произведение кронекера и дельта-функции, а запятая между индексами означает дифференцирование по переменным x_e и x_j .

Воспользовавшись преобразованием Фурье, можно перейти к интегрированию по преобразованному пространству:

$$E = \frac{1}{2} \epsilon_{ij}^0 \delta_{ij}^0 V_0 - \frac{1}{2} \epsilon_{em}^0 \epsilon_{st}^0 \int \kappa_m \kappa_t G_{es}(\vec{k}) |\Theta(\vec{k})|^2 \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (4.57)$$

где

$$\Theta(\vec{k}) = \int_V \Theta(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad G_{es}(\vec{k}) = \int_V G_{es}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3 \vec{r}.$$

Тогда дифференциальное уравнение для функции Грина приобретает вид

$$\lambda_{ilmn} \kappa_l \kappa_m G_{nj}(\vec{k}) = \delta_{ij}, \quad (4.58)$$

из которого можно вычислить $G_{nj}(\vec{k})$, что сделано в /144/ для ФП кубической решетки в тетрагональную. Эти результаты будут приведены ниже.

Определение оптимальной формы зародыша, вообще говоря, является достаточно сложной задачей интегральной геометрии /145/. Однако целый ряд соображений /146, 147/ (см. §27) позволяет заключить, что, например, в кубически-тетрагональном ФП в титанате бария зародыши имеют форму, близкую к сфероидальной /171/.

Пусть зародыш имеет форму эллипсоида вращения (сфероида), т.е. из трех его полуосей a, b, c две равны ($a = b$). Пока не станем делать уточнений относительно вытянутости ($a = b < c$) или сплюсненности ($a = b > c$) сфероида. Согласно вычислениям в /170/ явный вид преобразованной по Фурье функции формы сфероида следующий:

$$\Theta(\vec{k}) = \frac{4\pi a^2 c}{k} \left(\frac{\sin k}{k} - \cos k \right), \quad (4.59)$$

где $\vec{k} = \{k_1 a, k_2 a, k_3 c\}$, $d^3 \vec{k} = a^2 c d^3 \vec{k}$. Определим теперь по формуле (4.57) энергию упругости зародыша. В /141/ и /144/ приведены следующие результаты для ФП кубической решетки в тетрагональную:

$$\epsilon_{11}^0 = \epsilon_{22}^0 = -\frac{\Delta a}{a}, \quad \epsilon_{33}^0 = \frac{\Delta c}{c}, \quad \epsilon_{ij}^0 = 0 \quad \text{при } i \neq j,$$

Δa есть изменение постоянной решетки a в результате ФП в кри-

сталлографическом направлении "а":

$$\{\epsilon_{ij}^0\} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} + \tilde{\epsilon}_0 \begin{pmatrix} -I/2 & 0 & 0 \\ 0 & -I/2 & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix},$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \epsilon_{ee}^0 = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \left(-2 \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta c}{c} \right),$$

$$\tilde{\epsilon}_0 = \frac{2}{3} (C_{11} - C_{12}) \left(\frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta a}{a} \right).$$

Здесь мы воспользовались матричными обозначениями для жесткостей /I48/: $\lambda_{1111} = C_{11}$, $\lambda_{1122} = C_{12}$, $\lambda_{1212} = C_{44}$. В случае кубической решетки матрица $G_{ij}(\vec{k})$ имеет следующий вид /I44/:

$$G_{11} = \frac{1}{k^2} \frac{C_{11} - (C_{11} - C_{44})n_1^2 + \Delta(C_{11} + C_{12})n_2^2 n_3^2}{C_{44} D(\vec{n})},$$

$$G_{12} = -\frac{1}{k^2} \frac{(C_{12} + C_{44})(1 + \Delta n_3^2)n_1 n_2}{C_{44} D(\vec{n})},$$

$$D(\vec{n}) = C_{11} + \Delta(C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + \Delta^2(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})n_1^2 n_2^2 n_3^2,$$

$$\vec{n} = \frac{\vec{k}}{k}, \quad \Delta = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{44}}.$$

Остальные компоненты тензора $G_{ij}(\vec{k})$ получаются из приведенных циклической перестановкой декартовых индексов.

Далее конкретизируем все приведенное рассмотрение для кубически-тетрагонального ФП в титанате бария. Поскольку в /89, I49/ приведены податливости (в первом источнике с точностью до знаков) титаната бария при $T = 150^\circ\text{C}$, то пересчитаем по формулам /I50/ их на жесткости:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}, \quad C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}, \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}}.$$

Таким образом, имеем

$$S_{11} = 0,993 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин},$$

$$C_{11} = 1,728 \cdot 10^{12} \text{ дин}/\text{см}^2,$$

$$S_{12} = -0,268 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин},$$

$$C_{12} = 0,819 \cdot 10^{12} \text{ дин}/\text{см}^2,$$

$$S_{44} = 0,924 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}, \quad C_{44} = 1,082 \cdot 10^{12} \text{ дин}/\text{см}^2.$$

Здесь и далее данные по ФП в титанате бария берутся в /89,130, 148/. Так

$$-\frac{\Delta a}{a} = -\frac{0,005}{3,995} = -1,25 \cdot 10^{-3}, \quad \frac{\Delta c}{c} = \frac{0,01}{4,01} = 2,49 \cdot 10^{-3}.$$

После соответствующих вычислений получаем

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= -1,122 \cdot 10^7 \text{ дин}/\text{см}^2, & \tilde{\sigma}_0 &= 2,267 \cdot 10^9 \text{ дин}/\text{см}^2, \\ \sigma_{11}^0 &= \sigma_{22}^0 = \sigma_0 - \frac{1}{2} \tilde{\sigma}_0, & \sigma_{11}^0 &= -114,47 \cdot 10^7 \text{ дин}/\text{см}^2, \\ \sigma_{33}^0 &= \sigma_0 + \tilde{\sigma}_0, & \sigma_{33}^0 &= 225,6 \cdot 10^7 \text{ дин}/\text{см}^2. \end{aligned}$$

Распишем теперь выражение

$$J = \int \sigma_{em}^0 k_m G_{es}(\vec{k}) \sigma_{st}^0 k_t \Theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3},$$

т.е. интеграл из (4.57). Поскольку функция формы зависит от \vec{k} , то удобнее будет интегрировать по \vec{k} -пространству. Далее, поскольку k_1 и k_2 входят в интегралы одинаковым образом, то часть из них оказываются одинаковыми. Поэтому

$$\begin{aligned} J &= [(\sigma_{11}^0)^2 + (\sigma_{22}^0)^2] \int \frac{n_1^2 (\alpha - \beta n_1^2)}{C_{44} D(\vec{n})} \Theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} + \\ &+ (\sigma_{33}^0)^2 \int \frac{n_3^2 (\alpha - \beta n_3^2)}{C_{44} D(\vec{n})} \Theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} - 2\sigma_{11}^0 \sigma_{22}^0 \int \frac{\delta n_1^2 n_2^2}{C_{44} D(\vec{n})} \Theta^2 \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} - \\ &- 2(\sigma_{11}^0 \sigma_{33}^0 + \sigma_{22}^0 \sigma_{33}^0) \int \frac{\delta n_1^2 n_3^2}{C_{44} D(\vec{n})} \Theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} + \\ &+ [\gamma(\sigma_{11}^0)^2 + \gamma(\sigma_{22}^0)^2 + \gamma(\sigma_{33}^0)^2 - 2\sigma_{11}^0 \sigma_{22}^0 \varepsilon - 2\sigma_{11}^0 \sigma_{33}^0 \varepsilon - 2\sigma_{22}^0 \sigma_{33}^0 \varepsilon] \times \\ &\times \int \frac{n_1^2 n_2^2 n_3^2}{C_{44} D(\vec{n})} \Theta^2(\vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}, \end{aligned}$$

где $\alpha = C_{II}$, $\beta = C_{II} - C_{44}$, $\gamma = \Delta(C_{II} + C_{44})$, $\delta = C_{I2} + C_{44}$,
 $\epsilon = \Delta\delta$, $\vec{n} = \frac{\vec{K}}{K}$, $|\vec{n}| = 1$, откуда можно заключить, что $n_i^2 >$
 $n_k^2 n_l^2 > n_m^2 n_j^2 n_r^2$, где индексы пробегает значения 1, 2, 3. Поэтому
 с точностью до n_i^4 можно считать, что

$$J \approx \frac{1}{(2\pi)^3 V_0} \int (A n_1^2 + B n_3^2) \Theta^2(\vec{K}) d^3 \vec{K},$$

$$A = \frac{2(\delta_{11}^0)^2}{C_{44}} = 2,423 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2, \quad B = \frac{(\delta_{33}^0)^2}{C_{44}} = 4,706 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2.$$

После соответствующих расчетов для сплющенного сфероида ($x = \frac{a}{c} < 1$)
 получаем

$$J_1 = \frac{1}{1-x^2} \left[\left(B - \frac{1}{2} A x^2 \right) - \frac{x(B - \frac{1}{2} A)}{\sqrt{1-x^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \right], \quad (4.60)$$

а для вытянутого сфероида ($y = \frac{a}{c} < 1$)

$$J_2 = -\frac{1}{1-y^2} \left[\left(B y^2 - \frac{1}{2} A \right) + \frac{y^2(B - \frac{1}{2} A)}{\sqrt{1-y^2}} \operatorname{Arth} \sqrt{1-y^2} \right]. \quad (4.61)$$

Учтем помимо упругой энергии зародыша еще и поверхностную в виде δS , где S - площадь поверхности зародыша, а δ - плотность по-
 верхностной энергии, аддитивно складывая её с упругой:

$$E = \frac{1}{2} (\delta_{ij}^0 \epsilon_{ij}^0 - J) V_0 + \delta S. \quad (4.62)$$

Запишем площади поверхностей сфероидов $|S|$ в переменных x и y
 для сплющенного и вытянутого соответственно:

$$S_1 = 2\pi \sqrt{V_0'^2} \left(x^{-2/3} + \frac{x^{4/3}}{\sqrt{1-x^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1-x^2}}{x} \right), \quad (4.63)$$

$$S_2 = 2\pi \sqrt{V_0'^2} \left(y^{2/3} + \frac{y^{-1/3}}{\sqrt{1-y^2}} \arcsin \sqrt{1-y^2} \right), \quad (4.64)$$

где $V_0' = \alpha^2 c = \frac{3 V_0}{4\pi}$. Подставляя (4.60) и (4.63) или (4.61) и (4.64)
 в (4.62), получим в соответствующем приближении энергию сфероидального сплюснутото или вытянутого зародыша. В данных расчетах
 объем включения считается заданным и с величиной, определенной из
 эксперимента или теоретических прикидок. Пусть $V_0 = \omega \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$,

где ω - некоторый коэффициент, равный в простейшем случае единице. Найдем теперь такие значения x, y , при которых энергия зародыша принимает наименьшее значение при заданном объеме. Для этого следует найти имеющие физический смысл корни уравнений

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{E}{V_0} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{E}{V_0} \right) = 0.$$

Очевидно, целыми степенями x или y можно пренебрегать по сравнению с единицей. Выбирая, кроме того, главные члены и используя приближенное соотношение $\operatorname{arctg} \frac{1}{x} \approx \frac{\pi}{2} - x$, получим

$$x = \left[\frac{166\alpha}{3(B - \frac{1}{2}A)} \right]^{3/5}, \quad (4.65)$$

или $x = 0,727 \cdot \omega^{-1/5} \delta^{3/5}$, т.е. $\delta < 1,703 \omega^{1/3}$. Здесь использовано обозначение

$$\alpha = \frac{I}{V_0} \sqrt[3]{V_0'^2} = 0,395 \cdot \omega^{-1/3} \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}.$$

Аналогичные операции можно проделать и для вытянутого сфероида, используя предел

$$\lim_{y \rightarrow 0} y^2 \operatorname{Arth} \sqrt{1-y^2} = 0,$$

откуда имеем

$$y = \left[\frac{2\pi^2 \delta \alpha}{3(B - \frac{1}{2}A)} \right]^{3/7}, \quad (4.66)$$

или $y = 0,871 \cdot \omega^{-1/7} \delta^{3/7}$, т.е. $\delta < 1,348 \omega^{1/3}$. Для иллюстрации в качестве значения для объема зародыша можно взять, например, результат, полученный по методу В.И.Архарова в §28: $V_0 = 68,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, откуда $\omega = 68,8$ и $x = 0,584 \delta^{3/5}$, $y = 0,71 \delta^{3/7}$. Взяв также значение $x = 0,502$ из §28, получим оценку по имеющимся данным величины поверхностной плотности энергии зародыша $-\delta = 0,78 \text{ дин/см}$. В [129] приводятся две оценки для энергии стенок растущих зародышей в определенных кристаллографических плоскостях: $\delta = 0,56 \text{ дин/см}$ и $\delta = 0,42 \text{ дин/см}$.

Как известно, кубически-тетрагональный ФП отличается от тет-

рационально-кубического в титанате бария тем, что в первом случае зародыши новой фазы еще и поляризованы. Поэтому необходимо учитывать энергию поля деполяризации U_d . Последняя может быть вычислена по формуле /152/:

$$U_d = - \frac{1}{2} \vec{E}_d \vec{P}_0 V_0, \quad (4.67)$$

где \vec{E}_d - поле деполяризации, \vec{P}_0 - спонтанная поляризация единицы объема. Поскольку рассматривается сфероидальная форма зародыша, то пользуясь /153, 154/, можно вычислить \vec{E}_d :

$$\vec{E}_d = -4\pi D \vec{P}_0 \frac{1}{\epsilon^* - D(\epsilon^* - 1)}, \quad (4.68)$$

где ϵ^* - диэлектрическая проницаемость кубической фазы и

$$D = D_1 = \frac{1+e^2}{e^3} (e - \arctg e), \quad e = \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \quad (4.69)$$

для сплющенного сфероида, и

$$D = D_2 = \frac{1-e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right), \quad e = \sqrt{1-y^2} \quad (4.70)$$

для вытянутого сфероида. Баланс энергии на один зародыш в таком случае с привлечением соотношений (4.60)-(4.64), а также (4.67)-(4.70) можно записать в следующем виде:

$$E = \frac{1}{2} (\epsilon_{ij}^0 \delta_{ij}^0 - \mathcal{J}) V_0 + 6S + \frac{4\pi D P_0^2 V_0}{\epsilon^*(1-D) + D} \quad (4.71)$$

Отметим прежде всего, что упругая часть в (4.71) пропорциональна объему зародыша и, судя по ней, энергетически более выгоден сплюснутый сфероидальный зародыш. В связи с этим можно отметить тенденции в отношении влияния различных эффектов на форму зародыша. Так эффекты, связанные с поверхностной энергией, стремятся сделать зародыш равноосным (в пределе сферическим) /155/; упругие силы, наоборот, уплощают зародыш (пластинка) /141/; поле деполяризации способствует вытянутости зародыша (длинный цилиндр, призма, вытянутый сфероид) /152, 156/. Таким образом, форма зародыша определя-

ется балансом указанных причин. В случае же тетрагонально-кубического ФП в титанате бария зародыши не поляризованы, т.е. не нужен учет членов, связанных с энергией деполяризации в (4.71).

Результаты настоящего параграфа можно использовать в теории гетерофазных флуктуаций (§§ 25, 26). Действительно, константа α в (4.10) конкретизируется с помощью выражений (4.62)–(4.64). Далее, второе слагаемое термодинамического потенциала (4.10) можно пополнить энергиями упругости и деполяризации из (4.71), в результате чего β из (4.11) заменится на

$$kT\beta' = kT\beta + \frac{1}{2} (\sigma_{ij}^0 \epsilon_{ij}^0 - J) + \frac{4\pi D P_0^2}{\epsilon^*(1-D)+D} \quad (4.72)$$

Выражение (4.72) не будет полным, если не учесть направление поляризации зародышей и их электростатическое взаимодействие. Часть указанных проблем рассмотрена в /126/.

§28. Кинетика образования зародышей новой фазы

Для интерпретации процессов полиморфного превращения в металлах и сплавах В.И. Архаров предложил механизм ФП, основанный на геометрии превращения, косвенно ограниченной условиями энергетической устойчивости возникающей новой фазы /147/. Поскольку часто перестройка решетки при ФП происходит таким образом, что элементарная ячейка новой фазы получается в результате искажения ячейки старой фазы, то можно считать перестройку решетки при этом происходящей упорядоченным механизмом, который представим в следующем виде.

Вначале в небольшой группе атомов флуктуационным путем происходят небольшие смещения, благодаря которым эта группа приобретает такую конфигурацию, как если бы она входила в состав решетки новой фазы. Далее происходят смещения атомов, ближайших к пере-

строившейся группе, причем эти смещения predeterminedены большей энергетической устойчивостью возникшей конфигурации. Первоначальная (зародышевая) область последней при этом расширяется. Дальнейшее увеличение этой области происходит "эстафетной" передачей смещений от атома к атому в каждом из кристаллографических направлений в решетке. Абсолютная величина смещения при этом увеличивается пропорционально удалению от исходного центра перестройки. Эстафетная связанность атомных перемещений приводит к тому, что большая область исходной решетки когерентно перестраивается в большой участок новой фазы.

Размеры такой области определяются разрывом когерентности, возможность которого возрастает с величиной необходимого перемещения ξ , т.е. с удалением от центра перестройки. Когда ξ превышает некоторую критическую величину $\xi_{кр}$, становится возможным нарушение правильной эстафетной передачи следующим, более удаленным атомам. Тогда когерентная связь между уже перестроившейся частью решетки с еще неперестроившейся будет разорвана.

Таким образом, из флуктуационной перегруппировки, начавшейся в исходном центре, развивается когерентная перестройка решетки в пределах некоторой области, на периферии которой происходит разрыв когерентности и остановка дальнейшего распространения перестройки. Внутри области все атомные перемещения не превышают $\xi_{кр}$.

На основе этого метода были рассчитаны области когерентной перестройки для ряда конкретных случаев, например, превращения аустенита в мартенсит /157/ и превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в кобальте /158/.

Рассмотрим некоторые результаты этого метода для сегнетоэлектрического ФП в титанате бария. Выше ТФП титанат бария имеет размеры ячейки $a = b = c = 4 \text{ \AA}$, а ниже ТФП при 20°C соответ-

венно $a = 3,993 \text{ \AA}$, $c = 4,032 \text{ \AA}$ /89,148/. Экспериментально установлено, что при ТФП происходит гомогенное расширение кубической решетки вдоль одной из осей, которая становится осью c , и сжатие вдоль двух других осей /89,159/. Смещение ионов достаточно рассмотреть для подрешетки бария, т.к. изменение её однозначно связано с ФП. Изменение структурных параметров при ТФП для бариевой подрешетки равны $\Delta c \approx 0,01 \text{ \AA}$ и $\Delta a \approx 0,005 \text{ \AA}$ /130/.

Фиксируем какой-либо атом бария в качестве неподвижного центра перестройки. Тогда положение любого другого атома бария можно задать тремя числами $\{n, m, p\}$, являющимися проекциями его на кристаллографические оси, проходящие через центр перестройки. Смещение каждого иона происходит в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. по диагонали параллелепипеда, построенного на этих смещениях. Это результирующее смещение для каждого из ионов области когерентной перестройки не должно превосходить $\xi_{кр}$, откуда для узла $[[n, m, p]]$

$$(n \cdot \Delta a)^2 + (m \cdot \Delta b)^2 + (p \cdot \Delta c)^2 \leq \xi_{кр}^2, \quad (4.73)$$

или

$$\frac{n^2}{\left(\frac{\xi_{кр}}{\Delta a}\right)^2} + \frac{m^2}{\left(\frac{\xi_{кр}}{\Delta b}\right)^2} + \frac{p^2}{\left(\frac{\xi_{кр}}{\Delta c}\right)^2} \leq 1, \quad (4.74)$$

т.е. огибающей области новой фазы является поверхность сфероида. Теперь необходимо разумным образом выбрать величину $\xi_{кр}$. Она не может равняться постоянной решетки, как это делалось в /147,157,158/, поскольку в конденсированном состоянии такие смещения в массовом масштабе невозможны /160/. Согласно /161/ отношение амплитуды колебаний в точке плавления к постоянной решетки оказывается почти не зависящим от сорта вещества и равным 0,085. По /162/ это отношение составляет 0,105, а по /31/ соответственно 0,1. Вообще, как это отмечается в /160/, отклонения отдельных атомов относительно центра тяжести всегда имеют величину порядка 0,1 ℓ , где

ℓ - постоянная решетки. В /163, 164/ приводится более высокая оценка, а именно $0,25 \ell$. Таким образом, наиболее оптимальной является оценка $\xi_{кр} = 0,1\alpha$. Используя приведенное значение для $\xi_{кр}$ в (4.74), получаем величины главных осей эллипсоида

$$n_0 = m_0 = E \left(\frac{0,4}{0,005} \right) = 80, \quad p_0 = E \left(\frac{0,4}{0,01} \right) = 40,$$

где символ E означает целую часть от выражения в скобках. Таким образом, по осям "а" и ℓ в направлении к центру перестройки смещается по 80 ионов бария с обеих сторон; в направлении "с" смещается 40 ионов бария с каждой стороны и в направлении от центра перестройки. Отсюда полуоси сплюснутого сфероида равны

$$p_0 \cdot c = 1,604 \cdot 10^{-6} \text{ см}, \quad n_0 \cdot a = m_0 \cdot a \approx 3,196 \cdot 10^{-6} \text{ см},$$

их отношение соответственно

$$x \approx 0,502, \quad (4.75)$$

а объем сфероида

$$V_0 = \frac{4\pi}{3} (p_0 \cdot c) \cdot (n_0 \cdot a)^2 = 68,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3. \quad (4.76)$$

Не повторяя приведенных вычислений для кубически-тетрагонального ФП в титанате свинца при 490°C , укажем основные результаты. Согласно /89, 148/ при комнатной температуре $a = 3,903 \text{ \AA}$, $c = 4,154 \text{ \AA}$, при ТФП $\Delta a = 0,07 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,18 \text{ \AA}$, а выше ТФП - $a = b = c = 4 \text{ \AA}$. Взяв то же значение критерия $\xi_{кр}$, получим

$$n_0 = m_0 = E \left(\frac{0,4}{0,07} \right) = 57, \quad p_0 = E \left(\frac{0,4}{0,18} \right) = 22.$$

Считая, что область когерентной перестройки имеет форму сплюснутого сфероида, будем иметь

$$V_0 \approx 20,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3, \quad x \approx 0,386. \quad (4.77)$$

Для сравнения рассмотрим результаты вычислений, произведенных другими методами. Так в /165/, исходя из динамических представлений, для объема области когерентной перестройки был получен

порядок величины $10^{-17} + 10^{-18}$ см³. Далее, в работе /166/ для V_0 было получено два оценочных значения. Во-первых, исходя из аналитического выражения полуширины кривой теплоемкости, $V_0 \sim 2 \cdot 10^{-18}$ см³. Во-вторых, используя теорию поляризационных флуктуаций, разработанную Фрелихом для обычных диэлектриков, в предположении, что теория верна для сегнетоэлектриков в окрестности ТФП, при этом получается оценка $V_0 \sim 2 \cdot 10^{-19}$ см³. По данным аномальной части теплоемкости сегнетоэлектрического ФП тремя методами в /167/ было найдено, что $V_0 = (1,1 + 14,6) \cdot 10^{-19}$ см³. Наконец, в /125/ дается минимальный размер области новой фазы в числе частиц $q_0 = 3,2 \cdot 10^3$, откуда $V_0 \approx 1,02 \cdot 10^{-19}$ см³. Очевидно, величина (4.76) на один два порядка выше приведенных оценок. Причина этого кроется в нечеткости выбора $\xi_{кр}$. Однако этот недостаток окупается наглядностью описания происходящего явления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Поскольку нижеследующие выводы, полученные для сегнетоэлектрического фазового перехода в титанате бария, справедливы вообще для фазовых переходов в твердом состоянии, то они будут сформулированы общим образом. Конкретизируются для изучаемых сегнетоэлектриков те из выводов, которые в прочих случаях могут не иметь места.

1. В приближении самосогласованного поля кристалла полностью описывается совокупностью одночастичных функций распределения. Количество этих функций равно числу химически однородных подрешеток кристалла (N).

2. Совокупность одночастичных функций распределения является решением системы N нелинейных зацепляющихся интегральных уравнений.

3. Каждое решение системы отвечает фазовому состоянию, поскольку свободная энергия в рассматриваемом приближении является функционалом от одночастичных функций распределения.

4. Фазовый переход между различными кристаллическими модификациями можно рассматривать как точку бифуркации (ветвления). Это значит, что при температуре ветвления от пространственно однородного решения системы уравнений, отвечающего старому фазовому состоянию кристалла, ответвляются решения, соответствующие рождению новых фаз. Поэтому температура ветвления совпадает с температурой фазового перехода.

5. Поскольку каждому отвечающемуся решению отвечает свой самосогласованный потенциал, определяющий динамику частиц кристалла, то фазовый переход существенным образом связан с изменением характера колебаний.

6. Показано, что температура ветвления находится из условия равенства единице какого-либо собственного значения производной Фреге (линеаризованного) нелинейного оператора, задаваемого изучаемой системой уравнений. Порядок кратности этого собственного значения равен размерности ветвления задачи. Величина температуры ветвления определяется плотностью вещества и балансом сил взаимодействия структурных элементов кристалла.

7. Если в температурной области кристаллического состояния имеется несколько точек бифуркации, то они отвечают соответствующему количеству фазовых состояний и фазовых (полиморфных) переходов между ними.

8. Показано, что если температура фазового перехода находится из равенства единице первого собственного значения, то имеет место критический фазовый переход. Все последующие переходы являются некритическими.

9. Построена функция распределения смешанного состояния кристалла в окрестности температуры фазового перехода, которая является линейной комбинацией функций распределения старой и новых фаз, модулированных характеристическими функциями и функциями области кристалла. Последние находятся путем минимизации свободной энергии смешанного состояния в результате отыскания наиболее выгодного разбиения кристалла на непересекающиеся области и размещения в них старой и новой фаз.

10. Поскольку свободная энергия в приближении самосогласованного поля не учитывает эффектов, характерных для реальных кристаллов, то вариационная задача (см. п. 9) способна указать лишь на главные тенденции в развитии процесса фазового превращения. Учет же указанных эффектов может повлиять самым радикальным образом на характер фазового перехода.

11. В рамках излагаемой теории впервые рассмотрены твердые растворы замещения. Кристалл в этом случае дополнительно описывается одночастичными функциями распределения, отвечающими различным сортам замещающих ионов. В результате получено, что температура фазового перехода для твердого раствора зависит как от интегральной характеристики сил взаимодействия, так и от концентрации замещающих ионов и от плотности вещества. Это значит, что наличие замещающих ионов должно смещать температуру фазового перехода в зависимости от их концентрации.

12. Поскольку вариационная задача (см. п. 9) вследствие своей сложности еще не решена, то необходимо воспользоваться дальнейшими приближениями. Хорошая аппроксимация функции распределения смешанного состояния кристалла в окрестности фазового перехода дается в модели гетерофазных флуктуаций Френкелла. Она позволяет выявить аномальное поведение физических величин.

13. На основе модели гетерофазных флуктуаций с учетом распределения зародышей по размерам найдены величина минимального зародыша и средняя величина зародыша новой фазы при температуре фазового перехода для сегнетоэлектрического фазового перехода в титанате бария. Рассмотрена статистика зародышей новой фазы.

14. Исследовано поведение податливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода в титанате бария на основе модели гетерофазных флуктуаций с учетом распределения зародышей новой фазы по размерам.

15. Рассмотрены факторы, влияющие на форму и размеры зародышей новой фазы: эффекты, связанные с поверхностной энергией, стремятся сделать зародыш равноосным, поля внутренних напряжений уплощают зародыш, поле деноляризации способствует вытянутости зародыша. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе в титанате бария наиболее оптимальной является сферическая форма зародыша.

16. На основе геометрии перестройки решетки (метод В.И. Аркарова) при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в титанате бария вычислен объем зародыша новой фазы и определена его форма (сплюснутый сфероид).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проделанная работа является начальным этапом строго статистического рассмотрения фазовых переходов в веществе. Ясно, что только нелинейные уравнения соответствующей теории могут адекватно описать явления неустойчивости в поведении физических систем, и для этого требуется совершенно новый математический аппарат, развивающийся весьма интенсивно в последнее десятилетие. Однако его применение в наиболее теоретически обоснованных случаях чрезвычайно трудоёмко. Поэтому приходится для первоначаль-

ной апробации современного метода исследования использовать более низкие приближения. В этом смысле приближение самосогласованного поля в статистической теории кристаллического состояния дает подходящую интерпретацию для целого ряда явлений, тенденции развития других. Именно поэтому следует всесторонне разработать приближение самосогласованного поля с тем, чтобы до конца исчерпать его возможности и в окончательном виде выяснить границы его применимости. В настоящей диссертации проделана часть указанной программы. Очевидно, всеобъемлющая теория фазовых переходов в веществе, если она когда-нибудь будет создана, будет иметь своим предельным случаем приближение самосогласованного поля и, следовательно, выводы, полученные в настоящем исследовании. Вероятно некоторые из них останутся справедливыми и для указанной теории.

Подводя итоги, можно сказать, что до сих пор были рассмотрены стационарные решения для кинетического уравнения самосогласованного поля статистической теории кристаллического состояния. Они наиболее важны, т.е. все другие (нестационарные) с течением времени к ним стремятся. Хотя только устойчивые решения отвечают практически реализуемым состояниям, необходимо также уметь исследовать решения и в переходных процессах. Поэтому в дальнейшем следует рассмотреть временное развитие явлений в окрестности температуры фазового перехода. Здесь в первую очередь можно ожидать новых результатов для коллективных движений в кристалле и выход на мягкую моду или родственные ей явления.

В настоящей работе основное внимание было уделено принципиальным основам теории и вытекающим из неё новым физическим результатам. Поэтому здесь, вообще говоря, отсутствуют последовательные количественные расчеты и экспериментальный материал используется в качестве иллюстраций. В связи с этим важнейшим на-

правилием последующих исследований должны стать точные расчеты и их сопоставление с экспериментом, например, для температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и её зависимости от концентрации замещающих ионов в перовскитах, теплоемкостей и других физических величин, полученных в предложенной теории. Необходимо также построить отвечающие решения для твердых растворов на основе перовскитов и с их помощью проанализировать физические явления в окрестности фазового перехода. Последнее рассмотрение может дать непосредственные практические результаты, поскольку связано с "конструированием" вещества с заданными свойствами.

Таким образом, последующая работа должна быть продолжена в двух направлениях: теоретическом углублении и сращивании с экспериментом в виде отдачи практических рекомендаций.

В заключение приношу глубокую благодарность Бруно Николаевичу Ролону за руководство работой и постоянную поддержку.

Выражаю искреннюю признательность М. А. Красносельскому, М. А. Гольдману, Т. Т. Цирульскому, Э. П. Шилтеру, а также участникам семинаров В. Я. Фрицберга и кафедры теоретической физики за полезные советы и обсуждения.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Рассмотрим некоторые возможности для нахождения решения уравнения (I.33).

Пусть

$$\rho(\vec{r}) = \sum_g \rho_g e^{i\vec{X}_g \vec{r}}, \quad \rho_g = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{X}_g \vec{r}} d^3\vec{r} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{X}_g \vec{r}} d^3\vec{r}.$$

Условие нормировки $\int_V \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$ преобразуется для интегрирования по одной ячейке к

$$\int_{\Omega_0} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = 1.$$

Из уравнения (I.33) несложно получить нелинейную систему для Фурье-коэффициентов ρ_g :

$$\rho_g = \frac{1}{\lambda \Omega_0} \int_{\Omega_0} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_f \rho_f \Phi_f e^{i\vec{X}_f \vec{r}} - i\vec{X}_g \vec{r} \right\} d^3\vec{r}. \quad (I.I)$$

Сделав в (I.I) замену переменных, получим

$$\rho_g = \frac{1}{\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_f \rho_f \Phi_f e^{if_1 x + if_2 y + if_3 z} - i(g_1 x - i g_2 y - i g_3 z) \right\} dx dy dz.$$

Проанализируем сумму

$$\sum_f \rho_f \Phi_f e^{i\vec{X}_f \vec{r}} = \sum_{k=0}^{\infty} \Phi_k \sum_{f^2=k} \rho_f e^{i\vec{X}_f \vec{r}} = \sum_{k=0}^{\infty} \Phi_k \rho_k(\vec{r}),$$

определяя функцию

$$\rho_k(\vec{r}) \leq \sum_{f^2=k} \rho_f \leq \sum_{f^2=k} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{\alpha_k}{\Omega_0},$$

где α_k есть число троек чисел целых положительных и отрицательных, включая нуль, сумма квадратов которых равна k , например, $\alpha_0 = 1$, $\alpha_1 = 6$, $\alpha_2 = 12$, $\alpha_3 = 8$, $\alpha_4 = 6$, $\alpha_5 = \alpha_6 = 24, \dots$

В §9 показывается, что

$$|\Phi_k| > |\Phi_{k+1}|, \quad k = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 = 0, 1, 2, \dots$$

и эта последовательность быстро сходится к нулю. Поэтому в сумме

$$\sum_{k=0}^{\infty} \Phi_k \rho_k(\vec{r})$$

целесообразно оставлять только несколько первых членов, а остальными пренебречь. Таким образом,

$$\int_{\Omega_0} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k=0}^{k_0} \Phi_k \rho_k(\vec{r}) - i \vec{K}g \vec{r} \right\} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k=k_0+1}^{\infty} \Phi_k \rho_k(\vec{r}) \right\} d^3 \vec{r} =$$

$$= \mu \int_{\Omega_0} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k=0}^{k_0} \Phi_k \rho_k(\vec{r}) - i \vec{K}g \vec{r} \right\} d^3 \vec{r},$$

где μ есть значение экспоненты $\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k=k_0+1}^{\infty} \Phi_k \rho_k(\vec{r}) \right\}$ в некоторой точке объема ячейки Ω_0 в соответствии с теоремой о среднем

[70,3.012/. Считая остаток ряда в экспоненте малым, получим, что

$$\mu = 1.$$

Уравнение

$$\rho_g = \frac{\mu}{\lambda \Omega_0} \int_{\Omega_0} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k=0}^{k_0} \Phi_k \rho_k(\vec{r}) - i \vec{K}g \vec{r} \right\} d^3 \vec{r} \quad (I.3)$$

для $\mu = 1$ и $k_0 = 1$ было рассмотрено в [32,33/ (см. также §3). В этом случае нетрудно получить, что

$$\rho_g = \frac{1}{\lambda \Omega_0} \exp \left\{ -\frac{\rho_0 \Phi_0}{\theta} \right\} \cdot \int_{\Omega_0} \exp \left\{ -\frac{\Phi_1}{\theta} \rho_1(\vec{r}) - i \vec{K}g \vec{r} \right\} d^3 \vec{r}, \quad (I.4)$$

$$\rho_1(\vec{r}) = (\rho_{100} + \rho_{\bar{1}00}) \cos \frac{2\pi x}{a_1} + i (\rho_{100} - \rho_{\bar{1}00}) \sin \frac{2\pi x}{a_1} +$$

$$+ (\rho_{010} + \rho_{0\bar{1}0}) \cos \frac{2\pi y}{a_2} + i (\rho_{010} - \rho_{0\bar{1}0}) \sin \frac{2\pi y}{a_2} +$$

$$+ (\rho_{001} + \rho_{00\bar{1}}) \cos \frac{2\pi z}{a_3} + i (\rho_{001} - \rho_{00\bar{1}}) \sin \frac{2\pi z}{a_3}.$$

Поскольку интеграл в (I.4) имеет разделяющиеся переменные, то достаточно рассмотреть вычисления для одной из переменных.

$$\int_0^{a_1} \exp \left\{ -\frac{\Phi_1}{\theta} \left[(\rho_{100} + \rho_{\bar{1}00}) \cos \frac{2\pi x}{a_1} + i (\rho_{100} - \rho_{\bar{1}00}) \sin \frac{2\pi x}{a_1} \right] - i \frac{2\pi x}{a_1} g_1 \right\} dx =$$

$$= \frac{a_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\frac{\Phi_1}{\theta} (\mathcal{L} \cos t + i M \sin t) - i g_1 t \right\} dt.$$

Вдeсь использованы обозначения:

$$\mathcal{L} = \rho_{100} + \rho_{\bar{1}00}, \quad M = \rho_{100} - \rho_{\bar{1}00}. \quad (I.5)$$

Применяя формулу (I.622.3) из /70/, получим

$$\mathcal{L} \cos t + i M \sin t = \sin(t + \gamma),$$

где

$$\operatorname{tg} \gamma = -i \frac{\mathcal{L}}{M}, \quad \gamma = \frac{1}{2i} \ln \frac{M + \mathcal{L}}{M - \mathcal{L}}.$$

Сделаем следующую замену переменных:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\frac{\Phi_1}{\Theta} \sin(t + \gamma) - i q_1 t \right\} dt &= \int_{-\pi + \gamma}^{\pi + \gamma} \exp \left\{ -\frac{\Phi_1}{\Theta} \sin(x + \pi) + i q_2 (x - \gamma + \pi) \right\} dx = \\ &= \exp \left\{ -i q_1 (\pi - \gamma) \right\} \int_{-\pi + \gamma}^{\pi + \gamma} \exp \left\{ \frac{\Phi_1}{\Theta} \sin x - i q_1 x \right\} dx = (-1)^{q_2} e^{i q_1 \gamma} \int_{-\pi + \gamma}^{\pi + \gamma} \exp \left\{ -i q_1 x + i \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right) \sin x \right\} dx. \end{aligned}$$

Поскольку период подынтегральной функции равен 2π , то /84, стр. 28-29/ в пределах интегрирования можно убрать слагаемое γ .

Используя также интегральное представление для функции Бесселя /70, (8.4II.1)/, окончательно получим

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_0} \exp \left\{ -\frac{\Phi_1}{\Theta} \rho_1(\vec{r}) - i \vec{K} q \vec{r} \right\} d^3 \vec{r} = \\ = \Omega_0 (-1)^{q_1 + q_2 + q_3} e^{i(q_1 r_1 + q_2 r_2 + q_3 r_3)} \mathfrak{J}_{q_1} \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right) \mathfrak{J}_{q_2} \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right) \mathfrak{J}_{q_3} \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right). \end{aligned}$$

Рассмотрим экспоненту

$$e^{i q_1 r_1} = \exp \left\{ i q_1 \frac{1}{2i} \ln \left(-\frac{\rho_{100}}{\rho_{\bar{1}00}} \right) \right\} = \left(-\frac{\rho_{100}}{\rho_{\bar{1}00}} \right)^{\frac{q_1}{2}}.$$

Поскольку, однако, функция $\rho(\vec{r})$ является действительной, то $\rho_{100}^* = \rho_{\bar{1}00} = \rho_{100}$ и поэтому система примет окончательно следующий вид

$$\rho_0 = \frac{1}{\lambda} \exp \left\{ -\frac{\Phi_0 \rho_0}{\Theta} \right\} (-1)^{\frac{3}{2}(q_1 + q_2 + q_3)} \mathfrak{J}_{q_1} \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right) \mathfrak{J}_{q_2} \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right) \mathfrak{J}_{q_3} \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right). \quad (I.6)$$

Для ρ_0 получим трансцендентное уравнение

$$\rho_0 \exp \left(\frac{\Phi_0 \rho_0}{\Theta} \right) = \frac{1}{\lambda} \mathfrak{J}_0^3 \left(-\frac{i \Phi_1}{\Theta} \right).$$

Используя связь бesselевой функции J_ν с бesselевой функцией мнимого аргумента I_ν /70,(8.406.3)/

$$J_{q_1} \left(-\frac{i\varphi_1}{e} \right) = i^{q_1} I_{q_1} \left(-\frac{\varphi_1}{e} \right),$$

получаем

$$\rho_0 \exp \left(\frac{\varphi_0 \rho_0}{e} \right) = \frac{1}{\lambda} I_0^3 \left(-\frac{\varphi_1}{e} \right). \quad (1.7)$$

С учетом (1.7) уравнение (1.6) можно переписать иначе:

$$\rho_0 = \frac{\rho_0}{I_0^3 \left(-\frac{\varphi_1}{e} \right)} (-1)^{q_1+q_2+q_3} J_{q_1} \left(-\frac{i\varphi_1}{e} \right) J_{q_2} \left(-\frac{i\varphi_1}{e} \right) J_{q_3} \left(-\frac{i\varphi_1}{e} \right). \quad (1.8)$$

Теперь по коэффициентам Фурье (1.8) нетрудно восстановить функцию, используя один из рядов бesselевых функций /70,(8.5II.1)/, в результате чего получаем (1.36).

В принципе можно рассмотреть случай $m = 1$, $n_0 = 2$, но тогда объем вычислений значительно увеличится.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Задача на собственные значения и собственные функции для линейного оператора $A_{\nu}^{\dagger}(u_0, \theta_0)$. Метод Келлога

Рассмотрим задачу (2.3) на собственные значения и собственные функции другим методом, чем это было сделано в §8. Поскольку ядро уравнения (2.3) является симметричным и ограниченным, то можно воспользоваться методом Келлога /64/.

Пусть интегральный оператор B действует следующим образом

$$(Bw)(\vec{r}) = \alpha \int_V \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad \alpha = \frac{1}{\theta_0 \nu_0} \quad (\text{II.I})$$

Далее, исходя из некоторой известной ("затравочной") функции $f_0(\vec{r})$, можно построить последовательность функций

$$f_n = B^n f_0, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

С помощью нормы функций f_n определим следующую последовательность чисел

$$r_n = \frac{\|f_n\|}{\|f_{n-1}\|}, \quad n = 1, 2, \dots$$

и рассмотрим для неё предел

$$r = \lim_{n \rightarrow \infty} r_n \quad (\text{II.2})$$

Введем также последовательность нормированных функций

$$g_n(\vec{r}) = \frac{f_n(\vec{r})}{\|f_n\|}, \quad \|g_n\| = 1$$

и её предельную функцию

$$h(\vec{r}) = \lim_{n \rightarrow \infty} g_n(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

Тогда согласно методу Келлога собственными функциями и собственными значениями оператора B^2 будут соответственно $h(\vec{r})$ и τ . Теперь нетрудно решить ту же задачу для оператора B . Положив

$$\psi = h + \frac{1}{\tau} B h, \quad \chi = h - \frac{1}{\tau} B h,$$

будем иметь

$$B\psi = \tau\psi, \quad B\chi = -\tau\chi.$$

Так как $\psi + \chi = 2h \neq 0$, то ψ и χ не могут быть одновременно равны нулю; следовательно, из чисел τ и $-\tau$ хотя бы одно является значением оператора B .

Ватрабочную функцию $f_0(\vec{r})$ возьмем в виде разложения в ряд Фурье:

$$f_0(\vec{r}) = \sum_{\mathfrak{q}} \alpha_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{K}_{\mathfrak{q}} \vec{r}}. \quad (\text{П.4})$$

Её можно также переписать в другом виде, перегруппировав члены ряда (П.4), именно:

$$f_0(\vec{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mathfrak{q}^2=k} \alpha_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{K}_{\mathfrak{q}} \vec{r}} = \sum_{k=0}^{\infty} h_k(\vec{r}), \quad h_k(\vec{r}) = \sum_{\mathfrak{q}^2=k} \alpha_{\mathfrak{q}} e^{i\vec{K}_{\mathfrak{q}} \vec{r}}$$

Нетрудно убедиться, что общий член $f_n(\vec{r})$ последовательности $(f_n)_{n \in \omega}$ имеет вид

$$f_n(\vec{r}) = d^n \sum_{k=0}^{\infty} \varphi_k^n h_k(\vec{r}),$$

где было использовано свойство (2.22), а его норма дается выражением

$$\|f_n\|^2 = \int_V \overline{f_n(\vec{r})} f_n(\vec{r}) d^3\vec{r} = d^{2n} \sum_{k=0}^{\infty} b_k |\varphi_k|^{2n}, \quad b_k = \sum_{\mathfrak{q}^2=k} |\alpha_{\mathfrak{q}}|^2.$$

Приступим теперь к конструированию последовательности чисел τ_n .

Из определения следует, что

$$\tau_n = d \left(\frac{\sum_{k \in \mathbb{R}} b_k |\varphi_k|^{2n}}{\sum_{k=0}^{\infty} b_k |\varphi_k|^{2(n-1)}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Это выражение можно сделать более компактным:

$$r_n = \mathcal{L} \left(\left[\frac{d}{d\lambda} \sqrt{\sum_{k=0}^{\infty} b_k (|\varphi_k|^2 + \lambda)^n} \right]_{\lambda=0} \right)^{-1/2}$$

Для вычисления r по формуле (П.2) рассмотрим следующий промежуточный предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\sum_{k=0}^{\infty} b_k (|\varphi_k|^2 + \lambda)^n \right]^{1/n} = |\varphi_{k_0}|^2 + \lambda.$$

Здесь целое число k принимает такое значение k_0 , при котором функция $|\varphi_k|^2$ достигает наибольшего значения. Отсюда и (2.23) сразу же получаем, что

$$r = \mathcal{L} |\varphi_0|. \quad (\text{П.5})$$

Вычислим таким же образом функцию $h(\vec{r})$ по формуле (П.3). Опять для удобства рассмотрим промежуточный предел:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\varphi_k^n}{\left(\sum_{k=0}^{\infty} b_k |\varphi_k|^{2n} \right)^{1/2}} = \begin{cases} 0, & k \neq k_0, \\ \frac{1}{\sqrt{b_{k_0}}}, & k = k_0, \end{cases}$$

где k_0 имеет тот же смысл, как и выше, т.е. $k_0 = 0$. Поэтому окончательно имеем

$$h(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{f_0(\vec{r})}{\sqrt{b_0}} = \frac{1}{\sqrt{V b_0}} \sum_{q^2=0} \alpha_q e^{i\vec{k}_q \vec{r}} \quad (\text{П.6})$$

Теперь, однако, возникает проблема обнаружения всех возможных собственных значений и собственных функций. Это можно сделать следующим образом. Действительно, из-за произвольности затравочной функции рассмотрим случай, когда в (П.7) все $\alpha_q = 0$ при $q^2 < n$ и все $\alpha_q \neq 0$ при $q^2 \geq n$. Тогда соотношения (П.5) и (П.6) преобразуются к виду

$$r = \mathcal{L} |\varphi_n|, \quad h(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V b_n}} \sum_{q^2 \geq n} \alpha_q e^{i\vec{k}_q \vec{r}}.$$

Остается пронумеровать собственные значения и собственные функции, т.е.

$$\tau_k = \mathcal{L}|\Phi_k|, \quad h_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}b_k} \sum_{q^2=k} a_q e^{i\vec{X}_q \vec{r}}, \quad k = 0, 1, \dots$$

Непосредственными вычислениями можно убедиться в том, что

$$\frac{1}{\tau_k} (Bh_k)(\vec{r}) = \text{sign } \Phi_k \cdot h_k(\vec{r}),$$

или в эквивалентной форме

$$(Bh_k)(\vec{r}) = \mathcal{L}\Phi_k h_k(\vec{r}).$$

Отсюда следует, что собственные значения оператора (П.1) есть числа $\mathcal{L}\Phi_k$ $k = 0, 1, 2, \dots$. Этим числам отвечают собственные функции $h_k(\vec{r})$, представляющие суммы экспонент, каждая из которых также является собственной функцией оператора B , отвечающей тому же собственному значению. Указанные экспоненты образуют базис соответствующего собственного подпространства оператора B , который в ортонормированном виде можно записать следующим образом:

$$h_{k,m}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{X}_{q_m} \vec{r}}, \quad m = 1, 2, \dots, \alpha_k, \quad (\text{П.7})$$

где с помощью индекса m пронумерованы все тройки чисел q , для которых $q^2 = k$, и их количество равно α_k . Это же число α_k равно кратности собственного значения (размерности собственного подпространства).

Поскольку система ортонормированных функций (П.7) ($k=0, 1, 2, \dots$) является полной, то тем самым числами $\mathcal{L}\Phi_k$ исчерпываются все собственные значения оператора (П.1).

Таким образом, собственными значениями оператора B являются числа $\mathcal{L}\Phi_k$ ($k = 0, 1, 2, \dots$), а отвечающие им собственные функции есть (П.7).

В дальнейшем потребуется рассмотреть еще одну задачу на собственные значения и собственные функции, именно:

$$\int_V [\mathcal{L}\Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) - \sum_{\ell=1}^{\alpha_{k_0}} h_{k_0,\ell}(\vec{r}) h_{k_0,\ell}^*(\vec{r}')] w(\vec{r}) d^3\vec{r}' = \tau w(\vec{r}). \quad (\text{П.8})$$

Учитывая представление ядра

$$\mathcal{L}\Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{\alpha_k} r_k h_{k,\ell}(\vec{r}) h_{k,\ell}^*(\vec{r}'),$$

задача (П.8) переписывается в виде

$$\int_V \left[\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{\alpha_k} r_k h_{k,\ell}(\vec{r}) h_{k,\ell}^*(\vec{r}') \right] w(\vec{r}') d^3\vec{r}' = \tau w(\vec{r}),$$

где штрих у суммы означает пропуск k , равного k_0 . Взяв $w(\vec{r})$ в виде разложения в ряд Фурье, получим из последнего равенства

$$\sum_{k=0}^{\infty} (r_k - \tau) \sum_{\ell=1}^{\alpha_k} w_{q_\ell} h_{k,\ell}(\vec{r}) - \tau \sum_{\ell=1}^{\alpha_{k_0}} w_{q_\ell} h_{k_0,\ell}(\vec{r}) = 0. \quad (\text{П.9})$$

Тождество (П.9) имеет место, если при $\tau = r_{k^*}$ ($k^* \neq k_0$) все $w_{q_\ell} = 0$ с $q_\ell^2 \neq k^*$ и $w_{q_\ell} \neq 0$ с $q_\ell^2 = k^*$. Если $\tau = r_{k_0}$, то равенство (П.9) выполняется при $w_{q_\ell} = 0$ с $q_\ell^2 = 0, 1, 2, \dots$. Поскольку собственная функция задачи (П.8), отвечающая $\tau = r_{k_0}$, равна нулю, то это значение не является собственным. Таким образом, собственными значениями и собственными функциями задачи (П.8) являются соответственно числа $\mathcal{L}\Phi_k$ и функции (П.7) при условии $k \neq k_0$.

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Рассмотрим вычисление коэффициентов Φ_g для кубической грани-
центрированной кристаллической решетки аргона. В качестве основ-
ных периодов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ возьмём векторы, проведенные из вершины
элементарного кубика к центрам прилегающих граней. Очевидно, $a_1 =$
 $= a_2 = a_3 = a$, а объем элементарной ячейки $\Omega_0 = a^3/\sqrt{2}$. Единичные
векторы в такой косоугольной системе координат суть

$$\vec{e}_1 = \frac{1}{a_1} \vec{a}_1, \quad \vec{e}_2 = \frac{1}{a_2} \vec{a}_2, \quad \vec{e}_3 = \frac{1}{a_3} \vec{a}_3,$$

а радиусы-векторы, соответственно,

$$\vec{\xi} = \xi_1 \vec{e}_1 + \xi_2 \vec{e}_2 + \xi_3 \vec{e}_3.$$

Уравнение (I.40) в нашей системе координат примет вид

$$u(\vec{\xi}) + \frac{1}{\lambda \theta v} \int_V \Phi(|\vec{\xi} - \vec{\xi}'|) e^{u(\vec{\xi})} d^3 \vec{\xi}' = 0. \quad (\text{III.1})$$

Очевидно, по отношению к (III.1) можно переформулировать все, что
известно для уравнения (I.40). Мы лишь ограничимся вычислением
коэффициентов Φ_g , чтобы в §10 детальнее проанализировать возник-
новение температуры бифуркации. По определению

$$\Phi_g = - \int_V \Phi(|\vec{\xi}|) \exp \left\{ -2\pi i \left(\frac{g_1 \xi_1}{a_1} + \frac{g_2 \xi_2}{a_2} + \frac{g_3 \xi_3}{a_3} \right) \right\} d^3 \vec{\xi}. \quad (\text{III.2})$$

Перейдем вначале к прямоугольной системе координат. Пусть при
этом

$$\vec{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{i} + \vec{j}), \quad \vec{e}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{e}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{i} + \vec{k}).$$

Для одного и того же радиуса-вектора можно теперь записать связь
компонент в обеих системах координат:

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x + y - z), \quad \xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (-x + y + z), \quad \xi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x - y + z).$$

Отсюда для якобиана преобразования координат получаем, что

$$J = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{vmatrix} = \sqrt{2}.$$

Для показателя экспоненты в (Ш.1) имеем

$$\frac{q_1 \xi_1}{a_1} + \frac{q_2 \xi_2}{a_2} + \frac{q_3 \xi_3}{a_3} = \frac{1}{a\sqrt{2}} (q'_1 x + q'_2 y + q'_3 z),$$

$$q'_1 = q_1 - q_2 + q_3, \quad q'_2 = q_1 + q_2 - q_3, \quad q'_3 = -q_1 + q_2 + q_3. \quad (\text{Ш.3})$$

Таким образом, для (Ш.2) получаем следующее выражение в прямоугольной системе координат:

$$\Phi_g = - \int_V \Phi(|\vec{r}|) \exp \left\{ -2\pi i \left(\frac{q'_1 x}{a_1} + \frac{q'_2 y}{a_2} + \frac{q'_3 z}{a_3} \right) \right\} \sqrt{2} \, dx dy dz.$$

В последнем интеграле теперь можно перейти к сферической системе координат, т.е.

$$\Phi_g = -2\pi\sqrt{2} \int_0^\infty dr r^2 \Phi(|\vec{r}|) \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \cos \left[\frac{2\pi}{a\sqrt{2}} \sqrt{q_1'^2 + q_2'^2 + q_3'^2} r \cos\vartheta \right].$$

Используя результаты §9, для последнего интеграла будем иметь

$$\Phi_g = -16\pi\sqrt{2} \delta_6^3 J(x), \quad (\text{Ш.4})$$

$$x = \frac{2\pi\delta}{a\sqrt{2}} \sqrt{(q_1 - q_2 + q_3)^2 + (q_1 + q_2 - q_3)^2 + (-q_1 + q_2 + q_3)^2}.$$

Выражение (Ш.4) перепишем также в другом виде, именно:

$$\Phi_g = \Phi_{k'}, \quad k' = q_1'^2 + q_2'^2 + q_3'^2 = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{Ш.5})$$

где q'_1, q'_2, q'_3 определяются по (Ш.3). В заключение отметим также, что

$$q_1'^2 + q_2'^2 + q_3'^2 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + (q_1 - q_2)^2 + (q_1 - q_3)^2 + (q_2 - q_3)^2. \quad (\text{Ш.6})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Исследование уравнения разветвления в одномерном
случае /52/

Чтобы обнаружить некоторые особенности, выдвинем без ограничения общности рассмотрения некоторые предположения относительно коэффициентов уравнения разветвления (2.44). Прежде всего запишем его следующим образом:

$$\sum_{k=m}^{\infty} L_{k0} \xi^k + \sum_{k=0}^{\infty} \xi^k \sum_{v=n}^{\infty} L_{kv} \lambda^v = 0, \quad (IV.1)$$

где $m \geq 2$, $n \geq 1$. Пусть, кроме того, $L_{kv} = 0$ при $v < n_k$ и $L_{kv} \neq 0$ при $v = n_k$, $k = 0, 1, 2, \dots, m$, $n \geq n_1 \geq n_2 \geq \dots \geq n_{m-1} \geq n_m = 0$. Решение (IV.1) будем искать в виде ряда

$$\xi = \xi_{\varepsilon} \lambda^{\varepsilon} + \xi_{\varepsilon'} \lambda^{\varepsilon'} + \xi_{\varepsilon''} \lambda^{\varepsilon''} + \dots, \quad (IV.2)$$

где $\varepsilon < \varepsilon' < \varepsilon'' < \dots$, $\xi_{\varepsilon} \neq 0$, или, кратко,

$$\xi = \xi_{\varepsilon} \lambda^{\varepsilon} + \nu, \quad (IV.3)$$

где $\nu = o(\lambda^{\varepsilon})$ при $\lambda \rightarrow 0$.

Для нахождения возможных значений ε и ξ_{ε} подставим (IV.3) в (IV.1), соберем члены с одинаковыми степенями λ и приравняем нулю коэффициенты при этих степенях. Начнем с наименьшей степени. Пока ε не определено, неизвестно какие из полученных членов имеют наименьший порядок по λ . Можно лишь утверждать, что наименьшие члены находятся среди следующих

$$L_{0n} \lambda^n, \xi L_{1n} \lambda^{n+\varepsilon}, \xi^2 L_{2n_2} \lambda^{n_2+2\varepsilon}, \dots, \xi_{\varepsilon}^m L_{m0} \lambda^{\varepsilon m}. \quad (IV.4)$$

Степени λ будем записывать как $\rho_i + i\epsilon$ $i = 0, 1, \dots, m$, где $\rho_0 = n$, $\rho_1 = n_1, \dots, \rho_{m-1} = n_{m-1}$, $\rho_m = 0$. Среди членов (IV.4) по крайней мере два должны быть с низшими совпадающими показателями у λ , поскольку коэффициенты при них отличны от нуля и лишь их комбинация может дать необходимый нуль, а остальные показатели должны быть не меньше их.

Для отыскания возможных значений ϵ воспользуемся методом диаграмм Ньютона. Возьмём в плоскости прямоугольную систему координат и построим точки (k, ρ_k) $k = 0, 1, \dots, m$. Ломаная \mathcal{L} , ограничивающая снизу выпуклую оболочку множества точек (k, ρ_k) , называется диаграммой Ньютона [51]. Указанную оболочку образует множество точек вида

$$\sum_{k=0}^m \alpha_k (k, \rho_k), \quad \sum_{k=0}^m \alpha_k = 1, \quad \alpha_k \geq 0.$$

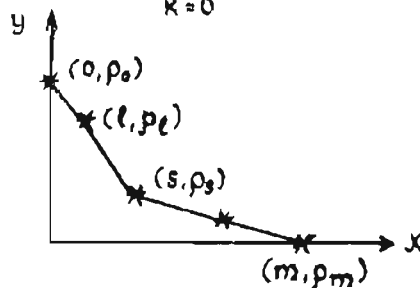


Рис. I

Диаграмма Ньютона может состоять из трех участков: убывающего, горизонтального и возрастающего. Убывающий участок дает малые решения $\xi = \xi(\lambda)$, для которых $\xi(0) = \xi_\epsilon$. Возрастающий участок дает решения $\xi = \xi(\lambda)$, для которых $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \xi(\lambda) = \infty$. Диаграмма Ньютона для уравнения разветвления состоит, вообще говоря, из счетного числа отрезков. Так как нас интересуют лишь малые решения, то следует рассматривать убывающий участок диаграммы, определяющей положительные ϵ для (IV.2). Ясно, что убывающий участок диаграммы всегда состоит из конечного числа отрезков.

Для определения членов ряда (IV.2) строится убывающий участок диаграммы Ньютона (см. Рис. I). Все возможные положительные ϵ определяются как тангенсы углов между отдельными участками ломаной

и отрицательным направлением оси абсцисс. Количество таких участков определяет число малых решений уравнения разветвления и для каждого из них решение отыскивается следующим образом. Пусть, например, ξ найдено при помощи отрезка на Рис. 2, начинающегося в точке (m_1, n_1) и оканчивающегося в точке (m_i, n_i) .

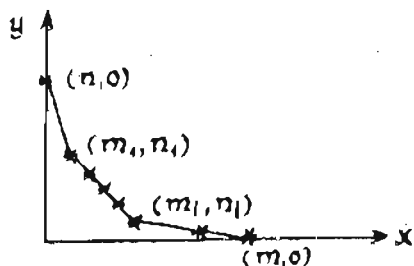


Рис. 2

Для определения коэффициента ξ_ϵ и построения ряда (IУ.2) перепишем (IУ.1) в виде

$$L_{m_1, n_1} \xi^{m_1} \lambda^{n_1} + L_{m_2, n_2} \xi^{m_2} \lambda^{n_2} + \dots + L_{m_i, n_i} \xi^{m_i} \lambda^{n_i} + \sum_{\nu} \sum_{\mu} L_{\mu\nu} \xi^{\mu} \lambda^{\nu} = 0, \tag{IУ.5}$$

где $(m_2, n_2), (m_3, n_3), \dots$ - другие из построенных точек, оказавшихся на рассматриваемом отрезке диаграммы Ньютона. Пусть q - наибольший общий делитель натуральных чисел $n_1 - n_i$ и $m_i - m_1$. Тогда $m_i - m_1 = 6q$, $n_1 - n_i = \tau q$ и $\xi = r/s$. По определению ξ непосредственно имеем

$$m_1 r + n_1 s = m_2 r + n_2 s = \dots = m_i r + n_i s < \mu r + \nu s. \tag{IУ.6}$$

Последнее соотношение позволяет сделать в (IУ.5) замену переменных

$$\xi = x^r \eta, \quad \lambda = x^s, \tag{IУ.7}$$

приводящую к уравнению

$$(L_{m_1, n_1} \eta^{m_1} + L_{m_2, n_2} \eta^{m_2} + \dots + L_{m_i, n_i} \eta^{m_i}) x^{m_1 r + n_1 s} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} L_{\mu\nu} x^{\mu r + \nu s} \eta^{\mu} = 0.$$

Перепишем последнее уравнение иначе:

$$\Psi(\eta, x) = L_{m_1 n_1} \eta^{m_1} + L_{m_2 n_2} \eta^{m_2} + \dots + L_{m_i n_i} \eta^{m_i} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} L_{\mu\nu} \eta^{\mu} x^{\nu} = 0, \quad (IV.8)$$

где в силу (IV.6) $p = (nr + vs) - (m_1 r + n_1 s) > 0$. При $x = 0$, сократив на η^{m_1} , получим так называемое определяющее уравнение для данного отрезка

$$L_{m_1 n_1} + L_{m_2 n_2} \eta^{m_2 - m_1} + \dots + L_{m_i n_i} \eta^{m_i - m_1} = 0. \quad (IV.9)$$

Пусть (IV.9) имеет простые корни $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{\delta}, \dots, \eta_{sq}$. Тогда (IV.8) примет вид

$$\Psi(\eta, x) = L_{m_i n_i} \eta^{m_i} (\eta - \eta_1) \dots (\eta - \eta_{\delta}) \dots (\eta - \eta_{sq}) + \sum_{\mu} \sum_{\nu} L_{\mu\nu} \eta^{\mu} x^{\nu} = 0,$$

а значит, $\Psi(\eta_{\delta}, 0) = 0$ и $\Psi'_{\eta}(\eta_{\delta}, 0) \neq 0$. Следовательно, по теореме о неявных функциях

$$\eta = \eta_{\delta} + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{\delta i} x^i, \quad \delta = 1, 2, \dots, sq,$$

откуда

$$\xi = \eta_{\delta} x^r + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{\delta i} x^{r+i},$$

или окончательно

$$\xi = \eta_{\delta} \lambda^{\frac{r}{s}} + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{\delta i} \lambda^{\frac{r+i}{s}} \quad (\delta = 1, 2, \dots, sq). \quad (IV.10)$$

Таким образом, если уравнение (IV.9) имеет простые корни, то по (IV.10) получаем $m_i - m_1$ различных решений. Если уравнения типа (IV.9), соответствующие всем отрезкам убывающей части диаграммы Неймана имеют простые корни, то задача будет решена и мы найдем все m малых решений уравнения (IV.1).

Для вычисления $\alpha_{\delta i}$ ($i = 1, 2, \dots$) можно воспользоваться способом неопределенных коэффициентов, т.е. подставить (IV.10) в (IV.1), собрать члены с одинаковыми степенями λ и приравнять

нулю коэффициенты при них. При этом каждый коэффициент $\alpha_{\delta i}$ выра-
зится через η_{δ} , коэффициенты $L_{k\nu}$ ($k + \nu \leq i$) и через преды-
дущие коэффициенты $\alpha_{\delta 1}, \alpha_{\delta 2}, \dots, \alpha_{\delta(i-1)}$.

Случай, когда η_{δ} является кратным корнем уравнения (IV.9)
подробно рассмотрен в /52, §2.5/.

ПРИЛОЖЕНИЕ У

Вычислим интеграл

$$\int_V \exp \left[\xi \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right] d^3 \vec{r},$$

который после замены переменных принимает вид

$$\frac{\Omega_0}{\pi^3} \int_0^{2\pi N_1} e^{\xi \cos t_1} dt_1 \int_0^{2\pi N_2} e^{\xi \cos t_2} dt_2 \int_0^{2\pi N_3} e^{\xi \cos t_3} dt_3,$$

где использовано также свойство четности подынтегральной функции.

Рассмотрим теперь интеграл

$$\int_0^{2\pi N_1} e^{\xi \cos t_1} dt_1,$$

который можно представить в виде суммы $2N_1$ интегралов по промежуткам длиной π , причем N_1 нечетных промежутков и N_1 четных дадут в искомый интеграл вклады соответственно

$$N_1 \int_0^{\pi} e^{\xi \cos t_1} dt_1, \quad N_1 \int_0^{\pi} e^{-\xi \cos t_1} dt_1.$$

Используя соотношение (8.431.3) из /70/ (интегральное представление функции Бесселя многого аргумента), получим

$$\int_0^{2\pi N_1} e^{\xi \cos t_1} dt_1 = 2\pi N_1 I_0(\xi). \quad (\text{У.1})$$

Отсюда окончательный результат:

$$\int_V \exp \left[\xi \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right] d^3 \vec{r} = \nu I_0^3(\xi). \quad (\text{У.2})$$

Теперь можно получить и следующее соотношение

$$\begin{aligned} & \int_V \xi \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \exp \left[\xi \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right] d^3 \vec{r} = \\ & = \left\{ \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_V \exp \left[\alpha \xi \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} + \cos \frac{2\pi z}{a} \right) \right] d^3 \vec{r} \right\}_{\alpha=1} = 3\xi \nu I_0^2(\xi) I_1(\xi). \end{aligned} \quad (\text{У.3})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ У1

Рассмотрим задачу на собственные значения и собственные функции

$$\mu_0 \int_V \Phi'(|\vec{r} - \vec{r}'|) w(\vec{r}') d^3 \vec{r}' = \tau w(\vec{r}), \quad (\text{У1.1})$$

где $\Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ - введенная в §17 квадратная матрица пятого порядка, а $w(\vec{r})$ - матрица-столбец, элементами которой являются функции $w_i(\vec{r})$ ($i = 1, 2, \dots, 5$). Поскольку уравнения (2.3) и (У1.1) имеют одинаковый вид, то для решения задачи (У1.1) можно воспользоваться изложенным в §8 методом (см. также Приложение П). Возьмем функцию $w(\vec{r})$ в виде (2.4), где теперь a_j есть матрица-столбец, элементами которой являются числа $a_{j,i}$ ($j = 1, 2, \dots, 5$), подставим её в (У1.1) и в результате получим

$$\sum_{k=0}^{\infty} (\mu_0 \Phi_k' - \tau E) h_k(\vec{r}) = 0, \quad (\text{У1.2})$$

здесь E - единичная матрица пятого порядка, а функции $h_k(\vec{r})$ даются выражением (2.5). Таким образом, собственные значения находятся из уравнения (см. §8)

$$\mu_0 \Phi_k' = \tau E. \quad (\text{У1.3})$$

Так как различные собственные числа получаются при $k = 0, 1, 2, \dots$, то пронумеруем их с помощью индекса k . Равенство (У1.3) представляет задачу на отыскание собственных значений матрицы $\mu_0 \Phi_k'$. Для этого надо решить уравнение /65,90,91/

$$\det(\mu_0 \Phi_k' - \tau_k E) = 0, \quad (\text{У1.4})$$

которое является алгебраическим уравнением пятой степени относительно τ_k и имеет пять корней. Поэтому для нумерации собственных значений следует ввести второй индекс, так что при каждом фикси-

равняном к имеем $\tau_{k,i}$ ($i = 1, 2, \dots, 5$). С учетом сказанного равенства (VI.4) следует переписать в виде

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=1}^5 (\mu_0 \Phi'_k - \tau_l E) h_{k,i}(\vec{r}) = 0, \quad (\text{VI.5})$$

здесь $h_{k,i}(\vec{r})$ есть функции вида (2.5). Для выполнения равенства (VI.5) требуется, чтобы при каждом k

$$\sum_{l=1}^5 (\mu_0 \Phi'_k - \tau_l E) h_{k,i}(\vec{r}) = 0. \quad (\text{VI.6})$$

Если одно из τ_l совпадает с $\tau_{k,l}$, то сноска $(\mu_0 \Phi'_k - \tau_{k,l} E)$ обращается в нулевую матрицу и тогда функция $h_{k,l}(\vec{r})$ может быть ненулевой матрицей-столбцом. Во всех остальных $(\mu_0 \Phi'_k - \tau_l E) \neq 0$, т.е. необходимо, чтобы $h_{k,i}(\vec{r}) = 0$ при $i \neq l$. Это имеет место для каждого $l = 1, 2, \dots, 5$. Поэтому при каждом фиксированном k имеем пять собственных значений $\tau_{k,i}$ и пять собственных функций $h_{k,i}(\vec{r})$. Собственные функции $h_{k,i}(\vec{r})$ можно выбрать ортогональными, для чего следует положить, что элементами матрицы a^i являются числа $a^i_{q,j} = \delta_{ij}$ ($i, j = 1, 2, \dots, 5$), где δ_{ij} - символ Кронекера. Как и выше для определенности положим, что числа $a^i_{q,j} = \delta_{ij}$, отличные от нуля, равны единице. Нормируя эти функции, получим, что собственными функциями задачи (VI.1) являются

$$g_{k,i}(\vec{r}) = I_i g_k(\vec{r}), \quad (\text{VI.7})$$

здесь символ I_i обозначает матрицу-столбец пятого порядка, в i -той строке которой находится единица, а в остальных нули; функция $g_k(\vec{r})$ дается выражением (2.9).

Перепишем уравнение (VI.4) для отыскания собственных значений задачи (VI.1) в развернутом виде. Чтобы получить более компактную запись, воспользуемся следующей символикой. Введем графы с пятью пронумерованными вершинами (см. Рис. 3).

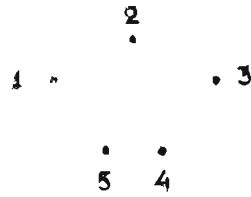


Рис. 3

Каждый граф по определению будет представлять собой произведение коэффициентов Φ_K^{ij} , составленное по правилу: отрезок, соединяющий вершины i и j , дает сомножитель Φ_K^{ij} , например,

$$\triangle \equiv \Phi_K^{12} \Phi_K^{13} \Phi_K^{23} (\Phi_K^{45})^2$$

Теперь уравнение (УІ.4) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} & \prod_{i=1}^5 \left(\Phi_K^{ii} + \frac{1}{\mu_0} r \right) + \sum_{\substack{i,j,l=1 \\ i \neq j \neq l \\ i \neq l}}^5 \left(\Phi_K^{ii} + \frac{1}{\mu_0} r \right) \left(\Phi_K^{jj} + \frac{1}{\mu_0} r \right) \left(\Phi_K^{ll} + \frac{1}{\mu_0} r \right) \left[i \cdot \begin{array}{c} j \\ \cdot \\ e \end{array} \right] + \\ & + 2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^5 \left(\Phi_K^{ii} + \frac{1}{\mu_0} r \right) \left(\Phi_K^{jj} + \frac{1}{\mu_0} r \right) \left[\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \cdot j \right] + \sum_{i=1}^5 \left(\Phi_K^{ii} + \frac{1}{\mu_0} r \right) \left[\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \right] + \\ & + \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} + \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} - 2 \left(\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} + \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} + \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \right) \Big] + \\ & + 2 \left[\begin{array}{c} 2 \\ \cdot \\ 5 \end{array} \begin{array}{c} 3 \\ \cdot \\ 4 \end{array} + \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^5 \left(\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ j \end{array} + \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ j \end{array} + \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ i \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ j \end{array} \right) \Big] = 0. \quad (\text{УІ.8}) \end{aligned}$$

В каждой из записанных сумм предполагается, что порядок следования вершин один и тот же, а всевозможные слагаемые получаются циклической перестановкой пронумерованных вершин для каждого из приведенных графов. В общем случае уравнение (УІ.8) решается численно, причем коэффициенты Φ_K^{ij} даются формулой (3.26).

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., 1946, с. 7-14, 49-56.
2. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972, с. 5-70.
3. Власов А.А. Теория многих частиц. М.-Л., 1950, с. 150-199, 200-231.
4. Власов А.А. Статистические функции распределения. М., 1966, с. 309-323.
5. Фишер И.В. Статистическая теория жидкостей. М., 1961, с. 70-72.
6. Роулинсон Дж. - В кн.: Физика простых жидкостей. М., 1971, с. 77-78.
7. Браут Р. Фазовые переходы. М., 1967, с. 77-161.
8. Ormel M. J.Statist.Phys., 1971, v.3, p.347-364.
9. Базаров И.П. ДАН СССР, 1963, т.6, с.1283-1285.
10. Базаров И.П. Вестник МГУ, 1964, № 1. Сер.физ., астр., с.56-61.
11. Базаров И.П. Вестник МГУ, 1965, № 2. Сер.физ., астр., с.7-12.
12. Базаров И.П. Вестник МГУ, 1966, № 5. Сер.физ., астр., с.106-115.
13. Базаров И.П. Вестник МГУ, 1968, № 5. Сер.физ., астр., с.87.
14. Базаров И.П., Гласко В.Б., Кулик Н.И. Вестник МГУ, 1969, № 1. Сер.физ., астр., с. 10.
15. Gilvarry I. Phys.Rev., 1956, v.103, p.1700.
16. Власов А.А. ЖЭТФ, 1938, т. 8, с. 291.
17. Терлецкий Я.П., Зубов В.И. Вестник МГУ, 1968, № 5. Сер.физ., астр., с. 53-60.
18. Зубов В.И. - В кн.: Проблемы статистической физики и теории поля. УДН им.П.Лумумбы, М., 1972, с. 45-46.
19. Ариинштейн Э.А. - В кн.: Сборник научных трудов Томск. инж.-строит.ин-та, 1958, т.3, с.49-78.

20. Аринштейн Э.А. ДАН СССР, 1957, т.112, с.615.
21. Аринштейн Э.А., Назин Г.И. Известия вузов, 1969, № 8. Физика, с. 75.
22. Аринштейн Э.А., Назин Г.И. Известия вузов, 1969, № 9. Физика, с. 81.
23. Аринштейн Э.А., Гитман Д.М. Известия вузов, 1971, № 9. Физика, с. 98.
24. Аринштейн Э.А. Автореферат докторск.диссерт., Томский гос. университет, 1972.
25. Рез А.И. Автореферат канд.диссерт., МФТИ, М., 1972.
26. Далецкий Ю.Л., Крейн М.Г. Устойчивость решений дифференциальных уравнений в банаховом пространстве. М., 1970.
27. Бирман М.Ш., Виленкин Н.Я., Горин Е.А. и др. Функциональный анализ. М., 1972, с. 306, 333-335.
28. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. М., 1972, с. 13-19.
29. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М., 1971.
30. Арнольд В.И. УМН, 1972, т. 27, с. 119-120.
31. Базаров И.П. Известия вузов, 1967, № 2. Физика, с.97-105.
32. Головки В.А. Вестник МГУ, 1967, № 4. Сер.физ., астр., с.62.
33. Головки В.А. ФТТ, 1967, т. 9, с. 1538-1540.
34. Наркович И.И., Немцов В.Б., Ротт Л.А. Известия вузов, 1973, № 4. Физика, с. 95.
35. Шеннон К. Сб. Теория передачи электрических сигналов при наличии помех. М., 1953.
36. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971.
37. Гейликман Б.Т. Статистическая теория фазовых превращений. М., 1954.
38. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М., 1971, с.160-208, 347-350.

39. Хуанг К. Статистическая механика. М., 1966, с.346-351.
40. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасныков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, с.13-17, 109-112.
41. Клячкин В.И. Известия АН СССР, 1957, т.21. Сер.Физич., с.359.
42. Клячкин В.И. ФТТ, 1959, т.1, с.1874-1877.
43. Клячкин В.И. ФТТ, 1960, т.2, с.929-939.
44. Клячкин В.И. Известия АН СССР, 1960, т.24. Сер.Физич., с.1176-1179.
45. Клячкин В.И. ФТТ, 1961, т.3, с.373-381.
46. Клячкин В.И. Автореферат канд.диссерт., Львовский гос. университет, 1960.
47. Вайнберг М.М. Вариационные методы исследования нелинейных операторов. М., 1956.
48. Базаров И.П. Вестник МГУ, 1966, № 6. Сер.Физ., астр., с.25-32.
49. Забрейко П.П., Кошелев А.И., Красносельский М.А. и др. Интегральные уравнения. М., 1968, с.24, 384-387, 426-427.
50. Красносельский М.А., Рutiцкий Я.Б. Труды Моск.мат.об-ва, 1958, т.7, с.63.
51. Красносельский М.А., Вайникко Г.М., Забрейко П.П. и др. Приближенное решение операторных уравнений. М., 1969, с.304-436.
52. Вайнберг М.М., Треногин В.А. Теория ветвления решений нелинейных уравнений. М., 1969, с.34-60, 163-277.
53. Забрейко П.П. Нелинейные интегральные операторы. - Труды семинара по функциональному анализу. Воронеж, 1966, вып.8, §5.3.
54. Гринь А.Н. - ДАН СССР, 1971, т.201, с.22.
55. Треногин В.А., Сидоров Н.А. - В кн.: Дифференциальные и интегральные уравнения. Иркутск, 1972, вып.1, с.216-247.

56. Мураин В.Н., Пасынков Р.Е., Соловьев С.А. УФН, 1967, т.92, с.427-478.
57. Мураин В.Н. Труды ФИАН, 1969, т.48, с.145-202.
58. Cochran W. Phys.Rev.Lett., 1959, v.3, p.412-414.
59. Cochran W. Adv.Phys., 1960, v.9, p.387-423.
60. Cochran W. Adv.Phys., 1961, v.10, p.401-420.
61. Балеску Р. Статистическая механика заряженных частиц. М., 1967.
62. Като Т. Теория возмущений линейных операторов. М., 1972.
63. Ловитт У.В. Линейные интегральные уравнения. М., 1957.
64. Рисс Ф., Сокофальви-Надь Б. Лекции по функциональному анализу. М., 1954, с.260-261.
65. Корн Г. и Корн Т. Справочник по математике. М., 1968.
66. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958.
67. Современная квантовая химия. М., 1968, т. 2, ч.Ш.
68. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вирьяльное уравнение состояния. М., 1972, с.168-209, 265.
69. Базаров И.П., Котенок В.В. Теор. и мат. физ., 1972, т.10, с.275.
70. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1963.
71. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции. М., 1964.
72. Гиршфельдер Дж., Кертис К., Бёрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961, с.704-804.
73. Disc. Farad. Soc., 1965, v. 40.
74. Sherwood A.E., Prausnitz J.M. Journ.Chem.Phys., 1964, v. 41, p. 423, 429.
75. Базаров И.П., Котенок В.В., Ржевский В.В. ДАН СССР, 1968, т. 182, с.298.
76. Базаров И.П. ФТТ, 1969, т.11, с.840.

77. Базаров И.П. ДАН СССР, 1966, т. 170, с. 312.
78. Базаров И.П. Журн. физ. хим., 1966, т. 40, с. 2749.
79. Dobbs E.R., Figgins B.F., Jones G.O. e. a. Nature, Lond., 1956, v. 178, p. 483.
80. Domb C., Zucker I.J. Nature, Lond., 1956, v. 178, p. 484.
81. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969, с. 92, 104.
82. Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В. Инертные газы. М., 1972, с. 70-72.
83. Самсонов Г.В., Бурыкина А.Л., Горячев Ю.М. и др. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Киев, 1965, с. 94, 112, 208.
84. Ватсон Г. Теория бесселевых функций. М., 1949, т. I, с. 28.
85. Лифшиц И.М. ЖЭТФ, 1962, т. 42, с. 1354.
86. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., 1973, с. 67-75.
87. Плотникова М.В., Митрофанов К.П., Шпинель В.С., Веневцев Ю.Н. - В кн.: Титанат бария. М., 1973, с. 156-166.
88. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972, с. 170-174.
89. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965.
90. Хачатурян А.Г. ФТТ, 1963, т. 5, с. 15-20.
91. Кривицкий В.В., Тимошевский А.Н., Кондаков В.А. - В кн.: Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков. (Тезисы докладов УШ Всес. конференции). Ужгород, 1974, ч. I, с. 21-22.
92. Толпыго К.Б. - В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, 1965, с. 152-161.
93. Кутюлин С.А., Остановский Л.М., Самойличенко И.Г., Храмцова Г.К. - В кн.: Химическая связь в полупроводниках. Минск, 1969, с. 31-35.

94. Толыго К.Б. В кн.: Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов. Минск, 1973, с.196-201.
95. Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С., Соловьев С.П., Зубов Ю.А. Кристаллография, 1958, т.3, с.473-479.
96. Грановский В.Г. Кристаллография, 1962, т.7, с.604-608.
97. Некрасов Б.В. Журн.общ.хим., 1946, т. 16, с.1797.
98. Мейснер Л.Б., Рез И.С. Кристаллография, 1973, т.18, с.454.
99. Баринский Р.Л., Нефёдов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов и молекул. М., 1966, с.232.
100. Шубаев А.Т. Известия АН СССР, 1959, т.23. Сер.Физич., с. 569-572.
101. Бхайд В.Г., Мультиани М.С. - В кн.: Эффект Мессбауэра. М., 1969, с.413-434.
102. Коаловский В.Х. Журн.техн.физ., 1951, т.21, с.1388-1394.
103. Fowler R.A. Statistical Mechanics. Cambridge, 1936.
104. Devonshire A.F. PhilMag., 1949, v.40, p.1040-1063.
105. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М., 1967, с.15.
106. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., 1963, с.98-113.
107. Векс J. Phys.Z., 1939, v.40, s.474.
108. Барклов Л.И. Известия вузов, 1971, № 7. Математика, с.9-19.
109. Соинский И.С. Элементарная алгебра. М., 1962, с.87-88.
110. Гравес Л.М. Trans.Amer.Math.Soc., 1955, v.79, N 1.
111. Cheng Ing-Yih S., Kozak John J. J.Math.Phys., 1973, v. 14, p. 632-637.
112. Леонтьева А.В., Строилов Ю.С., Лякин Е.Е., Большуткин Д.Н. - В кн: Физика конденсированного состояния. ФТИИТ АН УССР. Харьков, 1969, вып.5, с.242-254.
113. Большуткин Д.Н., Кулик Н.Ф., Леонтьева А.В., Марков А.В., Строилов Ю.С. - В кн.: Физика низких температур. ФТИИТ АН УССР. Харьков, 1972, в.ХІХ, с. 9-35.

114. Строилов Ю.С., Леонтьева А.В., Большуткин Д.Н., Кулик Н.Ф., Марков А.В. ФТТ, 1973, т.15, с.291-292.
115. Крупский И.Н., Леонтьева А.В., Строилов Ю.С. ЖЭТФ, 1973, т.65, с.1917-1922.
116. Фишер М. Природа критического состояния. М., 1968, с. 15-21, 62-64.
117. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974, с.88-103.
118. Känzig W. Helv. Phys. Acta, 1951, v.24, p.175.
119. Meyerhofer D. Phys. Rev., 1958, v.112, p.413.
120. Френкель Я.И. ЖЭТФ, 1939, т.2, с.952.
121. Френкель Я.И. Статистическая физика, М.-Л., 1948.
122. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов, том.2,3, М.-Л., 1958 -1959.
123. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Известия АН СССР, 1964, т.28. Сер. физич., с.649.
124. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Известия АН СССР, 1965, т.29. Сер. физич., с.1019.
125. Хотченков А.Г. Учен. зап. Тюменского гос. пед. ин-та, 1967, т.35, с.112, 123.
126. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы, Рига, 1972.
127. Пагурова В.И. Таблицы неполной гамма-функции. М., 1963.
128. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1960.
129. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М., 1970.
130. Kay H.F. Phys. Mag., 1949, v.40, p.1019.
131. Shirane G., Takeda A. Journ. Phys. Soc., Japan, 1951, v.7, p.1.
132. Känzig W., Maikoff N. Helv. Phys. Acta, 1951, v.24, p.345.
133. Ивлев В.И., Мальцева Г.К. ФТТ, 1970, т.12, с.2264.
134. Ролов Б.Н. ФТТ, 1968, т.10, с.3441.

135. Гинзбург В.Л. ЖЭФ, 1949, т.19, с.36.
136. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., 1960.
137. Хотченков А.Г. Известия вузов, 1969, № 9. Физика, с.158.
138. Ройтбурд А.Л. УФН, 1974, т.113, с.69.
139. Качатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974, с.103-116, 142-150.
140. Ройтбурд А.Л., Качатурян А.Г. - В кн.: Сб. трудов ЦНИИ черной металлургии "Проблемы металловедения и физики металлов", 1968, вып.58, с.78.
141. Качатурян А.Г. ФТТ, 1966, т.8, с.2703.
142. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М., 1965.
143. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М., 1963.
144. Zachariasen W.H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, 1945, p. 145.
145. Гельфанд И.М., Граев Н.И., Виленкин Н.Я. Интегральная геометрия и связанные с ней вопросы теории представлений. М., 1962.
146. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Известия АН Латв.ССР, 1968, № 4. Сер.Физ. и техн.наук, с. 55.
147. Архаров В.И. Известия АН СССР, 1964, т. 28. Сер.Физич.,с.152.
148. Желудев И.С. Физики кристаллических диэлектриков. М., 1968.
149. Хантингтон Г. УФН, 1961, т.74, с. 303, 461.
150. Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности. М., 1968, с. 31.
151. Фихтенгольц Г.М. Основы математического анализа. М., 1959, т.2.
152. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971, с. 165.
153. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.-Л., 1959.
154. Браун В. Диэлектрики. М., 1961.

155. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1964.
156. Котченков А.Г. Канд. диссертация. Калининский гос. пед. ин-т, Калинин, 1969.
157. Архаров В.И., Корендяева З.В. ФММ, 1962, т.13, с.97.
158. Архаров В.И., Кузнецов Э.Н. Известия АН СССР, 1962, т.4. ОТН. Metallургия и топливо, с.143.
159. Ржанов А.В. УФН, 1949, т.38, с.461.
160. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л., 1963.
161. Борн М., Гелперт-Майер М. Теория твердого тела. Л.-М., 1938, с. 221.
162. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М., 1965, с.281.
163. Плакида Н.М. Препринт РЦ-3930. Дубна, 1968.
164. Плакида Н.М. ФТТ, 1969, т.11, с.700.
165. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Известия АН Латв.ССР, 1968, № 4. Сер. физ. и техн. наук, с.55.
166. Фрицберг В.Я. ФТТ, 1968, т.10, с.385.
167. Ролов Б.Н. ФТТ, 1968, т.10, с.3441.
168. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970, т.147. Размытые фазовые переходы, вып.3, с.91-105.
169. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1970, т.147. Размытые фазовые переходы, вып.3, с.106-116.
170. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1972, т.164. Размытые фазовые переходы, вып.4, с.3-18.
171. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1972, т.164. Размытые фазовые переходы, вып.4, с.19-32.
172. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.165-174.
173. Ивин В.А. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.175-180.

174. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.181-196.
175. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - Учен.зап.ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1974, т.206. Размытые фазовые переходы, вып.6, с.197-215.
176. Ивин В.А., Ролов Б.Н. - В кн.: Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков. (Тезисы докладов УШ Всесоюзной конференции). Ужгород, 1974. Ч.1, с.17-18.