

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

В книге дано систематическое и полное изложение современного состояния феноменологической теории фазовых переходов Ландау применительно к различным фазовым переходам в кристаллах. Детально изложен аппарат теории представлений пространственных групп и методы определения параметра порядка для данного фазового перехода. Рассмотрены симметричная теория доменов фаз, современное состояние несоизмеримых фаз, симметричные аспекты теории флуктуации.

Для научных работников - теоретиков и экспериментаторов, занятых в области физики твердого тела, а также аспирантов и студентов старших курсов физических и физико-технических специальностей вузов.

Содержание

Предисловие	7
Глава 1 Введение в феноменологическую теорию фазовых переходов	9
§ 1. Основы термодинамической теории Ландау	9
Элементарный термодинамический анализ (9). Спонтанное нарушение симметрии при непрерывном фазовом переходе (13) Условие Ландау для фазового перехода второго рода (15). Дальнейшее развитие теории Ландау (15)	
§ 2. Необходимые сведения о представлениях пространственных групп	17
Неприводимые представления пространственных групп (17). Приводимые представления пространственных групп и их разложение (19).	
Глава 2 Физическая реализация параметров порядка на микроскопическом уровне описания	21
§ 3. Тензорное представление пространственной группы на базисе локализованных атомных функций	21
Построение приводимых представлений пространственной группы кристалла (21). Метод стабилизатора (25). Построение базисных функций для лучей звезды (27)	
§ 4. Перестановочное представление и его базис	28
Сводка формул (28) Параметр порядка при упорядочении в сплавах типа АВ (29) Параметр порядка при упорядочении в гидридах Nb-H и Ta-H (30).	
§ 5. Векторное представление и его базис	34
Сводка формул (34). Параметр порядка при структурном фазовом переходе в соединениях А- 15 (35) Параметр порядка при структурном фазовом переходе в соединениях С-15 (39).	
§ 6. Псевдовекторное представление и его базис.	41
Описание магнитоупоря доменного состояния (41) Параметр порядка при магнитном фазовом переходе в гранате (42)	
Глава 3 Изменение симметрии при фазовых переходах	46
§ 7. Изменение трансляционной симметрии	46
Зона Бриллюэна и симметричные точки в ней (46) Лучевое	

смешивание и канал перехода (48) Магнитные решетки (55)	
§ 8. Полное изменение симметрии	62
Принципы нахождения группы симметрии новой фазы (62) Пример теоретико-группового метода поиска диссимметричных фаз (64).	
§ 9. Домены	69
Домены как следствие принципа Кюри (69) Симметричная классификация доменов (69) Лучевые, ориентационные и антифазные домены (71). Примеры анализа доменной структуры (72).	
§ 10. Прафаза	75
Исходная фаза и прафаза (75) Основные критерии поиска прафазы (76) Пример выбора прафазы (78)	
Глава 4 Анализ термодинамического потенциала	81
§ 11. Инвариантные разложения термодинамического потенциала	81
Прямой метод построения полиномиальных инвариантов (81) Построение Φ для структурного фазового перехода в соединениях C-15 (82) Построение Φ для структурного фазового перехода в соединениях A-15 (83).	
§ 12. Целый рациональный базис инвариантов	84
Общие замечания (84) Алгоритм построения ЦРБИ (85). Разрешимость группы и минимальный ЦРБИ (89)	
§ 13. Примеры построения ЦРБИ	90
Построение ЦРБИ для структурного перехода в соединениях C-15 (90) Построение ЦРБИ для структурного перехода в соединениях A-15 (92). Построение ЦРБИ для структурного перехода в MnAs (93).	
§ 14. Образы неприводимых представлений и виды термодинамических потенциалов	94
Общая информация об I -группах (94) Двухкомпонентный и трехкомпонентный параметры порядка (95). Многокомпонентный параметр порядка (97) I -группы и группы вращений в многомерном пространстве (97) Универсальные классы (103)	
Глава 5 Фазовые диаграммы в пространстве параметров термодинамического потенциала.	104
§ 15. Теоретические основы метода построения фазовых диаграмм	104
Основные физические принципы (104). Необходимые теоремы из алгебры многочленов (106)	
§ 16. Одно компонентный параметр порядка	108
Форма термодинамического потенциала (108) Модель η^6 (109) Модель η^8 (110). Преобладание решений уравнений состояния (115).	
§ 17. Двухкомпонентный параметр порядка	116
Модель η^4 (116)- Модель η^6 (119). Кубические инварианты в модели η^4 (122). Кубические инварианты в модели η^6 (124).	
§ 18. Трехкомпонентный параметр порядка	126

Фазы и условия устойчивости (126) Фазовая диаграмма в модели η^4 (128).	
§ 19. Роль ЦРБИ в построении фазовых диаграмм Двухкомпонентный параметр порядка (129) Трехкомпонентный параметр порядка (130).	129
§ 20. Взаимодействующие параметры порядка Взаимодействие двух однокомпонентных параметров порядка (131). Фазовые переходы в $MnAs$ (133). Фазовые переходы в $KMnF_3$ (135).	131
Глава 6 Макроскопические параметры порядка	139
§ 21. Трансформационные свойства параметра порядка Физическая реализация макропараметров (139) Построение базисных функций (141). Конструирование термодинамического потенциала (142)	139
§ 22. Взаимодействие микро- и макропараметров порядка Конструирование термодинамического потенциала (145). Несобственные переходы (146) Примеры структурных переходов в кристаллах типа перовскита (147)	145
§ 23. Ферроики Классификация диссимметричных фаз по макросвойствам (149) Ферроэлектрики (151). Ферроэластики (152). Ферробизлектрики и ферробимагнетики (152) Ферроики высшего порядка (153)	149
§ 24. Неферроики Фазовые переходы с сохранением кристаллического класса (156) Примеры неферроиков (157)	156
Глава 7 Фазовые переходы во внешнем поле	158
§ 25. Фазовые диаграммы Конструирование потенциала для системы во внешнем поле (158). Фазовая диаграмма для модели η^4 (159). Фазовая диаграмма для модели η^6 (159). Особые точки на фазовой диаграмме (161). Многокомпонентный параметр порядка (162). Расщепление фазового перехода, описываемого микропараметром порядка во внешнем поле (164).	158
§ 26. Особенности температурного поведения восприимчивости в окрестности фазового перехода второго рода Классификация особенностей по индексам Айзу (166). Индексы катастрофы (169).	166
§ 27. Вычисление восприимчивостей для фазовых переходов второго рода Собственные фазовые переходы (170). Несобственные фазовые переходы (171) Псевдособственные фазовые переходы (174)	170
§ 28. Особенности восприимчивости в окрестности фазового перехода первого рода Классификация переходов первого рода (175). Классификация особенностей восприимчивостей (175). Вычисление восприим-	175

чивостей (177)	
§ 29. Домены во внешнем поле	178
Термодинамическое описание доменов (178). Влияние внешнего поля на домены (181).	
Глава 8 Фазы с несоизмеримой периодичностью	182
§ 30. Общий подход к проблеме:	182
Соизмеримые и несоизмеримые фазы (182) Разложение термодинамического потенциала с непрерывными параметрами порядка(183).	
§ 31. Анализ потенциалов, не содержащих линейных градиентных членов	184
Одно компонентный параметр порядка (184). Двух компонентный параметр порядка (187). Точка Лифшица (188).	
§ 32. Анализ потенциалов с линейными градиентными членами	190
Термодинамический потенциал с двухкомпонентным параметром порядка (190) Решение Дзялошинского (191) Солитонная картина фазового перехода (193) Чертова лестница (196) Стохастический режим (199)	
§ 33. Термодинамика фазовых переходов в несоизмеримые фазы	200
Построение термодинамического потенциала для нелифшицевских звезд (200) Фазовый переход из несоизмеримой фазы в соизмеримую (203). Сопутствующие параметры порядка и симметрия несоизмеримой фазы (204). Особенности восприимчивостей в несоизмеримых фазах (205)	
§ 34. Инварианты Лифшица и Дзялошинского	206
Построение инвариантов Лифшица (206) Построение инвариантов Дзялошинского (209)	
Глава 9 Флуктуации и симметрия	215
§ 35. Основы флуктуационной теории фазовых переходов	215
Критические индексы (215). Метод ренорм-группы и ϵ -разложения(217). Изотропная модель (222).	
§ 36. Критическое поведение анизотропных систем.	224
Универсальные классы (224). Кубическая анизотропия (225) Примеры систем с многокомпонентными параметрами порядка (226)	
§ 37. Флуктуационный срыв к фазовым переходам первого рода	230
Отсутствие устойчивых неподвижных точек (230) Фазовые переходы первого рода в магнитных системах (231)	
§ 38. Флуктуации в окрестности мультикритических точек.	232
Системы со связанными параметрами порядка. Бикритическая и тетракритическая точки (232) Трикритической точка (236) Точка Лифшица (238)	
Литература	241
Список основных обозначений	247

Около полувека назад Ландау сформулировал основные принципы феноменологической теории фазовых переходов второго рода, в основе которой лежит идея о спонтанном нарушении симметрии при фазовом переходе. С помощью такого подхода удалось трактовать фазовые переходы различной природы в совершенно различных физических системах с единой точки зрения, охватить их единым математическим аппаратом и показать в определенном смысле универсальность поведения физических систем в окрестности фазовых переходов второго рода.

Вот уже несколько десятилетий метод Ландау широко применяется для анализа конкретных фазовых переходов в системах и является основой интерпретации экспериментальных данных о поведении физических характеристик систем вблизи фазового перехода, включая и их поведение при различных внешних воздействиях — давлении, электрическом и магнитном полях, деформации и т.п.

Пожалуй, наиболее эффективны симметричные аспекты теории Ландау при анализе фазовых переходов в кристаллах, поскольку соответствующий математический аппарат симметрии — представление пространственных групп кристаллов — очень хорошо разработан. Часто конкретные фазовые переходы в кристаллах требуют изошренного симметричного анализа, поэтому метод Ландау на протяжении 10 — 15 лет непрерывно совершенствовался и развивался. Общий обзор различных направлений развития теории Ландау за последние два десятилетия сделан в конце § 1. Целью настоящей книги является изложение современного состояния теории фазовых переходов Ландау применительно к кристаллам. При этом не имеет принципиального значения физическая природа самого фазового перехода, поскольку различные переходы — структурные, магнитные, сегнетоэлектрические и т.п. — описываются в единой схеме на основе одного и того же аппарата теории представлений пространственных групп.

Особой задачей авторов было изложение методов, позволяющих анализировать фазовые переходы в кристаллах произвольной сложности. В соответствии с этой задачей в книге излагаются и разрабатываются эффективные методы, позволяющие установить основную характеристику системы, испытывающей фазовый переход, — параметр порядка, если заданы группы симметрии исходной и конечной фаз; или перечислить все допустимые симметрией фазы, которые могут возникнуть в результате фазового перехода

второго рода из исходной фазы. Излагаются методы построения полиномиальных разложений термодинамического потенциала по степеням многокомпонентного параметра порядка. Изложение общей теории и методов иллюстрируется многочисленными примерами актуальных фазовых переходов различной природы, так что читатель может научиться самостоятельно применять их на практике. Этому способствует также ряд таблиц, составленных авторами, в которых в компактном виде приводится необходимая информация, связанная с неприводимыми представлениями пространственных групп.

Отдельные главы книги посвящены анализу фазовых диаграмм в пространстве параметров термодинамического потенциала и в пространстве обобщенных термодинамических сил. Рассмотрены важнейшие типы термодинамических потенциалов, и проведенный в книге анализ показывает, каких физических эффектов можно ожидать в конкретных, более сложных, случаях и какими средствами выполнить такой анализ до конца.

В ряде новых разделов физики фазовых переходов, таких, как переходы в несоизмеримые фазы, или в разделе о роли флуктуаций наряду с изложением общих методов в книге дается обзор важнейших физических результатов, полученных в последние годы в этих областях.

Таким образом, в предлагаемой книге объединены и достаточно подробно изложены обе главные компоненты современной теории фазовых переходов — теория симметрии и теория флуктуаций. Авторы стремились при этом показать, как высказанная Ландау основополагающая идея об универсальном характере фазовых переходов второго рода, определяемом симметрией, возродилась во флуктуационной теории в виде универсальности критических индексов, которые зависят только от числа компонент параметра порядка, т.е. в конечном счете опять-таки от симметрий.

Учитывая систематический и фундаментальный характер изложения, авторы надеются, что искушенный читатель найдет в книге общее и довольно исчерпывающее изложение широкой области теории фазовых переходов в кристаллических системах, а также отдельные новые методики симметричного анализа при фазовом переходе. Читатель же, только приступивший к изучению теории фазовых переходов, сможет освоить методы анализа и научиться применять их при решении конкретных задач. Читателю, не интересующемуся математическим аппаратом теории фазовых переходов, а желающему лишь ознакомиться с наиболее фундаментальными результатами теории, мы рекомендуем после чтения первой вводной главы сразу приступить к чтению четырех последних глав книги.

Авторы выражают глубокую благодарность И.Е. Дзялошинскому за поддержку идеи написания этой книги, за многочисленные советы по отбору затронутых в ней проблем и за критические замечания и дискуссии, способствовавшие улучшению ее содержания.

*Ю.А. Изюмов
В.Н. Сыромятников*

ВВЕДЕНИЕ В ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКУЮ ТЕОРИЮ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

§ 1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЛАНДАУ

Элементарный термодинамический анализ. Поведение различных систем вблизи фазовых переходов второго рода может быть понято на основе введенного Ландау [1, 2] понятия параметра порядка. Параметр порядка η характеризует новое физическое свойство, появляющееся в системе в результате фазового перехода из исходной фазы, в которой оно отсутствовало. Таким образом, параметр порядка η определяется так, что η равно нулю по одну сторону фазового перехода и конечно по другую сторону. В силу непрерывности фазового перехода в самой точке перехода T_0 параметр порядка $\eta = 0$ и монотонно возрастает при удалении от этой точки.

Термодинамический потенциал Φ , зависящий от температуры T и обобщенных сил X , в окрестности точки фазового перехода должен характеризоваться также значением параметра порядка η и вследствие его малости в этой окрестности может быть разложен в ряд по степеням η . Как теперь хорошо известно [2], это разложение справедливо в окрестности T_0 , за исключением узкого интервала вблизи самой точки фазового перехода, где велика роль флуктуаций параметра порядка. Предполагая, что мы находимся за пределами этого интервала, запишем разложение в виде

$$\Phi = \Phi_0 + r\eta^2 + v\eta^3 + u\eta^4 + \dots, \quad (1.1)$$

где Φ_0 — значение потенциала в исходной фазе, а r , v и u — некоторые параметры системы, зависящие от T и X .

Равновесное значение параметра порядка определяется из условия минимума Φ как функции η и находится из двух соотношений:

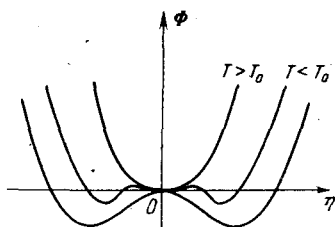
$$\partial\Phi/\partial\eta = 0, \quad (1.2)$$

$$\partial^2\Phi/\partial\eta^2 > 0. \quad (1.3)$$

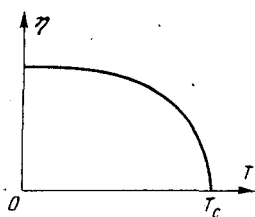
Уравнение (1.2) поясняет, почему в разложении (1.1) не содержится линейного по η члена.

Приведем основные аргументы теории Ландау: для того чтобы в исходной фазе (при $T > T_0$) равновесное значение η равнялось нулю, необходимо, чтобы $r > 0$; с другой стороны, для появления отличного от нуля η при $T < T_0$ необходимо, чтобы $r < 0$. Следовательно, в самой точке перехода $r = 0$. Можно предполагать, таким образом, что коэффициент при квадратичном члене в разложении Φ является в окрестности T_0 линейной функцией температуры:

$$r = r'_0(T - T_0) + \dots \quad (1.4)$$



Р и с. 1.1. Термодинамический потенциал в окрестности фазового перехода второго рода.



Р и с. 1.2. Температурная зависимость параметра порядка в термодинамической теории фазовых переходов второго рода.

Рассмотрим вначале случай, когда коэффициент u тождественно равен нулю. Для таких фазовых переходов условие устойчивости (1.3) в самой точке перехода дает

$$u > 0. \quad (1.5)$$

Будем предполагать, что в окрестности перехода коэффициент u при всех T положителен, а r меняет знак по закону (1.4). В этих условиях становится термодинамически выгодным появление конечного значения параметра порядка η . Действительно, уравнение (1.2) можно записать в виде

$$\eta(r + 2u\eta^2) = 0, \quad (1.6)$$

откуда следует, что оно имеет два вещественных решения: $\eta = 0$ для $T > T_0$ и

$$\eta = (-r/2u)^{1/2} \sim (T_0 - T)^{1/2} \text{ для } T < T_0. \quad (1.7)$$

Таким образом, температура $T = T_0$ является точкой ветвления решения уравнения для равновесного значения параметра порядка. Имея в виду зависимость величин r и u от T и X , будем называть это уравнение уравнением состояния. Описанная ситуация иллюстрируется также рис. 1.1, где возникновение конечных значений параметров порядка при $T < T_0$ описывается появлением минимумов в термодинамическом потенциале.

Мы видим, как из простых аргументов Ландау вытекает фундаментальный результат (1.7) о температурной зависимости параметра порядка (рис. 1.2) вблизи фазового перехода второго рода. Подчеркнем, что этот результат относится к случаю, когда в разложении термодинамического потенциала по степеням параметра порядка не содержится кубического члена по η . Теперь специально рассмотрим случай, когда такой член присутствует, и убедимся, что он приводит к фазовому переходу первого рода, когда в точке перехода нарушается непрерывность и возникает скачок параметра порядка.

Запишем уравнение состояния (1.2) для разложения (1.1), включая кубический член:

$$\eta(2r + 3v\eta + 4u\eta^2) = 0. \quad (1.8)$$

Рис. 1.3. Решения уравнения состояния (1.8) при наличии кубического члена в Φ . Штриховая кривая — фазовый переход второго рода при $v = 0$.

Имеется два ненулевых решения:

$$\eta_{\pm} = -3v/8u \pm [(3v/8u)^2 - r/2u]^{1/2}, \quad (1.9)$$

которые будут вещественными при положительном дискриминанте, т.е. при

$$r \leq 9v^2/32u. \quad (1.10)$$

Эти решения как функция r , т.е. температуры, приведены на рис. 1.3. Симметрия кривой $\eta(r)$ относительно оси r отвечает инвариантности уравнения состояния относительно замены $v \rightarrow -v$, $\eta \rightarrow -\eta$.

Неоднозначный характер параметра порядка в области температур, соответствующих интервалу r между точками A и B , указывает на неустойчивость состояния с соответствующими значениями параметра порядка. При $r > r_A = 9v^2/32u$ невозможно ненулевое значение параметра порядка; таким образом, точка $r = r_A$ определяет границу абсолютной неустойчивости упорядоченной фазы. С другой стороны, значение $r = 0$ отвечает, очевидно, границе абсолютной неустойчивости неупорядоченной (исходной) фазы с $\eta = 0$. Указанные границы значений r определяют две температуры:

$$T_A = T_0 + 9v^2/32ur'_0, \quad T_B = T_0, \quad (1.11)$$

причем T_A — температура перегрева упорядоченной фазы, а T_B — температура переохлаждения неупорядоченной фазы (мы считаем, что упорядоченная фаза существует при более высоких температурах, чем неупорядоченная).

Истинный фазовый переход происходит при температуре $T_B < T_c < T_A$. Соответствующее T_c значение $r = r_c$ вместе с равновесным значением параметра порядка $\eta = \eta_c$ находятся из совместного решения уравнения состояния (1.8) и равенства термодинамических потенциалов в упорядоченной и неупорядоченной фазах:

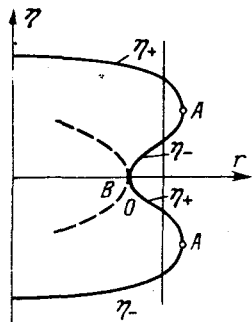
$$r\eta^2 + v\eta^3 + u\eta^4 = 0. \quad (1.12)$$

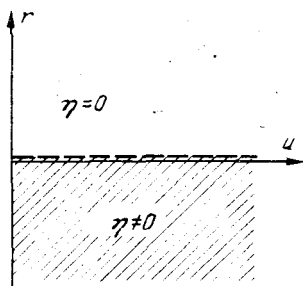
Это дает значение температуры фазового перехода и скачка параметра порядка в точке перехода:

$$T_c = T_0 - v^2/4ur'_0, \quad \eta_c = -v/2u. \quad (1.13)$$

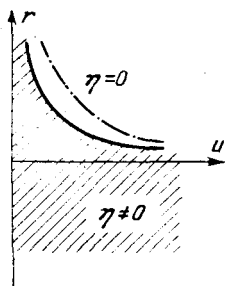
Нетрудно убедиться, что полученное значение η_c отвечает наибольшему (по модулю) из двух возможных значений параметра порядка для $r = r_c$ (рис. 1.3). Состояние с наименьшим значением η_c имеет большую энергию и является, таким образом, метастабильным.

Мы пришли к заключению, что наличие кубического члена в разложении Φ делает фазовый переход переходом первого рода. Фазовый переход второго рода имеет место в системах, где коэффициент v при кубическом члене тождественно равен нулю. На это могут быть, как увидим в следую-





Р и с. 1.4. Фазовая диаграмма в отсутствие кубического члена в разложении термодинамического потенциала. Штриховая кривая — фазовый переход второго рода.



Р и с. 1.5. Фазовая диаграмма при наличии кубического члена в разложении термодинамического потенциала. Сплошная кривая — фазовый переход первого рода; штрихпунктир — граница устойчивости фаз.

щем разделе, симметричные причины. Однако если учесть зависимость всех коэффициентов разложения термодинамического потенциала не только от температуры, но и от обобщенных сил, может оказаться, что в некоторой точке (T_c, X_c) коэффициенты r и v одновременно обращаются в нуль. В такой точке, определяющейся из системы двух уравнений

$$r(T_c, X_c) = 0, \quad v(T_c, X_c) = 0, \quad (1.14)$$

фазовый переход будет переходом второго рода. Однако это будет изолированная точка на фазовой диаграмме на плоскости (T, X) , тогда как для системы, где $v \equiv 0$, имеется линия фазовых переходов $T_c = T_c(X)$, определяющаяся из одного уравнения

$$r(T_c, X) = 0. \quad (1.15)$$

Конечно, если имеется несколько обобщенных сил X , то следует говорить не о линии фазовых переходов, а о некоторой поверхности в пространстве температур T и всех обобщенных сил X . Тогда вместо изолированной точки уравнений (1.14) можно определять некоторую линию или поверхность меньшей размерности.

В заключение этого элементарного термодинамического анализа определим области устойчивости упорядоченной и неупорядоченной фаз в пространстве параметров потенциала $r, v, u, \dots$. Конкретно укажем области устойчивости на плоскости r, u при фиксированных значениях v . Так, при $v = 0$ на основании сказанного выше имеем простейшую фазовую диаграмму, изображенную на рис. 1.4. При наличии кубического члена в Φ описанная выше ситуация иллюстрируется рис. 1.5. Сплошная линия отвечает фазовым переходам первого рода. Она соответствует решению

$$r = r_c = v^2/4u \quad (1.16)$$

уравнения состояния (1.8) и равенства энергий (1.12) двух фаз. Штрихпунктирная линия — граница устойчивости упорядоченной фазы, получаю-

шаяся из условия (1.3). Она определяется соотношением

$$r = 9v^2/32u \quad (1.17)$$

и совпадает с границей (1.10) существования вещественных решений уравнения состояния. Устойчивыми являются состояния с $\eta \neq 0$, отвечающие области, лежащей ниже штрихпунктирной кривой. С другой стороны, из условия (1.3) также следует, что область устойчивости фазы с $\eta = 0$ определяется неравенствами $r > 0$ и $u > 0$. Следовательно, области устойчивости фаз с $\eta = 0$ и $\eta \neq 0$ перекрываются на части плоскости, ограниченной штрихпунктирной кривой и осью абсцисс. Перекрывающаяся область соответствует метастабильным состояниям, и кривая фазового перехода первого рода проходит внутри этой области. При $v \rightarrow 0$ рис. 1.5 трансформируется в рис. 1.4.

Проведенный анализ относится к фазовому переходу, характеризующемуся однокомпонентным параметром порядка. В общем случае параметр порядка является многокомпонентной величиной $\eta = \{\eta_1, \eta_2, \dots\}$ и для анализа фазового перехода необходимо вести разложение термодинамического потенциала по степеням всех его компонент. При построении формы потенциала главную роль играют соображения симметрии.

Спонтанное нарушение симметрии при непрерывном фазовом переходе. Ландау впервые обратил внимание на тот факт, что при всяком фазовом переходе второго рода происходит изменение симметрии системы. Пусть исходная (более симметричная) фаза характеризуется группой симметрии G , оставляющей инвариантной микроскопическую функцию плотности $\rho(r)$ системы. Эта функция может быть скалярной, векторной, тензорной и т.д. функцией в зависимости от физического содержания величины, меняющейся при фазовом переходе.

Поскольку при фазовых переходах второго рода состояние меняется непрерывно, то симметрия новой фазы может понизиться только за счет потери части элементов симметрии и будет описываться группой G_1 , являющейся подгруппой исходной группы G , что математически может быть записано в виде

$$G_1 \subset G. \quad (1.18)$$

Будем называть каждую низкосимметричную фазу диссимметричной и описывать функцией плотности $\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r)$. В основе метода анализа изменения симметрии при фазовом переходе второго рода, предложенном Ландау, лежит разложение функции плотности $\rho(r)$ или $\delta\rho(r)$ по полному набору функций $\varphi_\Lambda^\nu(r)$, преобразующихся по неприводимым представлениям D^ν исходной группы G :

$$\delta\rho(r) = \sum_\nu \sum_\Lambda c_\Lambda^\nu \varphi_\Lambda^\nu(r), \quad (1.19)$$

где c_Λ^ν — коэффициент разложения, не зависящий от координат, но изменяющийся с температурой. В симметричной фазе (как правило, при $T > T_0$) все $c_\Lambda^\nu = 0$, но при $T < T_0$ по крайней мере некоторые из этих коэффициентов должны быть отличны от нуля. В силу непрерывности изменения функции плотности в точке фазового перехода при $T \rightarrow T_0$ $c_\Lambda^\nu \rightarrow 0$, и в окрестности T_0 коэффициенты c_Λ^ν могут считаться малыми.

Таким образом, в разложении термодинамического потенциала Φ в окрестности T_0 в ряд по степеням c_Λ^ν достаточно ограничиться первыми членами разложения. Это разложение начинается с квадратичных по коэффициентам c_Λ^ν членов и может быть записано в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\nu} r^{\nu} \sum_{\Lambda} (c_{\Lambda}^{\nu})^2 + \dots \quad (1.20)$$

Из условия минимума Φ следует, что линейные члены в этом разложении выпадают. Структура квадратичных членов определяется тем фактом, что для каждого неприводимого представления (НП) D^ν , по которому преобразуются величины c_Λ^ν под действием элементов группы G , существует только один инвариант второго порядка $\sum_{\Lambda} (c_{\Lambda}^{\nu})^2$. Более высокие члены разложения (кубические, четверные и т.д.) представляют инвариантные полиномы соответствующего порядка, которые могут быть найдены для заданной группы G по известным математическим рецептам.

По отношению к разложению (1.20) применимы те же рассуждения, которые мы использовали в элементарном анализе Ландау, изложенном в начале этого параграфа. Величины r^ν зависят от температуры и внешних сил посредством обобщенных термодинамических величин X . При $T > T_0$ все r^ν должны быть положительными, чтобы равновесное значение параметров c_Λ^ν было равно нулю. Если при $T < T_0$ одна из величин r^ν становится отрицательной, энергетически выгодно появление состояния с конечным значением c_Λ^ν , т.е. возникновение диссимметричной фазы. При изменении температуры в принципе могут обращаться в нуль одна за другой несколько величин r^ν , однако та температура $T = T_0$, при которой впервые обращается в нуль одна из величин r^ν , является температурой фазового перехода. Она определяется из уравнения

$$r^\nu(T_0, X) = 0. \quad (1.21)$$

Соответствующее НП D^ν называется *ответственным* за фазовый переход. При $T < T_0$ по крайней мере одна из набора величин $\{c_\Lambda^\nu\}$, принадлежащих ответственному представлению, отлична от нуля; а для других НП можно положить все $c_\Lambda^\nu = 0$. В этом случае разложение (1.20) для термодинамического потенциала сводится к следующему:

$$\Phi = \Phi_0 + r \sum_{\Lambda} \eta_{\Lambda}^2 + \dots, \quad (1.22)$$

где для ответственного представления D^ν мы обозначили c_Λ^ν через η_Λ и опустили индекс этого представления. Соответственно функция плотности (1.19) диссимметричной фазы выражается также лишь через величины η_Λ :

$$\delta\rho(r) = \sum_{\Lambda} \eta_{\Lambda} \phi_{\Lambda}^{\nu}(r). \quad (1.23)$$

Коэффициенты смешивания η_Λ базисных функций ответственного НП и называются компонентами параметра порядка; число их равняется размерности ответственного НП. Это определение является обобщением первоначально введенного Ландау понятия параметра порядка η . Равновесное значение компонент параметра порядка определяется из условий минимизации разложения (1.22) по η_Λ и определяет функцию плотности (1.23) диссимметричной фазы.

Соотношения (1.22) и (1.23) выражают гипотезу Ландау о том, что фазовый переход должен происходить по одному НП. Может оказаться, однако, что не один коэффициент r^ν в разложении (1.20) обращается в нуль при $T = T_c$, а сразу два, например для НП D^1 и D^2 . Уравнения

$$r^{(1)}(T_c, X_c) = 0, \quad r^{(2)}(T_c, X_c) = 0 \quad (1.24)$$

определяют не линию фазовых переходов $T_c = T_c(X)$, как в случае (1.21), а точку (T_c, X_c) . В окрестности этой точки в разложении (1.20) термодинамического потенциала следует оставлять коэффициенты c_Λ^ν для обоих НП. Описанная ситуация отвечает случаю взаимодействующих параметров порядка. Ответственными в этой ситуации являются оба НП, так что в самой точке (T_c, X_c) фазовый переход происходит по приводимому представлению группы симметрии системы. Размерность полного параметра порядка в точке (T_c, X_c) возрастает. Это дополнительное вырождение может быть случайным (как пересечение двух линий (1.24) на плоскости T, X) или иметь специальные симметричные причины.

Условие Ландау для фазового перехода второго рода. Изложенная общая схема Ландау позволяет находить все допустимые диссимметричные фазы, которые могут возникнуть из данной фазы путем фазового перехода второго рода. Соответствующий анализ сводится к построению разложения термодинамического потенциала по степеням параметра порядка, преобразующегося по некоторому НП группы G , и последующей минимизации потенциала.

Ландау решил в общем виде вопрос о том, какие из НП исходной группы не могут приводить к фазовому переходу второго рода [2]. Как было видно уже из первого раздела данного параграфа, наличие кубических членов в термодинамическом потенциале неизбежно приводит к фазовому переходу первого рода. Следовательно, условие [1], ограничивающее список НП, описывающих фазовый переход второго рода, состоит в требовании, чтобы НП не допускало инвариантов третьего порядка. Поскольку величины третьего порядка, составленные из коэффициентов c_Λ^ν , преобразующихся по НП D^ν , сами преобразуются как симметричный куб этого представления, условием отсутствия инвариантов третьего порядка является отсутствие в этом представлении единичного представления D^1 группы G . Математически сформулированное условие можно записать в виде

$$[D^{\nu^3}] \not\supset D^1. \quad (1.25)$$

Здесь используется стандартная символика: $[D^{\nu^3}]$ означает симметричный куб представления D^ν , а $\supset$ — символ включения ($\not\supset$ — символ исключения).

Дальнейшее развитие теории Ландау. В первоначальной теории Ландау предполагалось, что возникающая в результате фазового перехода диссимметричная фаза является однородной. Лифшиц показал [3, 4], что для появления пространственно неоднородных фаз необходимо включение в термодинамический потенциал членов, содержащих производные по координатам от параметров порядка. Линейные по производным инварианты получили в дальнейшем название *инвариантов Лифшица*. (Их роль в теории фазовых переходов будет детально обсуждена в гл. 8.)

После основополагающих работ Ландау и Лифшица и строгого теоретико-группового изложения этих работ в книге Любарского [5] следующий принципиальный шаг в теории фазовых переходов был сделан Дзялошинским [6, 7], построившим теорию несоизмеримых фаз в кристаллах на примере длиннопериодических магнитных структур. Он впервые показал, что различные модулированные фазы в кристаллах могут быть получены как решение нелинейного дифференциального уравнения, возникающего при минимизации термодинамического потенциала, содержащего градиенты от параметра порядка. Оно совпало с уравнением математического маятника, и анализ его решений привел к *солитонной картине* фазового перехода из несоизмеримой в соизмеримую фазу. Также Дзялошинским было отмечено, что волновые векторы несоизмеримых фаз фактически имеют различную симметрию (при изменении длины вектора вдоль фиксированного направления), что приводит к последовательности фазовых переходов модулированной фазы с образованием промежуточных соизмеримых фаз. Эта последовательность получила в настоящее время уже укоренившееся название "чертовой лестницы".

В последние два десятилетия развитие теории Ландау проходило в двух направлениях — в развитии физической картины фазовых переходов и математических методов теории. Так были изучены различные конкретные фазовые переходы в сложных системах на основе исследования многокомпонентного параметра порядка. В системах с многокомпонентными параметрами порядка был выявлен новый тип фазовых переходов — *несобственный* (Дзялошинский [8], Инденбом [9], Леванюк и Санников [10, 12], Дворжек [13]), введено важное понятие *прафазы* для объяснения симметричной связи последовательности фазовых переходов, наблюдаемых в актуальных веществах (Леванюк и Санников [14, 15], Айзу [16]). Наконец, на основе известного принципа Кюри были установлены конкретные связи между появляющимися в результате фазового перехода физическими свойствами и симметрией кристалла (Инденбом [17]), в частности в отношении его доменной структуры (Желудев, Шувалов [18, 19]).

В развитии математических методов следует выделить два направления. Одно из них начинается с работы Бирмана [20], в которой предложена новая схема поиска диссимметричных фаз с заданным волновым вектором, возникающих из данной фазы с группой симметрии G . Вместо нахождения коэффициентов смешивания базисных функций из уравнений минимизации термодинамического потенциала предлагается анализировать список всех подгрупп G_1 группы G и список всех НП группы G с заданным волновым вектором. Существуют простые теоретико-групповые критерии [20], позволяющие отбирать допустимые подгруппы и допустимые НП, по которым и могут возникать искомые фазы. Ценность этого метода состоит в том, что, во-первых, он в принципе позволяет найти все фазы; во-вторых, результат применения метода не зависит от степени приближений в термодинамическом потенциале; и в-третьих, этот метод позволяет обойти трудоемкую процедуру минимизации Φ .

Второе направление, развиваемое Гуфаном [21–23], связано с исследованием фазового перехода в пространстве параметров порядка. Важнейшим понятием здесь становится группа образа НП (I -группа) — совокупность различных матриц НП. Выявление I -группы позволяет найти так называемые

мый целый рациональный базис инвариантов, по которому можно легко строить полиномиальное представление термодинамического потенциала любой степени. Оказывается, что различные НП (данной размерности) в совершенно различных пространственных группах могут иметь одинаковые I -группы, а следовательно, такие системы отвечают одному и тому же термодинамическому потенциалу. Все такие системы должны иметь одинаковое поведение фазового перехода независимо от физической природы параметра порядка. Аппарат I -групп является, таким образом, математическим аппаратом проявления универсальности в физике фазовых переходов, и в этом прежде всего состоит принципиальное значение I -групп в теории фазовых переходов. Большой вклад в выявление этого факта внесли работы Толедано [24] и Мишеля [25].

Все перечисленные направления развития теории Ландау игнорируют флуктуации, поэтому выводы этих теорий справедливы за пределами узкой окрестности границ фазовых переходов, установленных Гинзбургом [26] и Леванюком [27]. При рассмотрении роли флуктуаций, существующих внутри критической области, очень полезным также является аппарат I -групп.

Предлагаемая читателю книга излагает основные направления развития теории Ландау и дает современное состояние феноменологической трактовки фазовых переходов в кристаллах и рабочих методов теории.

§ 2. НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

Неприводимые представления пространственных групп. Поскольку в данной книге изучаются фазовые переходы в кристаллах, математический аппарат теории строится на представлениях пространственных групп. Мы предполагаем у читателя общее знакомство с основами теории представлений групп в объеме курса Ландау и Лифшица [2] и приведем в этом параграфе лишь важнейшие сведения из теории представлений пространственных групп, которые понадобятся для дальнейшего изложения. Более детальное изложение теории самих пространственных групп и их представлений читатель может найти во многих книгах, среди которых мы рекомендуем монографию [28], где используются те же обозначения, что и в данной книге.

Неприводимые представления пространственных групп характеризуются *волновыми векторами*, определенными с помощью векторов обратной решетки кристалла. Если обозначить основные векторы трансляций кристалла t_1, t_2, t_3 , то основные векторы обратной решетки b_1, b_2, b_3 определяются, как известно, выражениями

$$b_1 = 2\pi V_0^{-1} [t_2 \ t_3], \quad b_2 = 2\pi V_0^{-1} [t_3 \ t_1], \quad b_3 = 2\pi V_0^{-1} [t_1 \ t_2], \quad (2.1)$$

где $V_0 = [t_1 \ t_2] \cdot t_3$ — объем примитивной ячейки кристалла. Если основную зону кристалла выбрать в виде параллелепипеда, построенного на векторах $N_1 t_1, N_2 t_2, N_3 t_3$ (N_1, N_2, N_3 — большие целые числа), то волновой вектор определяется как величина

$$k = (p_1/N_1) b_1 + (p_2/N_2) b_2 + (p_3/N_3) b_3, \quad (2.2)$$

где p_1, p_2, p_3 — целые числа, удовлетворяющие условиям $0 \leq p_i \leq N-1$. Таким образом, выражение (2.2) определяет N допустимых значений волно-

вого вектора, где $N = N_1 N_2 N_3$ — число примитивных ячеек в основной зоне кристалла. Все определенные таким образом значения волнового вектора лежат в примитивной ячейке обратной решетки.

Построение НП пространственной группы G связано с действием ее элементов g на заданный волновой вектор k . Часть элементов группы G оставляет вектор k инвариантным или переводит его в эквивалентный вектор, отличающийся на произвольный вектор обратной решетки b . Совокупность всех таких элементов, удовлетворяющих условию

$$gk = k + b, \quad (2.3)$$

образует подгруппу G_k группы G и называется группой волнового вектора. Группа G_k , таким образом, характеризует собственную симметрию волнового вектора k . Все различающиеся по симметрии волновые векторы и соответствующие им группы G_k табулированы в специальных справочниках [29, 30]. Мы будем пользоваться справочником Ковалева [29].

НП группы волнового вектора G_k характеризуются волновым вектором k и номером представления ν . Матрицы представлений $d^{k\nu}(g)$ для элементов группы G_k следует брать из таблиц, например [29], где они выписаны только для элементов нулевого блока группы G_k , т.е. элементов, не содержащих целых трансляций t . Элементы g пространственной группы будем обозначать символом $g = \{h | t_h + t\}$, где h — поворотная часть элемента, t_h — сопровождающая нетривиальная трансляция и t — произвольная целая трансляция. Матрицы НП для любого элемента группы G_k выражаются через матрицы элементов нулевого блока посредством соотношения

$$d^{k\nu}(\{h | t_h + t\}) = e^{-ikt} d^{k\nu}(\{h | t_h\}). \quad (2.4)$$

НП всей пространственной группы G характеризуются *звездой волнового вектора*, которую обозначают $\{k\}$. Звездой называется совокупность неэквивалентных волновых векторов, получающихся из данного вектора действием всех элементов пространственной группы, а входящие в эту совокупность отдельные векторы называются *лучами звезды*. Лучи звезды k_L могут быть получены действием элементов g_L на данный волновой вектор k :

$$k_L = g_L k, \quad (2.5)$$

причем эти элементы являются элементами-представителями разложения в смежные классы группы G по ее подгруппам G_k :

$$G = \sum_L g_L G_k \quad (L = 1, 2, \dots, l_k). \quad (2.6)$$

Число лучей звезды l_k равно, очевидно, индексу подгруппы G_k относительно группы G и не превышает для всех пространственных групп 48 — максимального числа элементов в точечных группах кристаллов.

Соотношение (2.6) дает возможность построить матрицы НП $D^{(k)\nu}(g)$ пространственной группы G из матриц $d^{k\nu}(g)$ НП группы G_k . Размерность этих матриц, очевидно, будет равна $l_\nu l_k$, где l_ν — размерность НП $d^{k\nu}$. Связь между ними дается соотношением

$$D_{L, \lambda, M\mu}^{(k)\nu}(g) = d_{\lambda\mu}^{k\nu}(g_L^{-1} g g_M) \begin{cases} 1, & g_L^{-1} g g_M \in G_k, \\ 0, & g_L^{-1} g g_M \notin G_k. \end{cases} \quad (2.7)$$

Здесь $\lambda, \mu = 1, 2, \dots, l_\nu$ — матричные индексы представления $d^{k\nu}$, L и M обозначают номера представителей в разложении (2.6): они же являются номерами лучей звезды. Таким образом, беря из таблиц [29] матрицы НП группы волнового вектора, можно по формуле (2.7) получать матрицы соответствующего НП всей пространственной группы.

Базисными функциями НП группы G_k являются блоховские функции вида

$$\psi_\lambda^{k\nu}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_\lambda^{k\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

где $u_\lambda^{k\nu}(\mathbf{r})$ — периодические относительно трансляций кристалла функции. Под действием элемента группы G_k набор функций $\psi_\lambda^{k\nu}$ ($\lambda = 1, 2, \dots, l_\nu$) преобразуется друг через друга посредством соотношения

$$g \psi_\lambda^{k\nu} = \sum_\mu d_{\mu\lambda}^{k\nu}(g) \psi_\mu^{k\nu} \quad (\mu = 1, 2, \dots, l_\nu). \quad (2.9)$$

Базис НП всей пространственной группы G образуется набором $l_k l_\nu$ блоховских функций $\{\psi_\lambda^{k_1\nu}\}, \{\psi_\lambda^{k_2\nu}\}, \dots$, заданных на всех лучах звезды $k_1, k_2, \dots$. Эти функции преобразуются под действием элемента g группы G друг через друга посредством соотношения

$$g \psi_\lambda^{k L \nu} = \sum_{\mu M} D_{M, \mu, L \lambda}^{\{k\} \nu}(g) \psi_\mu^{k M \nu}, \quad (2.10)$$

где $\mu = 1, 2, \dots, l_\nu, M = 1, 2, \dots, l_k$.

В следующей главе будет показано, каким образом строить базисные функции НП пространственной группы кристалла из физических величин, характеризующих состояние кристалла после фазового перехода. В основе метода лежит известная в теории групп формула для оператора проектирования [5]

$$P_{\lambda\mu}^\nu = \|G\|^{-1} l_\nu \sum_g D_{\lambda\mu}^{\nu*}(g) g, \quad g \in G_k, \quad (2.11)$$

действуя которым на произвольную функцию из некоторого пространства получаем функцию

$$\psi_\lambda^\nu = P_{\lambda|\mu}^\nu \psi, \quad (2.12)$$

преобразующуюся по НП D^ν группы G . В (2.11) и в дальнейшем символ $\|G\|$ означает число элементов группы G . Индекс в выражении (2.12), взятый в квадратные скобки, фиксируется. При выбранном μ , перебирая все l_ν значений индекса λ , получим полный набор базисных функций данного НП. Переходя к другому значению μ , мы можем получить либо другой набор базисных функций, либо тождественный нуль.

Приводимые представления пространственных групп и их разложение. Одной из центральных задач теории фазовых переходов Ландау является построение термодинамического потенциала, составленного из инвариантных полиномов величин η_λ^ν , преобразующихся по НП D^ν группы G . Произведение из n величин η_λ^ν должно преобразовываться в общем случае по пред-

ставлению $D^{\nu^n} \equiv D^\nu \times D^\nu \times \dots \times D^\nu$, в котором представление D^ν повторяется n раз. Поскольку произведение коммутирующих величин η_λ^ν симметрично относительно перестановок сомножителей, фактически оно преобразуется по так называемому симметризованному произведению представления D^{ν^n} , которое принято обозначать $[D^{\nu^n}]$ [5].

Это представление, как и всякое приводимое представление, может быть разложено на неприводимые с помощью общих формул редуцирования представлений:

$$D = \sum_{\nu} n^{\nu} D^{\nu}, \quad (2.13)$$

$$n_{\nu} = \|G\|^{-1} \sum_g \chi(g) \chi^{\nu}(g), \quad g \in G, \quad (2.14)$$

где $\chi^{\nu}(g)$ — характер НП D^{ν} , а $\chi(g)$ — характер приводимого представления D .

Характер $[\chi^n]$ симметризованного представления $[D^{\nu^n}(g)]$ может быть выражен через характер НП D^{ν} с помощью следующей формулы [5]:

$$[\chi^n](g) = \sum [r_1! q_1^{r_1} \dots r_s! q_s^{r_s}]^{-1} [\chi^{\nu r_1}(g^{q_1}) \dots \chi^{\nu r_s}(g^{q_s})]. \quad (2.15)$$

Здесь суммирование ведется по различным разбиениям числа $n = \sum_s r_s q_s$ (r_s и q_s — целые положительные числа). Для первых значений n эта формула приобретает конкретный вид:

$$\begin{aligned} [\chi^{\nu^2}](g) &= \frac{1}{2} \chi^{\nu}(g^2) + \frac{1}{2} \chi^{\nu^2}(g), \\ [\chi^{\nu^3}](g) &= \frac{1}{3} \chi^{\nu}(g^3) + \frac{1}{2} \chi^{\nu}(g^2) \chi^{\nu}(g) + \frac{1}{6} \chi^{\nu^3}(g), \\ [\chi^{\nu^4}](g) &= \frac{1}{4} \chi^{\nu}(g^4) + \frac{1}{3} \chi^{\nu}(g^3) \chi^{\nu}(g) + \frac{1}{8} \chi^{\nu^2}(g^2) + \\ &+ \frac{1}{4} \chi^{\nu}(g^2) \chi^{\nu^2}(g) + \frac{1}{24} \chi^{\nu^4}(g) \text{ и т.д.} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Пользуясь понятием симметризованного произведения представлений, можно придать условию Ландау для фазовых переходов второго рода другую математическую формулировку. Условие (1.25), согласно формуле (2.14), можно, очевидно, переписать в виде

$$\sum_g [\chi^{\nu^3}](g) = 0, \quad g \in G. \quad (2.17)$$

С помощью таблиц НП легко по соотношению (2.17) установить активность данного НП.

Приведенных сведений из теории представлений достаточно для чтения последующих глав монографии. Необходимые расширения математического аппарата будут даваться в контексте физических задач, рассматриваемых ниже.

ФИЗИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА НА МИКРОСКОПИЧЕСКОМ УРОВНЕ ОПИСАНИЯ

§ 3. ТЕНЗОРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ НА БАЗИСЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМНЫХ ФУНКЦИЙ

Построение приводимых представлений пространственной группы кристалла. В результате фазового перехода из исходной фазы кристалла возникает состояние, которое на микроскопическом уровне может быть охарактеризовано появлением на каждом атоме некоторого спонтанного свойства, описываемого скаляром, вектором или тензором. Так, например, в случае магнитного фазового перехода на атоме возникает статический магнитный момент, и каждый атом, таким образом, может быть охарактеризован соответствующим псевдовектором. В случае же структурного фазового перехода типа смещения атому в диссимметричной фазе можно приписать полярный вектор-смещение по отношению к его положению в симметричной фазе, задание которого на каждом атоме целиком характеризует эту фазу. Если магнитное упорядочение сопровождается некоторыми структурными искажениями, то в диссимметричной фазе для каждого атома необходимо указать два вектора: псевдовектор магнитного момента и полярный вектор атомного смещения. При фазовом переходе типа упорядочения каждый атом характеризуется скалярной величиной, представляющей относительную вероятность занять определенные положения в кристалле.

В общем случае можно говорить о появлении некоторой тензорной характеристики на каждом атоме, имея в виду, что скаляр и вектор также являются тензорами нулевого и первого ранга соответственно. Возникающая в результате фазового перехода диссимметричная фаза задается указанием соответствующей атомной характеристики на каждом атоме кристалла, сведения о которой получаются из эксперимента. В соответствии с идеей Ландау состояние диссимметричной фазы может быть охарактеризовано небольшим количеством величин, образующих в своей совокупности n -компонентный параметр порядка. Для выявления параметра порядка в данной диссимметричной фазе и установления неприводимого представления, по которому произошел переход из исходной фазы, необходимо, как следует из соотношения (1.23), вычислить базисные функции неприводимых представлений группы симметрии исходной фазы. Базисные функции следует, очевидно, строить из локализованных атомных функций скалярного, векторного, псевдовекторного и т.д. типов в соответствии с тем, какая физическая характеристика возникает в диссимметричной фазе на каждом отдельном атоме. Ниже излагается универсальный метод построе-

ния таких базисных функций, учитывающих микроскопическую структуру кристалла.

Фазовые переходы, которые характеризуются макроскопическими параметрами порядка, такими, как тензор деформации, требуют и других базисных функций, учитывающих лишь макросимметрию кристалла. Они будут рассмотрены отдельно в гл. 6.

Рассмотрим кристалл, содержащий N примитивных ячеек. Пусть в каждой ячейке имеется σ_R тождественных атомов, занимающих одну и ту же позицию в группе G , состояние которых в кристалле характеризуется R -компонентным тензором произвольного ранга. Тогда состояние кристалла в целом описывается $R\sigma_R N$ -мерным столбцом, указывающим значения всех компонент тензора на каждом атоме. Пусть состояние кристалла характеризуется определенным волновым вектором k . Для исследования трансформационных свойств такого многомерного вектора под действием элементов группы G_k удобно ввести орты $R\sigma_R N$ -мерного пространства

$$\varphi_k^{j\beta} = \sum_n \epsilon_0^{j\beta} \exp(ikt_n), \quad (3.1)$$

где $\epsilon_0^{j\beta}$ является $R\sigma_R$ -мерным столбцом, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной, равной единице, соответствующей j -му атому нулевой ячейки и β -й компоненте тензора. Символ $\sum_n^\oplus$ означает прямую сумму по всем N ячейкам кристалла, получаемым из нулевой ячейки трансляциями t_n .

Функции $\varphi_k^{j\beta}$ являются собственными функциями оператора трансляций, поскольку по определению (3.1) справедливо соотношение

$$T(t_n)\varphi_k^{j\beta} = \exp(-ikt_n)\varphi_k^{j\beta}. \quad (3.2)$$

Таким образом, функции $\varphi_k^{j\beta}$ являются функциями блоховского типа, и именно такой смысл имеет присвоение им индекса k .

Посмотрим, как трансформируются функции $\varphi_k^{j\beta}$ под действием элемента $g = \{h|t_h\}$ группы G_k . Этот элемент переводит атом с номером j и координатой r_j из нулевой ячейки (в общем случае) в атом с номером i другой ячейки:

$$gr_j = hr_j + t_h = r_i + a_{ij}(g), \quad (3.3)$$

что символически можно записать еще и так:

$$g(j0) \rightarrow (ia_{ij}). \quad (3.4)$$

Кроме того, β -компонента атомного тензора преобразуется через другие α -компоненты по закону преобразования тензора. Таким образом, результат действия оператора $T(g)$ на функцию $\varphi_k^{j\beta}$ можно записать в виде

$$T(g)\varphi_k^{j\beta} = \exp[-ika_{ij}(g)] \sum_\alpha D_R^{\alpha\beta}(h)\varphi_k^{i\alpha}, \quad (3.5)$$

где $D_R^{\alpha\beta}(h)$ — матрица преобразования тензора под действием поворотной части h элемента $\{h|t_h\}$. Смена номеров атомов происходит при этом по соотношению (3.4).

Полученный вектор можно разложить по ортам введенного пространства и записать результат в виде

$$T(g)\varphi_k^{j\beta} = \sum_{i\alpha} \{d_R^k(g)\}_{i\alpha, j\beta} \varphi_k^{i\alpha}. \quad (3.6)$$

Это соотношение определяет собой *тензорное представление* d_R^k группы волнового вектора G_k . Сравнивая соотношения (3.5) и (3.6), получаем явный вид матриц этого представления

$$\{d_R^k(g)\}_{i\alpha, j\beta} = \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{i, gj} D_R^{\alpha\beta}(h), \quad (3.7)$$

где δ -символ учитывает условие (3.4) перестановки атомов под действием элемента g .

Размерность матриц тензорного представления равна $R\sigma_R \times R\sigma_R$, и ясно, что в общем случае оно должно разлагаться на неприводимые представления $d^{k\nu}$ группы G_k , что символически можно записать в виде

$$d_R^k = \sum_{\nu} n^{\nu} d^{k\nu}. \quad (3.8)$$

Кратность n^{ν} вхождения ν -го НП определяется по общей формуле приведения

$$n^{\nu} = \|G_k\|^{-1} \sum_g \chi_R^k(g) \chi^{k\nu}(g), \quad g \in G_k, \quad (3.9)$$

где $\chi^{k\nu}$ — характер НП $d^{k\nu}$, а $\chi_R^k(g)$ — характер тензорного представления, который, согласно соотношению (3.7), может быть представлен в виде

$$\chi_R^k(g) = \chi_p^k(g) \chi_R(g). \quad (3.10)$$

где

$$\chi_p^k(g) = \sum_j \exp[-ika_{jj}(g)] \delta_{j, gj}. \quad (3.11)$$

$$\chi_R(g) = \text{Sp } D_R(h). \quad (3.12)$$

В выражении (3.9), где суммирование ведется по всем элементам пространственной группы G_k , можно просуммировать по трансляциям, так что останется лишь сумма по элементам g из группы G_k , принадлежащим нулевому блоку. Обозначим совокупность этих элементов G_k^0 , а число их — через $\|G_k^0\|$. Тогда вместо формулы (3.9) будем иметь выражение, удобное для практических вычислений ($g \in G_k^0$):

$$n^{\nu} = \|G_k^0\|^{-1} \sum_g \chi_R^k(g) \chi^{k\nu}(g). \quad (3.13)$$

Тензорное представление построено нами на базисе локализованных атомных функций. Из них можно построить симметризованные комбинации, которые будут преобразовываться по НП, входящим в состав тензорного представления. Именно они и требуются нам для описания состояний кристалла, возникающих из исходной фазы в результате фазового перехода по некоторому НП.

Для построения базисных функций $\psi_{\lambda}^{k\nu}$ НП группы G_k можно воспользоваться формулой оператора проектирования ($g \in G_k$)

$$\psi_{\lambda}^{k\nu} = N^{-1} \sum_g d_{\lambda\mu}^{k\nu}(g) T(g) \psi, \quad (3.14)$$

где $d_{\lambda\mu}^{k\nu}(g)$ — матричный элемент неприводимого представления $d^{k\nu}$, а ψ — некоторая стартовая функция. В качестве таковой возьмем орт $\varphi_k^{j\beta}$ пространства $R\sigma_R N$ -мерных векторов, а действие на него оператора $T(g)$ определим по соотношению (3.6). Тогда выражение (3.14) принимает вид ($g \in G_k$)

$$\psi_{\lambda}^{k\nu} = \sum_g d_{\lambda\mu}^{k\nu}(g) \sum_{i\alpha} \{d_R^k(g)\}_{i\alpha, j\beta} \varphi_k^{i\alpha}. \quad (3.15)$$

Суммирование по целым трансляциям можно выполнить, используя явный вид (3.7) матриц $d_R^k(g)$. Это приводит к выражению, включающему суммирование лишь по элементам нулевого блока группы G_k ($g \in G_k^0$):

$$\psi_{\lambda}^{k\nu} = \sum_g d_{\lambda\mu}^{k\nu}(g) \sum_{i\alpha} \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{i, gj} D_R^{\alpha\beta}(g) \varphi_k^{i\alpha}. \quad (3.16)$$

Учитывая явную структуру (3.1) выражения для вектора-столбца $\varphi_k^{i\alpha}$, представим и базисную функцию $\psi_{\lambda}^{k\nu}$ в той же форме:

$$\psi_{\lambda}^{k\nu} = \sum_n \epsilon_{\lambda}^{k\nu} \exp(ikt_n), \quad (3.17)$$

где $\epsilon_{\lambda}^{k\nu}$ обозначает σ_R -мерный вектор-столбец

$$\epsilon_{\lambda}^{k\nu} = \sum_i \Psi \left(\begin{matrix} k\nu \\ \lambda | i \end{matrix} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, \sigma_R), \quad (3.18)$$

составленный из R -компонентных столбцов. Каждая компонента этого столбца определяется, очевидно, выражением ($g \in G_k^0$)

$$\psi^{\alpha} \left(\begin{matrix} k\nu \\ \lambda | i \end{matrix} \right) = \sum_g d_{\lambda|\mu}^{k\nu}(g) \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{i, gj} D_R^{\alpha|\beta|}(g). \quad (3.19)$$

Величина $\psi^{\alpha} \left(\begin{matrix} k\nu \\ \lambda | i \end{matrix} \right)$ представляет атомную компоненту базисной функции. Индексы μ, j и β , заключенные в квадратные скобки в выражении (3.19), должны фиксироваться. Эти индексы определяют фактически некоторый старт для построения базисной функции. Изменение старта приводит либо к новой системе базисных функций (для тех случаев, когда данное НП $d^{k\nu}$ содержится не один раз в составе тензорного представления d_R^k), либо к нулю. Если в кристалле атомы занимают несколько позиций кратных точек, то в формулу (3.19) необходимо подставить в качестве индекса j номер одного из атомов данной позиции, чтобы получить набор функций $\psi^{\alpha} \left(\begin{matrix} k\nu \\ \lambda | i \end{matrix} \right)$ для всей позиции, а затем таким же способом получить функции для атомов другой позиции. Для практического вычисления выражений (3.19) и (3.13) необходимо предварительно составить таблицу смены номеров атомов примитивной ячейки кристалла под действием элементов группы G_k и найти векторы возвращающих трансляций a_{ij} для каждого атома. Необходимые матрицы НП берутся из таблиц (например, [1]).

Метод стабилизатора. Соотношения (3.19) и (3.13) являются основными рабочими формулами, по которым вычисляются базисные функции, описывающие фазовый переход в кристалле. Фактически для заданного волнового вектора k и НП d^{kv} группы G_k необходимо по формуле (3.19) вычислять атомные компоненты $\psi^\alpha \left(\begin{smallmatrix} kv \\ \lambda \end{smallmatrix} | i \right)$ для атомов нулевой элементарной ячейки, принадлежащих одной позиции кратных точек. Следует при этом иметь в виду, что позиция кратных точек пространственной группы G исходного кристалла по отношению к группе волнового вектора может расщепиться на отдельные совокупности атомов, преобразующихся друг в друга (с точностью до целых трансляций решетки). Каждую такую совокупность атомов назовем *орбитой* относительно группы G_k . Вычисление атомных компонент базисной функции $\psi^\alpha \left(\begin{smallmatrix} kv \\ \lambda \end{smallmatrix} | i \right)$ для каждой орбиты должно производиться, очевидно, независимо. Для этого необходимо в качестве старта выбрать некоторый атом j из данной орбиты.

В формулах (3.19) и (3.13) суммирование производится по элементам группы G_k . Эти формулы, однако, могут быть преобразованы к виду, когда суммирование производится лишь по части элементов из G_k , а именно по тем, которые оставляют стартовый атом неподвижным. Они образуют так называемый *стабилизатор* группы G_k . Более строго и общо, стабилизатором пространственной группы G называется ее подгруппа H , переводящая данный атом сам в себя (с точностью до целых трансляций). Преобразуя основные формулы (3.13) и (3.19) так, чтобы они содержали только суммирование по элементам стабилизатора, мы получаем существенный выигрыш в вычислительной работе.

Итак, рассмотрим некоторую орбиту относительно группы G_k и припишем стартовому атому номер $j = 1$. Обозначим стабилизатор первого атома H_k и разложим группу G_k в смежные классы по подгруппе H_k :

$$G_k = \sum_i g_i H_k. \quad (3.20)$$

Элемент-представитель g_i , очевидно, переводит первый атом в атом номера i (при этом g_1 является единичным элементом группы).

Преобразуем сначала фазовый фактор, входящий в выражения (3.11) и (3.19). Вспоминая соотношение (3.3), служащее определением *вектора возвращающей трансляции* $a_{ij}(g)$, перепишем указанный фактор в виде

$$\gamma_{ij}(g) \equiv \exp[-ika_{ij}(g)] = \exp[-ik(gr_j - r_i)]. \quad (3.21)$$

Теперь учтем, что координаты любого атома из данной орбиты могут быть выражены через координаты первого атома действием элементов-представителей: $r_j = g_j r_1 - a_{j1}(g_j)$, $r_i = g_i r_1 - a_{i1}(g_i)$. Используя эти выражения и умножая каждый вектор в скалярном произведении в (3.21) на g_i^{-1} , получим для величины $\gamma_{ij}(g)$ два важных выражения:

$$\gamma_{ij}(g) = \gamma_{i1}(g_j^{-1} g g_j), \quad \gamma_{i1}(g) = \gamma_{i1}(g_i^{-1} g) \gamma_{i1}(g_i), \quad (3.22)$$

где мы учли, что $g_j^{-1} k = k$, поскольку элемент g_j^{-1} принадлежит группе волнового вектора G_k .

Теперь рассмотрим выражение (3.9), определяющее состав тензорного представления. Подставим в него выражение (3.10) для характера $\chi_R^k(g)$ этого представления. Используя обозначение (3.21) для фазового факто-

ра, запишем ($g \in G_k$)

$$n^\nu = \|G_k\|^{-1} \sum_g \chi^{*k\nu}(g) \chi_R(g) \sum_j \gamma_{jj}(g) \delta_{j, gj}. \quad (3.23)$$

δ -символ можно переписать, опять используя соотношение $j = g_j 1$, так что $\delta_{j, gj} = \delta_{g_j 1, gg_j 1} = \delta_{1, g_j^{-1} gg_j 1}$. Отсюда ясно, что элемент $h = g_j^{-1} gg_j$, оставляющий первый атом на месте, должен принадлежать стабилизатору H_k . Таким образом, суммирование в (3.23) ведется фактически не по всем элементам группы G_k , а лишь по элементам стабилизатора. Учитывая первое из соотношений (3.22), имеем

$$n^\nu = \|G_k\|^{-1} \sum_{j, h} \chi^{*k\nu}(h) \chi_R(h) \gamma_{11}(h), \quad h \in H_k.$$

Сумма по j дает число атомов в орбите, которое совпадает с индексом подгруппы H_k , равным $\|G_k\| / \|H_k\|$. Просуммировав в последнем выражении по трансляциям группы H_k , запишем окончательное выражение для n^ν в виде

$$n^\nu = \|H_k^0\|^{-1} \sum_h \chi^{*k\nu}(h) \gamma_{11}(h) \chi_R(h), \quad h \in H_k^0. \quad (3.24)$$

Перейдем теперь к выражению (3.19) для базисной функции НП. Перепишем его, возвращаясь к суммированию по всем элементам g группы G_k , и возьмем в качестве старта первый атом ($j = 1$):

$$\psi^\alpha \left(\begin{smallmatrix} k\nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right) = N^{-1} \sum_g \tilde{d}_{\lambda|\mu}^{*k\nu}(g) \gamma_{i1}(g) \delta_{i, g1} D_R^{\alpha|\beta}(g) \quad (3.25)$$

(мы ввели также обозначения (3.21) для фазового фактора). δ -символ представим в виде $\delta_{i, g1} = \delta_{1, g_i^{-1} g1}$, откуда видно, что элемент $h = g_i^{-1} g$ принадлежит стабилизатору. Таким образом, как и в выражении для n^ν , формула для базисной функции содержит фактически суммирование по элементам стабилизатора первого атома. Действительно, убирая в (3.25) δ -символ и используя второе из выражений (3.22), будем иметь ($g \in g_i H_k$)

$$\psi^\alpha \left(\begin{smallmatrix} k\nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right) = N^{-1} \sum_g \tilde{d}_{\lambda|\mu}^{*k\nu}(g) \gamma_{i1}(g_i) \gamma_{11}(g_i^{-1} g) D_R^{\alpha|\beta}(g).$$

Полученное выражение можно переписать (просуммировав еще по трансляциям группы H_k) в виде ($h \in H_k^0$)

$$\psi^\alpha \left(\begin{smallmatrix} k\nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right) = \gamma_{i1}(g_i) \sum_h \tilde{d}_{\lambda|\mu}^{*k\nu}(g_i h) D_R^{\alpha|\beta}(g_i h) \gamma_{11}(h). \quad (3.26)$$

В принципе полученное выражение уже решает поставленную задачу о вычислении атомных компонент базисной функции через стабилизатор. Однако из (3.26) можно получить еще более удобную формулу, если перейти к матричной записи. Правая часть в выражении (3.26) включает прямое произведение матриц $\tilde{d}^{*k\nu}(g_i h) \times D_R(g_i h)$. Если каждую из них

записать в виде произведения матриц от отдельных элементов группы G_k

$$d^{k\nu}(g_i h) = d^{k\nu}(g_i) d^{k\nu}(h), \quad D_R(g_i h) = D_R(g_i) D_R(h),$$

то выражение (3.26) можно записать в виде

$$\Psi_i^{k\nu} = \gamma_{i1}(g) (d^{k\nu}(g_i) \times D_R(g_i)) \Psi_1^{k\nu}, \quad (3.27)$$

где $(h \in H_k^c)$

$$\Psi_1^{k\nu} = \sum_h (d^{k\nu}(h) \times D_R(h)) \gamma_{11}(h) \quad (3.28)$$

— матрица размера $l_\nu R \times l_\nu R$. Ее следует вычислить заранее; тогда, для того чтобы получить базисные функции на i -м атоме орбиты, достаточно умножить матрицу $\Psi_1^{k\nu}$ слева на матрицу $d^{k\nu} \times D_R$ той же размерности, соответствующую элементу g_i . Каждый ненулевой столбец вычисленной таким образом матрицы дает атомную компоненту базисной функции, преобразующуюся по НП $d^{k\nu}$. Всего должно получиться n^ν таких столбцов в соответствии с числом вхождения данного представления в состав тензорного представления. Таким образом, вычисление базисных функций для всех атомов орбиты сводится к перемножению матриц, а вычисление матрицы $\Psi_1^{k\nu}$ предполагает суммирование только по элементам стабилизатора.

Преимущество формул (3.27), (3.28) для базисной функции по сравнению со стандартным выражением (3.19) состоит в том, что эти формулы дают возможность работать только с элементами стабилизатора H_k и элементами-представителями в разложении группы G_k по H_k . При этих вычислениях нет необходимости выполнять трудоемкую работу по составлению таблицы переходов атомов под действием всех элементов группы G_k и нахождению возвращающих трансляций $a_{ij}(g)$. Особенно большие преимущества метод стабилизатора имеет в тех случаях, когда число атомов в орбите велико, а число элементов в стабилизаторе соответственно мало. В этом случае матрица $\Psi_1^{k\nu}$ легко вычисляется по формуле (3.28) и вычисление атомных компонент базисных функций сводится к простому перемножению матриц по формуле (3.27).

Построение базисных функций для лучей звезды. Выше построены базисные функции для НП группы волнового вектора. НП всей пространственной группы реализуются на базисе, включающем базисные функции для всех лучей k_L звезды $\{k\}$. Для каждого луча можно, конечно, независимым образом построить свой базис, пользуясь теми же выведенными формулами. Однако есть простой способ выражения базисных функций для любого луча звезды через базисные функции одного первого луча k_1 .

Для вывода подобной связи этих функций вспомним соотношение (2.5), выражающее луч звезды k_L через луч k_1 : $k_L = g_L k_1$. Соответственно этому группа волнового вектора G_{k_L} сопряжена с группой G_{k_1} элементом g_L :

$$G_{k_L} = g_L G_{k_1} g_L^{-1}. \quad (3.29)$$

Аналогичной будет и связь между их представлениями, а следовательно, и между их базисными функциями:

$$d^{k_L \nu}(g) = d^{k_1 \nu}(g_L g g_L^{-1}), \quad (3.30)$$

$$\Psi_{\lambda}^{k_L \nu} = T(g_L) \Psi_{\lambda}^{k_1 \nu}. \quad (3.31)$$

Учитывая тогда факт, что под действием элемента g_L волновой вектор меняется согласно (2.5), а атом меняет свой номер и ячейку согласно (3.4), можем получить следующее соотношение для атомных компонент базисных функций НП $d^{k_L \nu}$:

$$\psi^{\alpha} \left(\begin{matrix} k_L \nu \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \exp[-ik_L a_{i'i}(g_L)] \sum_{\beta} D_R^{\alpha\beta}(g_L) \psi^{\beta} \left(\begin{matrix} k_1 \nu \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right). \quad (3.32)$$

Здесь соответствие между номерами атомов i и i' , а также вектор $a_{i'i}$ определяются равенством

$$g_L r_i = h_L r_i + t_{h_L} \equiv r_{i'} + a_{i'i}(g_L). \quad (3.33)$$

§ 4. ПЕРЕСТАНОВОЧНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И ЕГО БАЗИС

Сводка формул. Вначале мы детальнее исследуем фазовые переходы, характеризующиеся возникновением фазы с заданным волновым вектором k , в которой состояние каждого атома описывается скалярной функцией. Тензорное представление группы волнового вектора G_k на скалярном базисе, которое задается в общем случае матрицами (3.7), вырождается в скалярное представление с матрицами

$$\{d_p^k(g)\}_{ij} = \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{i,gj}. \quad (4.1)$$

Это представление, однако, принято называть перестановочным (отсюда символ $d_p^k(g)$), поскольку действие элемента группы G на атом сводится исключительно к перестановке его на место другого атома в кристалле.

Запишем для скалярного базиса основные формулы предыдущего параграфа, позволяющие провести приведение перестановочного представления. Вместо выражений (3.8), (3.11) и (3.13) в данном случае будем иметь

$$d_p^k = \sum_{\nu} n_p^{\nu} d^{k\nu}, \quad (4.2)$$

$$n_p^{\nu} = \|G_k^0\|^{-1} \sum_g \chi_p^k(g) \chi^{k\nu}(g), \quad g \in G_k^0, \quad (4.3)$$

$$\chi_p^k(g) = \sum_j \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{j,gj}. \quad (4.4)$$

Формула (3.19) для вычисления базисных функций НП на луче k в этом случае сведется к следующей:

$$\psi \left(\begin{matrix} k\nu \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \sum_g d_{\lambda[\mu]}^{k\nu}(g) \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{i,g[j]}, \quad g \in G_k^0. \quad (4.5)$$

Формула (3.32) для базисной функции на произвольном луче k_L ($k_L = g_L k$) звезды $\{k\}$ принимает вид

$$\psi\left(\begin{smallmatrix} k_L \nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i'\right) = \exp(-ik_L a_{i'}(g_L)) \psi\left(\begin{smallmatrix} k \nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i\right). \quad (4.6)$$

Перестановочное представление d_p^k задается, таким образом, матрицами размерности $\sigma \times \sigma$, где σ — число атомов данной орбиты (в примитивной ячейке кристалла). Заметим также, что атомная компонента базисной функции не имеет никаких других индексов, кроме индекса λ .

Приведем формулы для расчета n^ν и $\psi\left(\begin{smallmatrix} k \nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i\right)$ по методу стабилизатора. Вместо (3.24), (3.27) и (3.28) в скалярном случае имеем

$$n_p^\nu = \|H_k^0\|^{-1} \sum_h \chi^{k\nu}(h) \gamma_{11}(h), \quad h \in H_k^0, \quad (4.7)$$

$$\Psi_i^{k\nu} = \gamma_{i1}(g_i) d^{k\nu}(g_i) \Psi_1^{k\nu}, \quad (4.8)$$

$$\Psi_1^{k\nu} = \sum_h d^{k\nu}(h) \gamma_{11}(h), \quad h \in H_k^0. \quad (4.9)$$

Ниже мы проиллюстрируем оба метода вычисления базисных функций — стандартный и метод стабилизатора — на ряде конкретных примеров. Целью рассмотрения этих примеров является не только иллюстрация самих методов, но также описание техники выявления неприводимого представления, ответственного за фазовый переход.

Параметр порядка при упорядочении в сплавах типа АВ. Начнем с анализа широко известного и простейшего фазового перехода типа упорядочения в эквиатомных двухкомпонентных сплавах типа АВ (AuCu, CoPt, FePd и т.п.). Они образуют ГЦК структуру, причем в неупорядоченном состоянии ($T > T_c$) каждый узел решетки заполняется равновероятно атомами А или В. При $T < T_c$ вероятности заполнения определенных узлов разными атомами становятся различными, так что возникает некоторая сверхструктура, характеризующаяся волновым вектором. При $T \rightarrow 0$ некоторые узлы решетки заняты атомами только одного сорта, так что возникает полностью упорядоченная структура, показанная на рис. 2.1.

Нетрудно убедиться, что эта упорядоченная структура описывается волновым вектором

$$k = (2\pi/a)(001). \quad (4.10)$$

Действительно, если начало координат поместить на место атома 1, то векторы трансляций в атомы 1', 1'' и 1''' будут соответственно равны $a(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $a(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ и $a(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$; фактор $\exp(-ikr)$ окажется равным единице для атома 1''' и -1 для атомов 1' и 1'', что и соответствует различной раскраске атомов на рис. 2.1. Структура реального упорядочен-

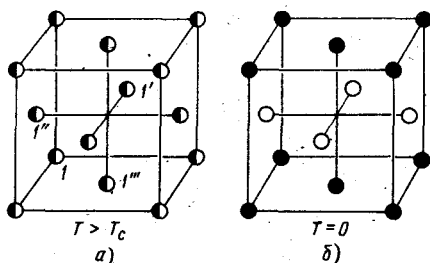


Рис. 2.1. Статистическая решетка в неупорядоченном (а) и упорядоченном (б) состоянии сплава типа AuCu.

ного сплава, таким образом, полностью может быть охарактеризована соотношением

$$\eta_n = \eta \exp(ikt_n), \quad (4.11)$$

где t_n — вектор трансляции из начального атома в n -й, а η — параметр, характеризующий состояние на данном (начальном) узле решетки:

$$\eta = (P_A - P_B) / (P_A + P_B), \quad (4.12)$$

где P_A и P_B — вероятности заполнения узла атомами сорта А и В, которые зависят от температуры таким образом, что при $T \geq T_c$ $\eta = 0$. Параметр η и является параметром порядка при описанном фазовом переходе.

Этот элементарный фазовый переход в кристалле с одной решеткой Браве не требует специального теоретико-группового анализа.

Параметр порядка при упорядочении в гидридах Nb—H и Ta—H. Другим типом фазового перехода, описываемого скалярным параметром порядка, является упорядочение в фазах внедрения. В качестве примера рассмотрим гидриды (дейтериды) Nb—H(D) и Ta—H(D), в которых при некоторой температуре возникает упорядоченное распределение водорода по тетраэдрическим междоузлиям с образованием сверхструктуры. Элементарная ячейка упорядоченного кристалла оказывается больше элементарной ячейки исходного кристалла, поэтому фазовый переход характеризуется отличным от нуля волновым вектором.

Исходная решетка металла — ОЦК, а соответствующая ей обратная решетка — ГЦК. Нейтронографические исследования [9] обнаружили в упорядоченной фазе сверхструктурный рефлекс типа $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, который соответствует появлению новой решетки, описываемой волновым вектором $k = (2\pi/a)(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$. Сверхструктурная решетка и ее элементарная ячейка изображены на рис. 2.2.

Проведем теоретико-групповой анализ упорядочения атомов водорода в этом кристалле и выявим НП, по которому происходит фазовый переход. Водород располагается в междоузлиях, координаты которых в примитивной ячейке исходного металла, имеющего группу симметрии O_h^2 , равны

$$1(\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}), 2(\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0), 3(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}), 4(\frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}), 5(\frac{1}{2} \frac{3}{4} 0), 6(0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}). \quad (4.13)$$

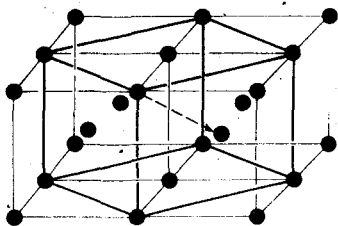
Эти шесть точек образуют одну кристаллографическую позицию пространственной группы. Они изображены на рис. 2.3 вместе с другими эквивалентными позициями.

Волновой вектор сверхструктуры принадлежит 6-лучевой звезде $\{k_9\}$, и группа волнового вектора имеет, очевидно, $48/6 = 8$ элементов в нулевом блоке. Из таблиц [1] находим, что они строятся из следующих точечных элементов симметрии:

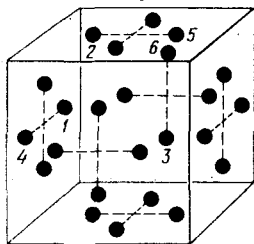
$$G_k = \{h_1, h_4, h_{13}, h_{16}, h_{25}, h_{28}, h_{37}, h_{40}\}, \quad (4.14)$$

которые образуют элементы пространственной группы. Последние оказываются без сопровождающих трансляций.

Составим таблицу перестановок первого атома (междоузлия) под действием группы G_k согласно общему соотношению (3.3). Например, для



Р и с. 2.2. Соотношение элементарных ячеек решеток исходной и упорядоченной фаз кристалла Nb-H. Штриховая прямая — центрирующий вектор в 1_0^b -ячейке.



Р и с. 2.3. Тетраэдрические позиции в кристалле Nb-H, занимаемые атомами водорода.

элемента $\{h_4 | 0\}$ имеем

$$\{h_4 | 0\} 1 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{4} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv 4 + a_{41}(h_4),$$

где $a_{41}(h_4) = (\bar{1} 0 0)$ — вектор возвращающей трансляции (мы записали его для экономии места в виде строки). Действие всех элементов группы G_k сведено в табл. 2.1. Наряду с возвращающими трансляциями там приведены факторы $\gamma_{ij}(g)$, вычисленные по формуле (3.21). Обратим внимание на то, что под действием элементов G_k атомы 1, 2, 4 и 5 преобразуются друг в друга, а оставшиеся атомы 3 и 6 преобразуются независимо. Таким образом, шестикратная позиция разбивается на две орбиты относительно группы G_k — четырехкратную и двукратную. Каждую орбиту теперь нужно рассматривать отдельно. Для первой орбиты стабилизатор H_1 атома 1 состоит из двух элементов, а для второй — стабилизатор H_3 атома 3 включает четыре элемента:

$$H_1 = \{h_1 h_{28}\}, \quad H_3 = \{h_1 h_4 h_{13} h_{16}\}. \quad (4.15)$$

Для вычисления базисных функций перестановочного представления необходимо иметь табл. 2.2 НП группы G_k [1]. Расчет по формуле (4.7) приводит к следующим результатам для орбит 1 и 2:

$$1) n^{\tau_1} = n^{\tau_4} = n^{\tau_6} = n^{\tau_7} = 1, \quad n^{\tau_2} = n^{\tau_3} = n^{\tau_5} = n^{\tau_8} = 0;$$

$$2) n^{\tau_5} = n^{\tau_6} = 1, \quad n^{\tau_1} = n^{\tau_2} = n^{\tau_3} = n^{\tau_4} = n^{\tau_7} = n^{\tau_8} = 0.$$

Таким образом, имеем следующий состав перестановочного представления для орбит 1 и 2:

$$1) d_p^k = \tau_1 + \tau_4 + \tau_6 + \tau_7;$$

$$2) d_p^k = \tau_5 + \tau_6.$$

(4.16)

Вычислим теперь матрицу $\Psi_1^{k\nu}$ по формуле (4.9). Поскольку для одномерных представлений характер совпадает с самим представлением, имеем, сравнивая (4.9) и (4.7): $\Psi_1^{k\nu} = n^{k\nu}$, так что для представлений,

Перестановки атомов под действием элементов группы G_k в Nb—H

	g	h_1	h_4	h_{13}	h_{16}
Орбита 1	$g1$	1	4	2	5
	$a_{i1}(g)$	000	$\overline{1}00$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
	$\gamma_{i1}(g)$	1	-1	-1	-1
Орбита 2	$g3$	3	3	3	3
	$a_{i3}(g)$	000	$0\overline{1}0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
	$\gamma_{i3}(g)$	1	-1	-1	1

	h_{25}	h_{28}	h_{37}	h_{40}
Орбита 1	4	1	5	2
	$\overline{1}0\overline{1}$	001	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
	-1	1	-1	-1
Орбита 2	6	6	6	6
	$0\overline{1}1$	001	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
	-1	1	1	-1

Таблица 2.2

Неприводимые представления группы волнового вектора $k = (2\pi/a)(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ пространственной группы O_h^2

	h_1	h_4	h_{13}	h_{16}	h_{25}	h_{28}	h_{37}	h_{40}
τ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
τ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
τ_3	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
τ_4	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
τ_5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
τ_6	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
τ_7	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
τ_8	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1

Таблица 2.3

Базисные функции перестановочного представления для кристаллов Nb—H и Ta—H

i	1	2	4	5	3	6
τ_1	1	-1	-1	-1		
τ_4	1	-1	1	1		
τ_6	1	1	1	-1		
τ_7	1	1	-1	1		
τ_5					1	-1
τ_3					1	1

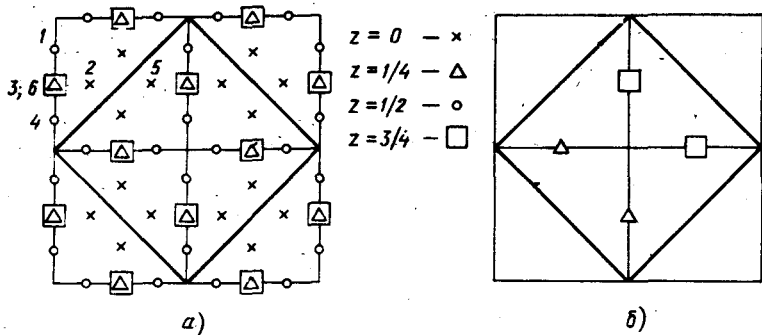


Рис. 2.4. Проекция кристаллической структуры неупорядоченной (а) и упорядоченной (б) фаз сплава внедрения Та–Н на плоскость (001) (D_{2h}^{20} по [11]).

содержащихся в d_p^k ,

$$\Psi_1^{k\nu} = 1. \quad (4.17)$$

Компоненты базисных функций на других атомах орбиты находим по формуле (4.8). Например, для представления τ_1 для атома 2, принадлежащего первой орбите, имеем согласно табл. 2.1 и 2.2:

$$\psi \left(\begin{matrix} k \\ \tau_1 \end{matrix} \middle| 2 \right) = \gamma_{21}(h_{13}) \hat{d}^{k\tau_1}(h_{13}) \Psi_1^{k\tau_1} = -1 \cdot 1 \cdot 1 = -1.$$

Результаты вычислений для всех НП приведены в табл. 2.3. В ней даются значения "атомных" компонент базисной функции на междоузлиях примитивной ячейки исходного кристалла. В соседних ячейках "атомные" компоненты отличаются фактором $\exp(ikt_n)$, который равен -1 для трансляций $a(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $a(\pm 1 0 0)$ и т.д. Эти данные позволяют изобразить геометрически состояние упорядоченного кристалла, описываемого базисными функциями отдельных неприводимых представлений. При таком изображении следуют иметь в виду, что в неупорядоченной фазе при $T > T_c$ все междоузлия эквивалентны, и вероятность их заполнения определяется концентрацией c атомов водорода в кристалле (отношение общего числа атомов водорода к числу междоузлий). При $T < T_c$ эти вероятности изменяются и их распределение характеризуется базисной функцией. Таким образом, значение "атомной" компоненты, равное 1, можно трактовать как увеличение вероятности заполнения данного междоузлия атомами водорода, а значение, равное -1 , означает ее уменьшение. Абсолютная величина изменения вероятности характеризуется температурно зависящим параметром η , который и является параметром порядка. Упорядочение, описываемое НП τ_5 звезды $\{k9\}$, характеризуется вероятностями заполнения междоузлий 3 и 6, равными $c + \eta$ или $c - \eta$. Соответствующее расположение атомов водорода по этим междоузлиям изображено на рис. 2.4. Вероятности заполнения остальных междоузлий 1, 2, 4, 5 остаются равными c . Такие структуры условно будем называть "серыми". "Серые" междоузлия на рис. 2.4 не изображены. Симметрия упорядоченной фазы, отвечающей представлению τ_5 звезды $\{k9\}$, описывается группой D_{2h}^{20} .

При расшифровке структуры упорядоченной фазы в системах Nb–Н и Та–Н авторы работы [11] остановились на "черно-белом" варианте: распо-

ложение атомов по междоузлиям 3 и 6 такое же, как на рис. 2.4, б, а междоузлия 1, 2, 4 и 5 пусты. Симметрия такой структуры также описывается группой D_{2h}^{20} . Для того чтобы описать такую структуру [10], надо к базисным функциям τ_5 звезды {k9} добавить базисные функции представления τ_5 точки Γ ($k=0$), которые рассчитываются по такой же схеме.

§ 5. ВЕКТОРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И ЕГО БАЗИС

Сводка формул. Рассмотрим теперь такие фазовые переходы, при которых в диссимметричной фазе состояние каждого атома кристалла характеризуется полярным вектором. Сюда относятся структурные фазовые переходы типа смещения, переходы в сегнетоэлектрическую фазу и др.

Если каждому атому в диссимметричной фазе приписывается некоторый полярный вектор, то при преобразованиях пространственной группы исходного кристалла имеет место не только перестановка атомов, но и поворот атомного вектора. Состояние кристалла в целом должно описываться $3\sigma N$ -компонентным вектором-столбцом (σ — число атомов в примитивной ячейке), отдельные компоненты которого указывают проекцию вектора на каждом атоме. $3\sigma N$ -компонентные орты в этом пространстве образуют базис векторного представления пространственной группы кристалла. Поскольку полярный вектор можно рассматривать как тензор первого ранга, мы можем воспользоваться результатами § 3, справедливыми для тензора любого ранга. Следует лишь матрицу $D_R^{\alpha\beta}(g)$ преобразования тензора отождествить с матрицей $R^{\alpha\beta}(g)$ преобразования координат, поскольку полярный вектор преобразуется как радиус-вектор точки. Таким образом, матрица векторного представления d_m^k группы G_k определяется соотношением

$$\{d_m^k(g)\}_{\alpha,j\beta} = \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{i,gj} R^{\alpha\beta}(g), \quad (5.1)$$

причем α и β пробегает три значения: x, y и z (3.7).

Векторное представление, очевидно, совпадает с колебательным представлением группы симметрии кристалла, используемым для теоретико-групповой классификации колебательных мод кристалла — фононов [7]. Мы будем иногда называть представление d_m^k механическим (отсюда индекс m в символе d_m^k).

Выпишем формулы разложения векторного представления по НП группы G_k :

$$d_m^k = \sum_{\nu} n_m^{\nu} d^{k\nu}, \quad (5.2)$$

$$n_m^{\nu} = \|G_k^0\|^{-1} \sum_g \chi_m^k(g) \chi^{k\nu}(g), \quad g \in G_k^0, \quad (5.3)$$

$$\chi_m^k(g) = \sum_j \exp[-ika_{jj}(g)] \delta_{j,gj} \text{Sp } R(g). \quad (5.4)$$

Атомные компоненты базисной функции на луче k , согласно общей формуле (3.19), даются выражением ($g \in G_k^0$)

$$\psi^{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} k\nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i\right) = \sum_g d_{\lambda[\mu]}^{k\nu}(g) \exp[-ika_{ij}(g)] \delta_{i,g[j]} R^{\alpha[\beta]}(h), \quad (5.5)$$

а для произвольного луча k_L они выражаются через $\psi^\alpha \left(\begin{smallmatrix} k^\nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right)$ посредством соотношения

$$\psi^\alpha \left(\begin{smallmatrix} k_L^\nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i' \right) = \exp[-ik_L a_{i'i}(g_L)] \sum_\beta R^{\alpha\beta}(h_L) \psi^\beta \left(\begin{smallmatrix} k^\nu \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right). \quad (5.6)$$

Теперь приведем соответствующие формулы в методе стабилизатора. Вместо общих выражений (3.24), (3.27) и (3.28) для векторного представления имеем ($h \in H_k^0$)

$$h^\nu = \|H_k^0\|^{-1} \sum_h \chi^{*k^\nu}(h) \gamma_{11}(h) \text{Sp } R(h), \quad (5.7)$$

$$\Psi_i^{k^\nu} = \gamma_{11}(g_i) (\hat{d}^{*k^\nu}(g_i) \times R(g_i)) \Psi_1^{k^\nu}, \quad (5.8)$$

$$\Psi_1^{k^\nu} = \sum_h (\hat{d}^{*k^\nu}(h) \times R(h)) \gamma_{11}(h). \quad (5.9)$$

Выписанные соотношения дают два варианта вычислительной схемы, по которой можно строить линейные комбинации из полярных векторов, заданных на атомах исходного кристалла, преобразующихся по НП его пространственной группы. Кристаллическая структура, возникающая из исходной фазы путем структурного перехода типа смещения, может быть описана суперпозицией базисных функций некоторого НП группы G_k , содержащегося в механическом представлении. Ниже будут рассмотрены примеры такого описания.

Параметр порядка при структурном фазовом переходе в соединениях А-15. Проведем теоретико-групповой анализ структурного фазового перехода в сверхпроводящих соединениях Nb_3Sn и V_3Si .

Оба соединения принадлежат к одному и тому же структурному типу А-15, имеющему пространственную группу O_h^3 . Решетка — простая кубическая с двумя формульными единицами A_3B на элементарную ячейку. При низких температурах, несколько превышающих температуру сверхпроводящего перехода, оба соединения испытывают фазовый переход в тетрагональную фазу за счет смещения атомов сорта А, показанного на рис. 2.5.

Атомы элементарной ячейки в кубической фазе кристалла занимают позиции:

А) $1(\frac{3}{4} \frac{1}{2} 0)$, $2(\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0)$, $3(0 \frac{3}{4} \frac{1}{2})$, $4(0 \frac{1}{4} \frac{1}{2})$, $5(\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4})$, $6(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4})$;

В) $7(0 0 0)$, $8(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

Как видно из рисунка, при фазовом переходе сохраняется элементарная ячейка, поэтому переход характеризуется волновым вектором $k = 0$. Покажем, что возникающая тетрагональная фаза соответствует НП τ_5 группы O_h^3 . Для этого вычислим базисные функции этого представления на основе базиса механического представления группы $G_k = O_h^3$.

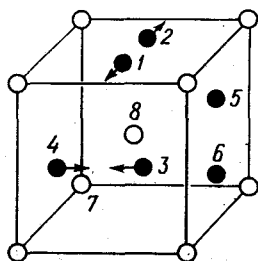


Рис. 2.5. Элементарная ячейка кристалла Nb_3Sn и смещения (стрелки) атомов Nb при структурном фазовом переходе.

Таблица 2.4

Перестановки первого атома сорта А под действием элементов нулевого блока группы O_h^3

h_1 1	h_2 1	h_3 2	h_4 2	h_5 5	h_6 6	h_7 6	h_8 5	h_9 3	h_{10} 4	h_{11} 3	h_{12} 4
h_{13}^* 3	h_{14}^* 4	h_{15}^* 3	h_{16}^* 4	h_{17}^* 1	h_{18}^* 1	h_{19}^* 2	h_{20}^* 2	h_{21}^* 5	h_{22}^* 6	h_{23}^* 6	h_{24}^* 5
h_{25} 2	h_{26} 2	h_{27} 1	h_{28} 1	h_{29} 6	h_{30} 5	h_{31} 5	h_{32} 6	h_{33} 4	h_{34} 3	h_{35} 4	h_{36} 3
h_{37}^* 4	h_{38}^* 3	h_{39}^* 4	h_{40}^* 3	h_{41}^* 2	h_{42}^* 2	h_{43}^* 1	h_{44}^* 1	h_{45}^* 6	h_{46}^* 5	h_{47}^* 5	h_{48}^* 6

Таблица 2.5

Матрицы неприводимого представления τ_s с $k = 0$ группы O_h^3 [1] ($\epsilon = \exp(2\pi i/3)$)

Элементы	Матрицы	Элементы	Матрицы
$h_1, h_2, h_3, h_4,$ $h_{25}, h_{26}, h_{27}, h_{28}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$h_5, h_6, h_7, h_8,$ $h_{29}, h_{30}, h_{31}, h_{32}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon^2 \end{pmatrix}$
$h_9, h_{10}, h_{11}, h_{12},$ $h_{33}, h_{34}, h_{35}, h_{36}$	$\begin{pmatrix} \epsilon^2 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix}$	$h_{13}, h_{14}, h_{15}, h_{16},$ $h_{37}, h_{38}, h_{39}, h_{40}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$h_{17}, h_{18}, h_{19}, h_{20}$ $h_{41}, h_{42}, h_{43}, h_{44}$	$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$	$h_{21}, h_{22}, h_{23}, h_{24},$ $h_{45}, h_{46}, h_{47}, h_{48}$	$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon^2 \\ \epsilon & 0 \end{pmatrix}$

Группа O_h^3 содержит 48 элементов в нулевом блоке:

$$\{h_1 - h_{12}, h_{13}^* - h_{24}^*, h_{25} - h_{36}, h_{17}^* - h_{48}^*\}, \quad (5.10)$$

где звездочкой отмечены элементы, содержащие нетривиальную трансляцию $t = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, так что $h^* = \{h | t_h\}$. Под действием элементов (5.10) группы O_h^3 атомы сорта А будут переходить друг в друга; перестановки первого атома показаны в табл. 2.4. Из нее видно, что нулевой блок стабилизатора первого атома образуется элементами H :

$$\{h_1 h_2 h_{17}^* h_{18}^* h_{27} h_{28} h_{43}^* h_{44}^*\}, \quad (5.11)$$

составляющими точечную группу C_{4v} . С помощью этой же таблицы можно записать разложение группы O_h^3 по стабилизатору, например, в следующем виде:

$$O_h^3 = H + h_3 H + h_6 H + h_8 H + h_9 H + h_{10} H, \quad (5.12)$$

где элементы-представители $h_3, h_6, h_8, h_9, h_{10}$ (не входящие в стабилизатор) переводят первый атом во все другие атомы сорта А, образующие одну орбиту:

$$2 = h_3 1, \quad 3 = h_9 1, \quad 4 = h_{10} 1, \quad 5 = h_8 1, \quad 6 = h_6 1. \quad (5.13)$$

Убедимся, что атомные смещения, показанные на рис. 2.5, описываются базисными функциями двухмерного НП τ_5 с $k = 0$ группы O_h^3 . Матрицы этого представления выписаны в табл. 2.5. Пользуясь структурой группы стабилизатора (соотношение (5.11)), легко вычислить базисные функции представления τ_5 . Общие формулы (5.7)–(5.9) метода стабилизатора для случая $k = 0$ упрощаются:

$$n^\nu = \|H_0\|^{-1} \sum_h \chi^{*k\nu}(h) \text{Sp } R(h), \quad h \in H_0, \quad (5.14)$$

$$\Psi_i^{k\nu} = (\hat{d}^{k\nu}(g_i) \times R(g_i)) \Psi_1^{k\nu}, \quad (5.15)$$

$$\Psi_1^{k\nu} = \sum_h (\hat{d}^{k\nu}(h) \times R(h)), \quad h \in H_0. \quad (5.16)$$

Формула (5.10) для интересующего нас представления τ_5 расписывается в виде

$$\begin{aligned} \Psi_1^{k\nu} = & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \times [R(h_1) + R(h_2) + R(h_{27}) + R(h_{28})] + \\ & + \begin{pmatrix} 0 & \epsilon^* \\ \epsilon^* & 0 \end{pmatrix} \times [R(h_{17}) + R(h_{18}) + R(h_{43}) + R(h_{44})]. \end{aligned}$$

Матрицы точечных преобразований $R(h)$ выписаны в таблицах. [1], пользуясь которыми получаем выражение

$$\Psi_1^{k\nu} = \begin{pmatrix} 1 & -\epsilon^2 \\ -\epsilon & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

определяющее компоненты базисной функции на первом атоме (мы опустили несущественный числовой множитель 4). Теперь с помощью соотношений (5.13) и (5.15) получим матрицы $\Psi_i^{k\nu}$ для остальных атомов ор-

биты и представим результат в виде

$$\begin{aligned}\Psi_{1,2}^{k\nu} &= \begin{pmatrix} 1 & -\epsilon^2 \\ -\epsilon & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{3,4}^{k\nu} = \begin{pmatrix} \epsilon & -1 \\ -1 & \epsilon^2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \Psi_{5,6}^{k\nu} &= \begin{pmatrix} \epsilon^2 & -\epsilon \\ -\epsilon^2 & \epsilon \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (5.18)$$

Каждый столбец матрицы $\Psi_i^{k\nu}$ определяет двухкомпонентный набор базисной функции данного НП. Как легко показать из формулы (5.14), $n^\nu = 1$ для τ_5 , поэтому в рассматриваемом кристалле можно построить единственный набор базисных функций. Взяв первый столбец в выражениях (5.18), запишем атомные компоненты базисных функций в виде

$$\begin{aligned}\Psi_{1,2} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -\epsilon \end{pmatrix} \times (\pm 1 \ 0 \ 0), \quad \Psi_{3,4} = \begin{pmatrix} \epsilon \\ -1 \end{pmatrix} \times (0 \pm 1 \ 0), \\ \Psi_{5,6} &= \begin{pmatrix} \epsilon^2 \\ -\epsilon^2 \end{pmatrix} \times (0 \ 0 \pm 1),\end{aligned}\quad (5.19)$$

при этом ненулевой столбец матриц 3×3 в формулах (5.18) мы стали записывать для удобства в виде трехкомпонентной строки.

Второй набор базисных функций

$$\begin{aligned}\Psi'_{1,2} &= \begin{pmatrix} -\epsilon^2 \\ 1 \end{pmatrix} \times (\pm 1 \ 0 \ 0), \quad \Psi'_{3,4} = \begin{pmatrix} -1 \\ \epsilon^2 \end{pmatrix} \times (0 \pm 1 \ 0), \\ \Psi'_{5,6} &= \begin{pmatrix} -\epsilon \\ \epsilon \end{pmatrix} \times (0 \ 0 \pm 1)\end{aligned}\quad (5.20)$$

отличается от первого общим множителем $-\epsilon$, поэтому он линейно зависим. Итак, выражения (5.19) представляют базисные функции двумерного НП τ_5 на векторном базисе.

Комплексный характер базисных функций (5.19) является следствием комплексного вида матриц НП τ_5 . Однако это представление вещественно, и можно унитарным преобразованием

$$d(g) \rightarrow \tilde{d}(g) = U d(g) U^+ \quad (5.21)$$

привести все матрицы его к вещественному виду. Выберем в качестве U матрицу

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}, \quad U^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}; \quad (5.22)$$

тогда все матрицы из табл. 2.5 преобразуются к виду

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} &\rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \epsilon^2 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon^2 & 0 \end{pmatrix} &\rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon^2 \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} 0 & \epsilon^2 \\ \epsilon & 0 \end{pmatrix} &\rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (5.23)$$

Базисные функции двумерного неприводимого представления τ_5 группы O_h^3 для кристалла А-15

	1	2	3	4	5	6
$\psi^{\alpha} \begin{pmatrix} kv \\ 1 \end{pmatrix} i \rangle$	$(\sqrt{3}00)$	$(-\sqrt{3}00)$	$(0-\sqrt{3}0)$	$(0\sqrt{3}0)$	(000)	(000)
$\psi^{\alpha} \begin{pmatrix} kv \\ 2 \end{pmatrix} i \rangle$	(100)	(-100)	(010)	$(0-10)$	$(00-2)$	(002)

Расчет с этими матрицами по формулам (5.15) и (5.16) приводит к вещественным базисным функциям

$$\begin{aligned} \Psi_{1,2} &= \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \times (\pm 100), \quad \Psi_{3,4} = \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \times (0 \pm 10), \\ \Psi_{5,6} &= \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \end{pmatrix} \times (00 \pm 1). \end{aligned} \quad (5.24)$$

Результаты вычислений (5.24) базисных функций можно представить еще и в табличном виде (табл. 2.6), указав для каждого атома трехкомпонентный полярный вектор. Нетрудно теперь видеть, что атомные смещения, показанные на рис. 2.5, действительно соответствуют первой базисной функции представления τ_5 .

Параметр порядка при структурном фазовом переходе в соединениях С-15. Аналогичные структурные фазовые переходы происходят в некоторых сверхструктурных соединениях со структурой С-15, а именно в HfV_2 и ZrV_2 [12]. При температурах, значительно превышающих T_c , они из кубической фазы переходят в орторомбическую или ромбоэдрическую фазы с сохранением элементарной ячейки. Определим возможные диссимметричные фазы, возникающие по НП с $k=0$ пространственной группы O_h^7 исходной кубической фазы.

Соединения A_2B со структурой С-15 (фаза Лавеса) имеют ГЦК решетку с двумя типами позиций 16 (d) и 8 (a), и атомы примитивной ячейки имеют следующие координаты:

$$\text{А) } 1 \left(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \right), \quad 2 \left(\frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \right), \quad 3 \left(\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8} \right), \quad 4 \left(\frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8} \right);$$

$$\text{В) } 5(000), \quad 6\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right).$$

Эта структура совпадает с известной структурой шпинели с общей формулой A_2BO_3 , если убрать из нее атомы кислорода, расположенные в вершинах куба, в центре и на середине граней.

Вычислим базисные функции механического представления с $k=0$, воспользовавшись методом стабилизатора. Группа O_h^7 имеет 48 элементов в нулевом блоке, причем точечные элементы $h_{13} - h_{36}$ сопровождаются нетривиальной трансляцией $t = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. Стабилизатор H_1 атома 1 позиции 16 (d) и элементы-представители разложения O_h^7 по H_1 образуются сле-

дующими элементами H_1 группы O_h^7 :

$$\{h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}, h_{21}, h_{25}, h_{29}, h_{33}, h_{37}, h_{41}, h_{45}\}, \quad (5.25)$$

$$h_1(1), h_2(2), h_3(3), h_4(4), \quad (5.26)$$

а для позиции 8 (a) — элементами H_5 :

$$\{h_1 - h_{12}, h_{25} - h_{36}\}, \quad (5.27)$$

$$h_1(5), h_{13}(6). \quad (5.28)$$

Группа O_h^7 имеет десять НП для $k = 0$, из них четыре ($\tau_1 - \tau_4$) одномерных, два (τ_5 и τ_6) двумерных и четыре ($\tau_7 - \tau_{10}$) трехмерных, причем представления с четным номером нечетны относительно инверсии и наоборот. Имеем следующий состав механического представления на позициях 16 (d) и 8 (a) соответственно:

$$d_m^k = \tau_4 + \tau_6 + \tau_8 + 2\tau_{10}, \quad d_m^k = \tau_7 + \tau_{10} \quad (5.29)$$

Рассчитаем теперь базисные функции для всех неприводимых представлений, входящих в состав механического представления. Пользуясь таблицей НП на основании формул (5.15) и (5.16), получаем для одномерного представления τ_4 матрицу

$$\Psi_1^{kv} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Столбец этой матрицы определяет атомную компоненту базисной функции на атоме 1. Обозначим ее через ψ_1 . На других атомах данной орбиты компоненты базисной функции определяются действием представителей (5.26). Таким образом, получаем для i -го атома позиции 16 (d) полярный вектор Ψ_i

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \Psi_2 = h_2 \Psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \Psi_3 = h_3 \Psi_1 = \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \Psi_4 = h_4 \Psi_1 = \begin{pmatrix} \bar{1} \\ \bar{1} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.30)$$

В своей совокупности они образуют базисную функцию НП τ_4 .

Для трехмерного представления τ_8 получаем матрицу Ψ_1^{kv} размера 9×9

$$\Psi_1^{kv} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} & \bar{1} & 0 & 1 & 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 & 1 & 0 & \bar{1} & \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 & 1 & 0 & \bar{1} & \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} & \bar{1} & 0 & 1 & 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} & 1 & 0 & \bar{1} & 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 & \bar{1} & 0 & 1 & \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.31)$$

которая содержит единственный линейно-независимый столбец, определяющий атомные компоненты трех базисных функций на атоме 1. Для других

Базисные функции неприводимых представлений группы $c_k = 0$ на векторном базисе ($u = 2 - \sqrt{3}$, $v = 1 - \sqrt{3}$)

	1	2	3	4	5	6
τ_4	111	1 $\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$		
τ_6	$u\bar{1}\bar{v}$	$u1v$	$\bar{u}\bar{1}v$	$\bar{u}1\bar{v}$		
	$\bar{1}u\bar{v}$	$\bar{1}u\bar{v}$	$1u\bar{v}$	$1u\bar{v}$		
τ_8	01 $\bar{1}$	0 $\bar{1}1$	0 $\bar{1}\bar{1}$	011		
	$\bar{1}01$	101	10 $\bar{1}$	$\bar{1}0\bar{1}$		
	1 $\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	110	$\bar{1}10$		
τ_{10}	100	100	100	100	100	100
	010	010	010	010	010	010
	001	001	001	001	001	001
τ'_{10}	011	0 $\bar{1}\bar{1}$	0 $\bar{1}1$	01 $\bar{1}$		
	101	$\bar{1}01$	$\bar{1}0\bar{1}$	10 $\bar{1}$		
	110	$\bar{1}\bar{1}0$	1 $\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$		
τ_7					100	$\bar{1}00$
					010	0 $\bar{1}0$
					001	00 $\bar{1}$

атомов орбиты базисные функции находятся по формуле (5.15) с помощью соотношения (5.26). Результаты вычислений для всех НП из (5.29) сведены в табл. 2.7 [13].

В результате фазового перехода по одному НП возникают атомные смещения, которые могут быть описаны суперпозицией базисных функций, показанных в таблице. Детальный анализ получаемых при этом структурных искажений проводится нами в § 9.

§ 6. ПСЕВДОВЕКТОРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И ЕГО БАЗИС

Описание магнитоупорядоченного состояния. Переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние в кристалле характеризуется появлением на атомах среднего вектора магнитного момента. Состояние магнитоупорядоченного кристалла в целом может быть охарактеризовано $3\sigma'N$ -компонентным вектором-столбцом (σ' — число магнитных атомов в примитивной ячейке исходного кристалла), каждая компонента которого указывает проекцию атомного магнитного момента. Разумеется, такой вектор-столбец описывает состояние магнитного кристалла, если только пренебречь возможными искажениями кристаллической решетки, сопровождающими пространственное упорядочение магнитных моментов.

Под действием элементов пространственной группы исходного кристалла этот многомерный вектор будет преобразовываться с учетом того, что вектор атомного магнитного момента преобразуется как псевдовектор. $3\sigma'N$ -компонентные орты в этом пространстве образуют базис псевдовекторного представления пространственной группы. Матрицы этого представления с данным волновым вектором k можно получить из общего выражения (3.7) для тензорного представления, отождествляя матрицу $D_R^{\alpha\beta}(g)$

$(\alpha, \beta = x, y, z)$ с матрицей, по которой преобразуется псевдовектор:

$$D_R^{\alpha\beta}(g) \rightarrow \delta_g R^{\alpha\beta}(g). \quad (6.1)$$

Здесь $\delta_g = 1$, если поворотная часть h элемента пространственной группы $g = \{h | t_h\}$ представляет операцию первого рода (чистые повороты), и $\delta_g = -1$, если h представляет собой операцию второго рода (инверсия, отражение, инверсионный поворот). Матрица $R^{\alpha\beta}(g)$ является матрицей преобразования координат. Псевдовекторное представление мы часто будем называть *магнитным* представлением и обозначать символом d_M^k .

Магнитное представление приводимо:

$$d_M^k = \sum_{\nu} n_M^{\nu} d^{\nu}, \quad (6.2)$$

причем кратность вхождения n_M^{ν} НП группы G_k может быть рассчитана по формулам (5.3), (5.4) предыдущего параграфа с единственной поправкой: матрица $R^{\alpha\beta}(g)$ должна быть заменена на $\delta_g R^{\alpha\beta}(g)$. С той же поправкой становятся справедливыми формулы (5.5) – (5.9) для расчета базисных функций псевдовекторного представления.

Магнитная структура, характеризующаяся данным волновым вектором k , может быть записана как суперпозиция псевдовекторных базисных функций некоторого НП d^{ν} группы волнового вектора¹ исходной (парамагнитной) фазы кристалла. Здесь, однако, уместно сделать замечание, что группа симметрии парамагнитного кристалла (так называемая парамагнитная группа $G1'$) не вполне тождественна пространственной группе кристалла G , а представляет собой прямое произведение группы G на группу обращения спина R :

$$G1' = G \times R \quad (6.3)$$

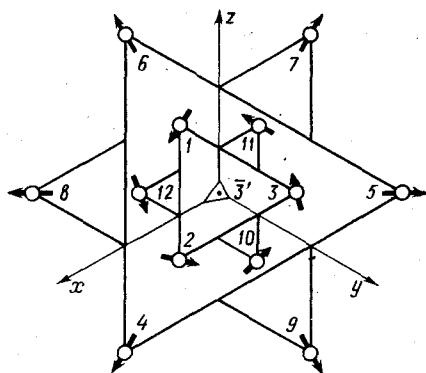
(последняя состоит из двух элементов $R = 1, 1'$). Все неприводимые представления группы G размножаются в удвоенный набор четных и нечетных по отношению к $1'$ неприводимых представлений группы $G1'$. Можно показать, что в состав магнитного представления группы $G1'$ четные представления вообще не входят, и магнитная структура описывается лишь *нечетными* представлениями парамагнитной группы. Формула для вычисления базисных функций нечетных представлений группы $G1'$ совпадает с формулой для соответствующих базисных функций группы G . По этой причине магнитный фазовый переход из парамагнитного состояния кристалла можно описывать псевдовекторными базисными функциями НП *пространственной* группы G [15, 16].

Параметр порядка при магнитном фазовом переходе в гранате. Дадим теоретико-групповое описание магнитной структуры граната ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$). Детальный анализ всех известных магнитных структур гранатов дается в [14, 17]. Мы рассмотрим выбранный гранат с целью проиллюстрировать метод вычисления базисных функций псевдовекторного представления и сопоставления их с наблюдаемой магнитной структурой.

Гранаты имеют ОЦК решетку и пространственную группу O_h^{10} . В рассматриваемом гранате магнитные атомы Mn занимают позиции $24(c)$, и

¹ Теоретико-групповое описание магнитных структур кристаллов в полном объеме изложено в книге: Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. – М.: Атомиздат, 1981.

Р и с. 2.6. Проекция магнитной структуры граната на плоскости (111). Стрелки — атомные магнитные моменты.



12 атомов примитивной ячейки кристалла имеют координаты

1($\frac{1}{8}$ 0 $\frac{7}{8}$), 2($\frac{7}{8}$ $\frac{1}{8}$ 0), 3(0 $\frac{7}{8}$ $\frac{1}{8}$),
4($\frac{3}{8}$ 0 $\frac{3}{8}$), 5($\frac{3}{8}$ $\frac{3}{8}$ 0), 6(0 $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{8}$),
7($\frac{5}{8}$ 0 $\frac{1}{8}$), 8($\frac{1}{8}$ $\frac{5}{8}$ 0), 9(0 $\frac{1}{8}$ $\frac{5}{8}$),
10($\frac{7}{8}$ 0 $\frac{3}{8}$), 11($\frac{3}{8}$ $\frac{7}{8}$ 0), 12(0 $\frac{3}{8}$ $\frac{7}{8}$).

Магнитная структура соответствует $k = 0$ и магнитные моменты указанных 12 атомов ориентированы следующим образом:

$$\begin{aligned} S_1 = S_4 = -S_7 = -S_{10} = (UVV), \quad S_2 = S_5 = -S_8 = -S_{11} = (V\bar{U}V), \\ S_3 = S_6 = -S_9 = -S_{12} = (V\bar{V}\bar{U}) \end{aligned} \quad (6.4)$$

(при условии, что $2V = U$). Таким образом, магнитные моменты образуют треугольную магнитную структуру и располагаются в плоскостях, перпендикулярных пространственным диагоналям куба (рис. 2.6).

Известно, что эта магнитная структура описывается трехмерным НП τ_{10} ($k = 0$) группы O_h^{10} . Вычислим базисные функции этого представления на псевдовекторном базисе. Стабилизатор атома 1 содержит $48/12 = 4$ элемента H :

$$\{h_1 \ h_2 \ h_{17} \ h_{18}\}, \quad (6.5)$$

а представителями разложения группы O_h^{10} по H можно выбрать следующие элементы O_h^{10} :

$$\begin{matrix} h_1 & h_9 & h_5 & h_3 & h_{10} & h_7 & h_{27} & h_{34} & h_{31} & h_{25} & h_{33} & h_{29} \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \end{matrix}, \quad (6.6)$$

под которыми написаны номера атомов, получающихся из атома 1 действием соответствующего представителя.

Выпишем матрицы представления τ_{10} необходимых элементов нулевого блока группы O_h^{10} :

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} h_1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{17} \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{18} \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_3 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} h_7 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_9 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{10} \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{25} \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{27} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{29} \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} h_{31} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{33} \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{34} \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Псевдовекторные базисные функции представления τ_{10} для кристалла граната с магнитными атомами в позиции 24 (с) ($k=0$)

В явном виде выписаны атомные компоненты базисных функций лишь на первой тройке атомов. На следующих тройках атомные компоненты получаются умножением выписанных компонент на +1 или -1, как показано в нижней части таблицы.

	$\lambda = 1$	τ_{10} $\lambda = 2$	$\lambda = 3$	$\lambda = 1$	τ'_{10} $\lambda = 2$	$\lambda = 3$	$\lambda = 1$	τ''_{10} $\lambda = 2$	$\lambda = 3$
1	100				010	001		001	010
2		010		100		001	001		100
3			001	100	010		010	100	
4, 5, 6		+			+			-	
7, 8, 9		-			-			+	
10, 11, 12		-			-			-	

Вычисление базисных функций ведем по формулам (5.7)–(5.9) с учетом того, что матрица $R(h)$ должна быть заменена на $\delta_h R(h)$. По формуле (5.7) находим для τ_{10} число $n^\nu = 3$; таким образом, мы должны получить три набора базисных функций, преобразующихся по этому представлению. Величина $\Psi_1^{k\nu}$, рассчитанная по формуле (5.9), должна представлять собой матрицу размера 9×9 . Запишем ее в блочном виде (нумерация блоков отвечает номерам базисных функций НП):

$$\Psi_1^{k\nu} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & D \\ 0 & D & B \end{pmatrix}, \quad (6.7)$$

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Эта матрица определяет атомные компоненты базисных функций на атоме 1. Для атомов 2 и 3, к примеру, величина $\Psi_i^{k\nu}$, рассчитанная по формуле (5.8), имеет следующую блочную структуру:

$$\Psi_2^{k\nu} = h_9 \Psi_1^{k\nu} = \begin{pmatrix} 0 & D' & B' \\ A' & 0 & 0 \\ 0 & B' & D' \end{pmatrix}, \quad \Psi_3^{k\nu} = h_5 \Psi_1^{k\nu} = \begin{pmatrix} 0 & B'' & D'' \\ 0 & D'' & B'' \\ A'' & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.8)$$

где A', B', D' получаются умножением матриц A, B, D слева на $\delta_{h_9} R(h_9)$, а A'', B'', D'' – на $\delta_{h_5} R(h_5)$. Аналогично для других атомов. Ненулевые столбцы матриц $\Psi_i^{k\nu}$ дают атомные компоненты базисных функций. Поскольку представление τ_{10} входит в состав магнитного представления три раза, мы имеем три независимых столбца. Возьмем ненулевые столбцы – первый, пятый и шестой. Обозначим их совокупность для i -го атома через Ψ_i , тогда на основании выражений (6.7) и (6.8) получаем для первой трой-

ки атомов орбиты:

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

Точно так же следует вычислить Ψ_i для оставшихся девяти атомов орбиты. Окончательный результат можно записать в виде табл. 2.8.

Теперь ясно, что магнитная структура, записанная в виде соотношений (6.4), получается комбинацией базисных функций τ_{10} и τ'_{10} с равными коэффициентами смешивания:

$$\tau_{10}(ccc) + \tau'_{10}(c'c'c'), \quad (6.10)$$

при условии $c = -2c'$.

ИЗМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

§ 7. ИЗМЕНЕНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ СИММЕТРИИ

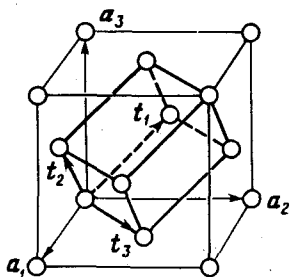
Зона Бриллюэна и симметричные точки в ней. Спонтанное понижение симметрии кристалла при фазовом переходе происходит как за счет уменьшения числа поворотных элементов симметрии, так и за счет сокращения некоторых трансляций. Последнее приводит к тому, что в прореженной сетке трансляций исходной фазы возникает в общем случае другой тип решетки, характеризующей диссимметричную фазу. Задачу о полном изменении симметрии можно решать в два этапа, сначала рассматривая изменение только трансляционной симметрии. Чисто в теоретическом аспекте задача состоит в перечислении всех типов решеток, которые могут получиться из данной решетки в результате какого-либо фазового перехода, и выяснений, как эти решетки диссимметричной фазы вложены в решетку исходной фазы. В экспериментальном аспекте проблема состоит в нахождении решетки диссимметричной фазы путем какого-либо структурного исследования средствами рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и т.д. Сопоставление решеток диссимметричной и исходной фаз позволяет выявить звезду волнового вектора, характеризующую неприводимое представление, по которому происходит фазовый переход.

Целью этого параграфа является установление связи между звездой волнового вектора и решеткой диссимметричной фазы. До изложения постановки этой задачи целесообразно напомнить основные понятия о прямой и обратной решетках кристалла.

Каждая кристаллическая решетка однозначно задается тремя кратчайшими трансляциями t_1, t_2, t_3 . Для того чтобы наиболее полно отразить симметрию решетки кристалла, вводят понятие ячейки Браве, форма которой должна отвечать точечной симметрии кристалла. При выборе ячейки Браве стремятся к тому, чтобы число прямых углов было максимальным, а ее объем — минимальным. Наряду с ячейкой Браве используют также понятие примитивной ячейки, построенной на трех кратчайших трансляциях кристалла t_1, t_2, t_3 . На рис. 3.1 в качестве примера приводится соотношение примитивной ячейки и ячейки Браве для ГЦК кристаллов.

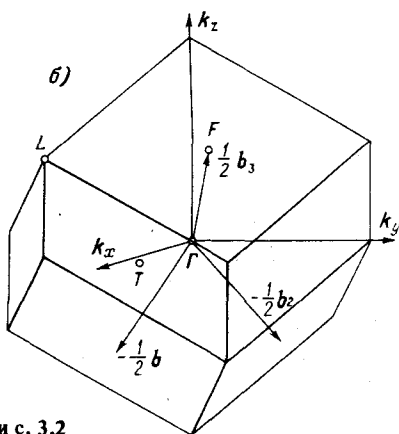
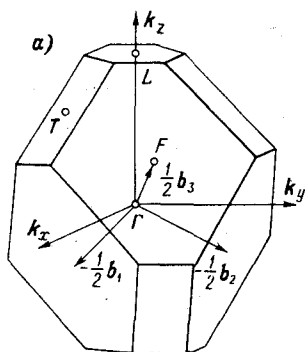
Пользуясь соотношениями (2.1), для каждой ячейки Браве можно построить соответствующую ячейку в обратном пространстве, которая называется ячейкой Вигнера — Зейтца. Ее ребра образуются основными векторами b_1, b_2, b_3 обратной решетки. Однако более удобным для физических приложений оказалось понятие зоны Бриллюэна. Процедура построения зоны Бриллюэна сводится к следующим действиям. Соединим выбранный узел обратной решетки с ближайшими узлами. Через середины этих отрез-

Р и с. 3.1. Прimitivesкая ячейка и ячейка Браве ГЦК решетки.



Р и с. 3.1

Р и с. 3.2. Зоны Бриллюэна для ромбоэдрической решетки для $c/a > 1/\sqrt{2}$ (а) и $c/a < 1/\sqrt{2}$ (б); $\Gamma = (000)$, $F = (00\frac{1}{2})$, $T = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, $L = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.



Р и с. 3.2

ков проводим перпендикулярные им плоскости. Если эти плоскости образуют выпуклый многогранник, то мы получаем зону Бриллюэна. В противном случае соединяем выбранный узел обратной решетки со следующими ближайшими узлами и снова через середины полученных отрезков проводим перпендикулярные им плоскости.

Очевидно, что окончательный результат, т.е. вид зоны Бриллюэна, зависит в конечном итоге от соотношений параметров ячейки Браве. Так, например, для ромбоэдрической решетки вид зоны Бриллюэна зависит от соотношения высоты c ячейки Браве и длины ребра основания a . Для случая $c/a > 1/\sqrt{2}$ зона Бриллюэна изображена на рис. 3.2, а, а для случая $c/a < 1/\sqrt{2}$ — на рис. 3.2, б. На рис. 3.3—3.5 изображены зоны Бриллюэна для кубических решеток. Для остальных решеток аналогичное описание зон Бриллюэна можно найти в книгах [1, 2].

Используя симметрию обратной решетки, можно классифицировать все точки, принадлежащие зоне Бриллюэна. Особую роль в физике твердого тела играют так называемые симметричные или лифшицевские точки. Ими называются такие точки зоны Бриллюэна, которые имеют выделенную симметрию, т.е. некоторый набор элементов симметрии, оставляющих данную точку на месте или переводящих ее в эквивалентную. Характерным признаком лифшицевских точек является то, что запись соответствующего вектора k через векторы b_1, b_2, b_3 содержит численно фиксированные ко-

ординаты, тогда как для нелифшицевских точек — некоторые текущие параметры. Помимо симметричных точек, в зоне Бриллюэна принято выделять симметричные линии и плоскости. Симметричные точки изображены на рис. 3.2–3.5 для решеток Γ_{rh} , Γ_c , Γ_c^v и Γ_c^f .

Полный список лифшицевских точек для всех зон Бриллюэна приведен в табл. 3.1. В первой ее колонке указан символ этих точек по [1], вторая колонка дает символ звезды волнового вектора, соответствующей этой точке, по Ковалеву [3]. В третьей колонке приводятся координаты точки в репере ячейки Браве обратной решетки (в единицах $2\pi/a$): Четвертая колонка дает запись лучей звезды через основные векторы обратной решетки, а в последней колонке указываются элементы-представители, действуя которыми на первый луч можно получить все другие лучи этой звезды.

Теперь мы можем непосредственно приступить к анализу изменения трансляционной симметрии кристалла при фазовом переходе по лифшицевским звездам. Впервые эта задача была решена в известной работе Лифшица [4]. Ниже мы даем такой метод подхода к этой проблеме, который позволяет получить изменение решеток и при магнитном фазовом переходе [5].

Лучевое смешивание и канал перехода. При анализе трансляционных свойств фазы, возникающей в результате перехода по НП $D^{k\nu}$ пространственной группы исходного кристалла, достаточно рассмотреть разложение

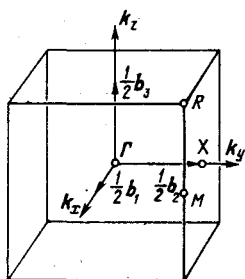


Рис. 3.3

Рис. 3.3. Зона Бриллюэна для простой кубической решетки Γ_c ; $\Gamma = (000)$, $X = (0\frac{1}{2}0)$, $M = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, $R = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.

Рис. 3.4. Зона Бриллюэна для ГЦК решетки Γ_c^f ; $\Gamma = (000)$, $W = (10\frac{1}{2})$, $L = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $X = (010)$.

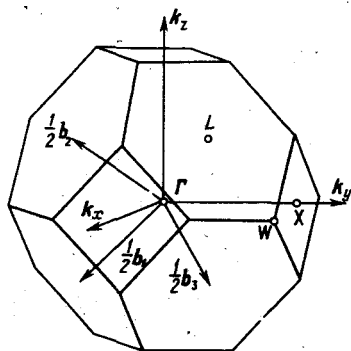


Рис. 3.4

Рис. 3.5. Зона Бриллюэна для ОЦК решетки Γ_c^v ; $\Gamma = (000)$, $H = (010)$, $P = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $N = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$.

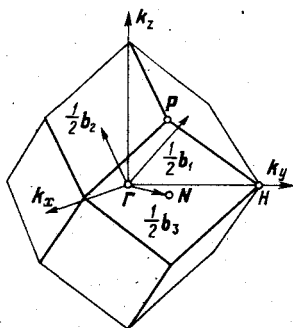


Рис. 3.5

функции плотности диссимметричной фазы в виде

$$\rho(t_n) = \sum_L \exp(ik_L t_n) \rho_L(0), \quad (7.1)$$

где суммирование по L ведется по всем лучам $k_1, k_2, \dots$ звезды $\{k\}$. Это соотношение связывает плотность в n -й ячейке кристалла с плотностью $\sum_L \rho_L(0)$ в нулевой ячейке, от которой n -я ячейка отстоит на вектор трансляции t_n исходной фазы. Оно может быть получено из общего разложения плотности (1.19) в предположении, что фазовый переход происходит по одной звезде, а также с учетом того факта, что базисные функции НП для лучей k_L звезды содержат фактор $\exp(ik_L t_n)$.

Величину $\rho_L(0)$ следует назвать *лучевым вкладом* в функцию плотности. Она содержит информацию о распределении плотности в нулевой ячейке, но детали этого распределения, а также симметрия $\rho_L(0)$ при выяснении вопроса о трансляционных свойствах диссимметричной фазы оказываются несущественными. Однако тип решетки, как важная характеристика трансляционных свойств этой фазы, существенным образом зависит только от того факта, какие из лучевых вкладов $\rho_L(0)$ отличны от нуля. Совокупность векторов k_L всей звезды, для которых лучевые вклады отличны от нуля, назовем *каналом перехода* [6]. В зависимости от того, какие лучи участвуют в канале, получается та или иная решетка, характеризующаяся системой трансляций t_D . Векторы t_D определяются из условия инвариантности функций плотности $\rho(t_n)$ относительно всех трансляций новой фазы.

Использование выражения (7.1) приводит к уравнениям

$$\exp(ik_L t_D) = 1, \quad (7.2)$$

которые следует записать только для лучей k_L , входящих в канал перехода. Решения этих уравнений, вообще говоря, будут различными для разных вариантов лучевого смешивания, что и показывает необходимость введения понятия канала перехода.

Практически удобно не решать систему уравнений (7.2), а испытывать (при заданном канале перехода) различные трансляции t_n исходной решетки и отбирать те, которые удовлетворяют этим уравнениям. По небольшому числу отобранных таким образом векторов t_n легко установить векторы кратчайших трансляций t_D и определить тип новой решетки. Такую работу следует выполнить для всех каналов перехода по лифшицевским звездам, поскольку только для лифшицевских звезд удастся получить решетку новой фазы, соизмеримую с исходной. В случае нелифшицевских звезд факторы $\exp(ik_L t_n)$ зависят от непрерывного параметра (или нескольких параметров), определяющего величину волнового вектора одной и той же симметрии, так что новая фаза, вообще говоря, не соответствует какой-либо пространственной группе. И только при некоторых "случайных" значениях текущего параметра возникает соизмеримая периодичность новой фазы.

Переходы по нелифшицевским звездам будут описаны в гл. 8, а здесь мы проиллюстрируем роль канала перехода на примере фазовых переходов из ОЦК решетки по шестилучевой лифшицевской звезде $\{k_9\}$

Список лифшицевских точек для всех зон Бриллюэна

Обозначения: 1 — симметричная точка, 2 — номер звезды, 3 — координаты луча k_1 в репере B_i , 4 — лучи звезды, 5 — представители h_i .

1	2	3	4	5
Решетка Γ_{rr} ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$				
R	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	2	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
U	3	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
	4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
V	5	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
X	6	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Z	7	0	0	$\frac{1}{2}$
Решетка Γ_m ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$				
D	8	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
C	9	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
E	10	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Z	11	0	0	$\frac{1}{2}$
B	12	$\frac{1}{2}$	0	0
Y	13	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
A	14	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Решетка Γ_m^b ; $b_1 = \frac{1}{2}(B_1 - B_3)$, $b_2 = B_2$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_3)$				
V	4	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
L	5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

h_1
 h_1
 h_1

$k_1 = \frac{1}{2}b_1$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$

Решетка Γ_0 ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$

h_1
 h_1
 h_1
 h_1
 h_1
 h_1
 h_1
 h_1

$k_1 = \frac{1}{2}b_1$
 $k_1 = \frac{1}{2}b_2$
 $k_1 = \frac{1}{2}b_3$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$

Решетка Γ_0^b ; $b_1 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 - B_2)$, $b_3 = B_3$

h_1, h_2
 h_1, h_2
 h_1
 h_1
 h_1

$k_1 = \frac{1}{2}b_1$, $k_2 = -\frac{1}{2}b_2$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_2 = -\frac{1}{2}(b_2 + b_3)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$
 $k_1 = \frac{1}{2}b_3$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$

Решетка Γ_0^f ; $b_1 = \frac{1}{2}(-B_1 + B_2 + B_3)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 - B_2 + B_3)$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2 - B_3)$

h_1, h_2, h_3, h_4
 h_1, h_2, h_3, h_4
 h_1, h_2, h_3, h_4
 h_1, h_2, h_3, h_4
 h_1
 h_1
 h_1

$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_2 = -\frac{1}{2}b_3$, $k_3 = -\frac{1}{2}b_2$, $k_4 = -\frac{1}{2}b_1$
 $k_1 = \frac{1}{2}b_1$, $k_2 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_3 = \frac{1}{2}b_3$, $k_4 = \frac{1}{2}b_2$
 $k_1 = \frac{1}{2}b_2$, $k_2 = \frac{1}{2}b_3$, $k_3 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_4 = \frac{1}{2}b_1$
 $k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = \frac{1}{2}b_1$, $k_4 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$
 $k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$

A
Y
M

X
Y
Z
T
U
S
R

S
R
Y
Z
T

L
L
L
L
T
Y
Z

1	2	3	4	5
Решетка Γ_0^U ; $b_1 = \frac{1}{2}(B_2 + B_3)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 + B_3)$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$				
	10	1	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$, $k_2 = \frac{1}{2}b_1 - b_3$ $h_1 h_4$
	11	$\frac{1}{2}$	1	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2 - b_3$ $h_1 h_4$
	12	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_2 = \frac{1}{2}b_3 - b_1$ $h_1 h_4$
S	13	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_1$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_2 - b_3)$ $h_1 h_4$
R	14	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_2$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 - b_3)$ $h_1 h_4$
T	15	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_2 - b_1)$ $h_1 h_2$
W	16	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_2 = -k_1$ $h_1 h_{2,5}$
X	18	1	1	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$ h_1
Решетка Γ_Q ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$				
	15	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_2$, $k_2 = -\frac{1}{2}b_1$ $h_1 h_{1,3}$
M	16	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$, $k_2 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_3)$ $h_1 h_{1,3}$
R	18	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ h_1
S	19	0	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$ h_1
A	20	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$ h_1
Решетка Γ_Q^U ; $b_1 = \frac{1}{2}(B_2 + B_3)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 + B_3)$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$				
	11	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_2$, $k_2 = \frac{1}{2}b_1$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_3 - b_1)$, $k_4 = \frac{1}{2}(b_3 - b_2)$ $h_1 h_{1,4} h_{2,5} h_{1,6}$
P	12	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_2 = -k_1$ $h_1 h_{2,5}$
X	13	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 - b_2)$ $h_1 h_{1,4}$
M	15	0	1	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 - b_3)$ h_1

Решетка Γ_C ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$

X	10	0	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = \frac{1}{2}b_1$	$h_1 h_2 h_3$
M	11	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$	$h_1 h_2 h_3$
R	13	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$	h_1

Решетка Γ_C^f ; $b_1 = \frac{1}{2}(-B_1 + B_2 + B_3)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 - B_2 + B_3)$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2 - B_3)$

W	8	1	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2) + \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$, $k_2 = -k_1$ $k_3 = \frac{1}{4}(b_1 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_4 = -k_3$ $k_5 = \frac{1}{4}(b_2 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_6 = -k_5$	$h_1 h_2$ $h_2 h_3$ $h_3 h_1$
L	9	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_2 = \frac{1}{2}b_1$, $k_3 = \frac{1}{2}b_2$, $k_4 = \frac{1}{2}b_3$	$h_1 h_2 h_3$
X	10	0	0	1	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$	$h_1 h_2 h_3$

Решетка Γ_C^U ; $b_1 = \frac{1}{2}(B_2 + B_3)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 + B_3)$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$

N	9	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = \frac{1}{2}b_1$, $k_4 = \frac{1}{2}(b_2 - b_1)$ $k_5 = \frac{1}{2}(b_3 - b_1)$, $k_6 = \frac{1}{2}(b_3 - b_2)$	$h_1 h_2 h_3$ $h_2 h_1$ $h_1 h_2$
P	10	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_2 = -k_1$	$h_1 h_2$
H	12	0	0	1	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 - b_3)$	h_1

Решетка Γ_{rh} ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$

F	4	0	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = \frac{1}{2}b_1$	$h_1 h_2 h_3$
T	5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$	$h_1 h_2 h_3$
L	8	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$	h_1

Решетка Γ_h ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$

M	12	$\frac{1}{2}$	0	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_1$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_2)$	$h_1 h_2 h_3$
K	13	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	$k_1 = \frac{1}{3}(b_1 + b_2)$, $k_2 = -k_1$	$h_1 h_2$
L	14	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$, $k_3 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_2 - b_3)$	$h_1 h_2 h_3$
H	15	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{3}(b_1 + b_2) + \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = -k_1$	$h_1 h_2$
A	17	0	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$	h_1

с лучами (табл. 3.1)

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{2}b_3, \quad k_2 = \frac{1}{2}b_2 = h_5k_1, \quad k_3 = \frac{1}{2}b_1 = h_9k_1, \\ k_4 &= \frac{1}{2}(b_2 - b_1) = h_2k_1, \quad k_5 = \frac{1}{2}(b_3 - b_1) = h_6k_1, \\ k_6 &= \frac{1}{2}(b_3 - b_2) = h_{11}k_1. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Кратчайшие векторы прямой и обратной решетки кристалла в прямоугольной системе координат имеют вид

$$t_1 = \frac{1}{2}(-a_1 + a_2 + a_3), \quad t_2 = \frac{1}{2}(a_1 - a_2 + a_3), \quad t_3 = \frac{1}{2}(a_1 + a_2 - a_3); \quad (7.4)$$

$$b_1 = (2\pi/a)(011), \quad b_2 = (2\pi/a)(101), \quad b_3 = (2\pi/a)(110), \quad (7.5)$$

где a_i — основные векторы ячейки Браве (ребра куба).

Рассмотрим сначала переход по лучу k_1 (однолучевой канал). Единственное уравнение $\exp(ik_1 t_D) = 1$ удовлетворяется при

$$t_D = \{a_1 - a_2, a_1 + a_2, a_3; \frac{1}{2}(a_1 - a_2 + a_3), \dots\}. \quad (7.6)$$

Первые три вектора являются кратчайшими трансляциями решетки Γ_0^b , вложенной в исходную Γ_c^b решетку, как показано на рис. 3.6, а. Переход по другому лучу, например k_2 , дает систему трансляций

$$t_D = \{a_1 - a_3, a_1 + a_3, a_2; \frac{1}{2}(a_1 + a_2 - a_3), \dots\}. \quad (7.7)$$

Возникает, таким образом, та же решетка Γ_0^b , вложенная по-другому в решетку исходной фазы (рис. 3.6, б). Очевидно, каждый из шести лучей звезды (7.3) описывает одну и ту же решетку, ориентированную одним из шести способов относительно исходной решетки.

Рассмотрим теперь двухлучевые каналы. В канале $(k_1 k_4)$ системе уравнений

$$\exp(ik_1 t_D) = 1, \quad \exp(ik_4 t_D) = 1 \quad (7.8)$$

удовлетворяют векторы

$$t_D = \{a_1 - a_2, a_1 + a_2, a_3, \dots\}, \quad (7.9)$$

образующие решетку Γ_q . Такого же типа решетка, но вложенная по-другому

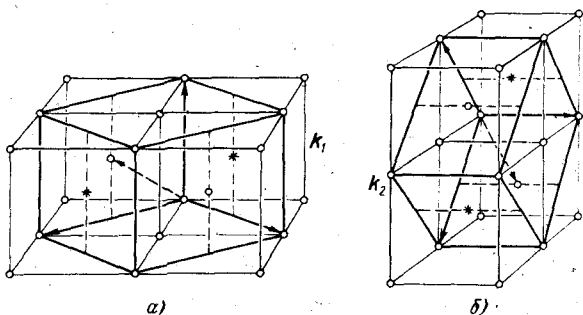


Рис. 3.6. Γ_0^b -решетки, возникающие из Γ_c^b -решетки в однолучевых каналах k_1, k_2 звезды $\{k_9\}$. Кружки — узлы исходной решетки, связанные антитрансляциями; звезды — узлы, не связанные с другими узлами ни трансляциями, ни антитрансляциями.

му, возникает в каналах $(k_2 k_5)$ и $(k_3 k_6)$. Однако в двухлучевом канале $(k_4 k_5)$ получается решетка Γ_{rh} , определяемая векторами

$$t_D = \{ \frac{1}{2}(3a_1 - a_2 - a_3), \frac{1}{2}(-a_1 + 3a_2 - a_3), \frac{1}{2}(-a_1 - a_2 + 3a_3), \dots \}. \quad (7.10)$$

Эта же решетка получается во всех оставшихся двухлучевых каналах, и т.д.

Результаты аналогичного исследования всех возможных каналов лифшицевских звезд для всех 14 исходных решеток Браве приведены в табл. 3.2 [6]. В первой колонке указан символ решетки, получающейся в результате фазового перехода по данному каналу. Во второй колонке указаны три ребра ячейки Браве, выраженные через ребра ячейки Браве a_1 , a_2 и a_3 исходной решетки. В случае центрированных решеток после точки с запятой указаны центрирующие трансляции. В третьей колонке дано изменение объема примитивной ячейки при переходе. В следующих двух столбцах указан соответствующий канал перехода: в четвертой колонке — номер звезды по Ковалеву (табл. 3.1) и полное число ее лучей (в скобках), а в пятом столбце — набор лучей, участвующих в переходе. Здесь приняты следующие обозначения: (i) означает, что в переходе участвует любой луч звезды, (ij) — любая пара лучей и т.д.; числа в скобках (12), (34), (123) и т.д. указывают, какие именно лучи участвуют в переходе.

Эта таблица дает все возможные изменения решеток при переходе по лифшицевским звездам. Впервые такие результаты были получены Лифшицем [4] и воспроизведены в книге [7], однако в этих работах не были указаны каналы перехода.

Магнитные решетки. Приведенный анализ изменения симметрии решеток можно обобщить на магнитные фазовые переходы, при которых возникают магнитные структуры, описываемые шубниковской симметрией. Исходной фазой служит парамагнитная фаза кристалла, описываемая парамагнитной группой симметрии $G1'$, включающей наряду со всеми элементами g пространственной группы элементы gl' , где l' — операция обращения спина. В результате фазового перехода может возникнуть магнитная структура, имеющая в качестве группы симметрии шубниковскую группу M , которая всегда является подгруппой группы $G1'$, поэтому и магнитные фазовые переходы могут быть включены в схему симметричного подхода.

Магнитные группы в общем случае наряду с обычными трансляциями на вектор t содержат так называемые *антитрансляции* — комбинированные элементы из обычной трансляции и элемента l' . Трансляции и антитрансляции магнитного кристалла будем обозначать соответственно t_D и t'_D . Спиновая плотность такого кристалла должна описываться общим выражением (7.1). Учитывая инвариантность этого выражения относительно всех трансляций t_D и изменение знака при всех антитрансляциях t'_D , получаем уравнения

$$\exp(ik_L t_D) = 1, \quad \exp(ik_L t'_D) = -1 \quad (7.11)$$

для определения всех векторов t_D и t'_D при заданном канале перехода.

Таблица 3.1 (окончание)

[illegible]

Решетка Γ_C ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$

X	10	0	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = \frac{1}{2}b_1$	$h_1h_5h_9$
M	11	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$	$h_1h_5h_9$
R	13	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$	h_1

Решетка Γ_C^f ; $b_1 = \frac{1}{2}(-B_1 + B_2 + B_3)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 - B_2 + B_3)$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2 - B_3)$

W	8	1	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2) + \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$, $k_2 = -k_1$ $k_3 = \frac{1}{4}(b_1 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_4 = -k_3$ $k_5 = \frac{1}{4}(b_2 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_6 = -k_5$	h_1h_{25} h_5h_{29} h_9h_{33}
L	9	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_2 = \frac{1}{2}b_1$, $k_3 = \frac{1}{2}b_2$, $k_4 = \frac{1}{2}b_3$	$h_1h_{26}h_{27}h_{28}$
X	10	0	0	1	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$	$h_1h_{23}h_9$

Решетка Γ_C^U ; $b_1 = \frac{1}{2}(B_2 + B_3)$, $b_2 = \frac{1}{2}(B_1 + B_3)$, $b_3 = \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$

N	9	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = \frac{1}{2}b_1$, $k_4 = \frac{1}{2}(b_2 - b_1)$ $k_5 = \frac{1}{2}(b_3 - b_1)$, $k_6 = \frac{1}{2}(b_3 - b_2)$	$h_1h_2h_9h_{21}$ h_6h_{11}
P	10	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_2 = -k_1$	h_1h_{25}
H	12	0	0	1	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 - b_3)$	h_1

Решетка Γ_{rh} ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$

F	4	0	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = \frac{1}{2}b_1$	$h_1h_2h_5$
T	5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$	$h_1h_3h_5$
L	8	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$	h_1

Решетка Γ_h ; $b_1 = B_1$, $b_2 = B_2$, $b_3 = B_3$

M	12	$\frac{1}{2}$	0	0	$k_1 = \frac{1}{2}b_1$, $k_2 = \frac{1}{2}b_2$, $k_3 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_2)$	$h_1h_3h_5$
K	13	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	$k_1 = \frac{1}{3}(b_1 + b_2)$, $k_2 = -k_1$	h_1h_{13}
L	14	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$, $k_3 = -\frac{1}{2}(b_1 + b_2 - b_3)$	$h_1h_3h_5$
H	15	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{3}(b_1 + b_2) + \frac{1}{2}b_3$, $k_2 = -k_1$	h_1h_{13}
A	17	0	0	$\frac{1}{2}$	$k_1 = \frac{1}{2}b_3$	h_1

Γ_D	Описание ячейки Браве новой решетки	n	Канал перехода	
			звезда	лучи звезды
Решетка Γ_q^v				
Γ_q	a_1, a_2, a_3	2	15	
Γ_0^b	$a_1 + a_2, a_3, a_1 - a_2; \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3)$	2	13(2)	(i)
Γ_m^b	$a_1, a_2 + a_3, a_2 - a_3; \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3)$	2	11(4)	(i)
Γ_q	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, a_3$	4	13(2)	(12)
Γ_0^b	$2a_1, 2a_3, a_2; a_1 + a_3$	4	11(4)	(13), (24)
Γ_m^b	$2a_3, 2(a_1 - a_2), \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3); a_1 - a_2 + a_3$	4	11(4)	(12), (14), (23), (34)
Γ_q^v	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, 2a_3, a_1 + a_3$	4	12(2)	(i), (12)
Γ_q^v	$2a_1, 2a_2, 2a_3; a_1 + a_2 + a_3$	8	11(4)	(ijk), (1234)
Решетка Γ_c				
Γ_q	$a_1, a_2, 2a_3$	2	10(3)	(i)
Γ_q	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, a_3$	2	11(3)	(i)
Γ_c^f	$2a_1, 2a_2, 2a_3; a_2 + a_3, a_3 + a_1, a_1 + a_2$	2	13	
Γ_q	$2a_1, 2a_2, a_3$	4	10(3)	(ij)
Γ_c^v	$2a_1, 2a_2, 2a_3; a_1 + a_2 + a_3$	4	11(3)	(ij), (123)
Γ_c	$2a_1, 2a_2, 2a_3$	8	10(3)	(123)
Решетка Γ_c^v				
Γ_c	a_1, a_2, a_3	2	12	

Γ_0^b	$a_1, a_2 + a_3, a_2 - a_3; \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3)$	2	9(6)	(i)
Γ_q	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, a_3$	4	9(6)	$(14), (25), (36)$
Γ_{rh}	$a_1 - \frac{1}{2}(-a_1 + a_2 + a_3), a_2 - \frac{1}{2}(a_1 - a_2 + a_3)$	4	9(6)	(ij) , кроме $(14), (25), (36)$; $(126), (135), (234), (456)$
Γ_c^f	$a_3 - \frac{1}{2}(a_1 + a_2 - a_3)$	4	10(2)	$(i), (12)$
Γ_c^v	$2a_1, 2a_2, 2a_3; a_2 + a_3, a_3 + a_1, a_1 + a_2$	4	9(6)	(ijk) , кроме $(126), (135), (234)$, $(456); (ijkl), (ijklm), (123456)$
Решетка Γ_c^f				
Γ_q	$\frac{1}{2}(a_1 + a_2), \frac{1}{2}(a_1 - a_2), a_3$	2	10(3)	(i)
Γ_{rh}	$a_1 + \frac{1}{2}(a_2 + a_3), a_2 + \frac{1}{2}(a_1 + a_3), a_3 + \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$	2	9(4)	(i)
Γ_c	a_1, a_2, a_3	4	10(3)	$(ij), (123)$
Γ_0^b	$2a_1; a_2 + a_3, \frac{1}{2}(a_2 - a_3), a_1 + \frac{1}{2}(a_2 + a_3)$	4	9(4)	(ij)
Γ_q^v	$a_1, a_2, 2a_3; a_3 + \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$	4	8(6)	$(i), (12), (34), (56)$
Γ_c^f	$2a_1, 2a_2, 2a_3; a_2 + a_3, a_3 + a_1, a_1 + a_2$	8	9(4)	$(ijk), (1234)$
Γ_q	$2a_1, 2a_2, a_3$	16	8(6)	$(1234), (1256), (3456), (123),$ $(124), (125), (126), (134), (156),$ $(234), (256), (345), (356), (456),$ $(13), (14), (15), (16), (23), (24),$ $(25), (26), (35), (36), (45), (46)$ $(135), (136), (145), (146), (235),$ $(236), (245), (246); (ijkl)$ кроме $(1234), (1256), (3456); (ijklm),$ (123456)
Γ_c	$2a_1, 2a_2, 2a_3$	32	8(6)	

Γ_D	Описание ячейки Браве новой решетки	n	Канал перехода	
			звезда	лучи звезды
Решетка Γ_{rh}				
Γ_{rh}	$a_2 + a_3, a_3 + a_1, a_1 + a_2$	2	8	
Γ_{rh}^b	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, 2a_3; a_1$	2	4(3)	(i)
Γ_{rh}^m	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, a_3$	2	5(3)	(i)
Γ_{rh}^b	$2(a_1 + a_2), 2(a_1 - a_2), a_3; 2a_1$	4	4(3)	(ij)
Γ_{rh}^m	$-a_1 + a_2 + a_3, a_1 - a_2 + a_3, a_1 + a_2 - a_3$	4	5(3)	(ij), (123)
Γ_{rh}	$2a_1, 2a_2, 2a_3$	8	4(3)	(123)
Решетка Γ_h				
Γ_h	$a_1, a_2, 2a_3$	2	17	
Γ_0	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, a_3$	2	12(3)	(i)
Γ_0^v	$a_1 + a_2, a_1 - a_2, 2a_3; a_1 + a_2$	2	14(3)	(i)
Γ_h	$a_1 + 2a_2, a_1 - a_2, a_3$	3	13(2)	(i), (12)
Γ_h	$2a_1, 2a_2, a_3$	4	12(3)	(ij), (123)
Γ_0^f	$2(a_1 + a_2), 2(a_1 - a_2), 2a_3; 2a_1, a_1 + a_2 + a_3, a_1 - a_2 + a_3$	4	14(3)	(ij)
Γ_h	$a_1 - a_2 + a_3$			
Γ_h	$a_1 + 2a_2, a_1 - a_2, 2a_3$	6	15(2)	(i), (12)
Γ_h	$2a_1, 2a_2, 2a_3$	8	14(3)	(123)

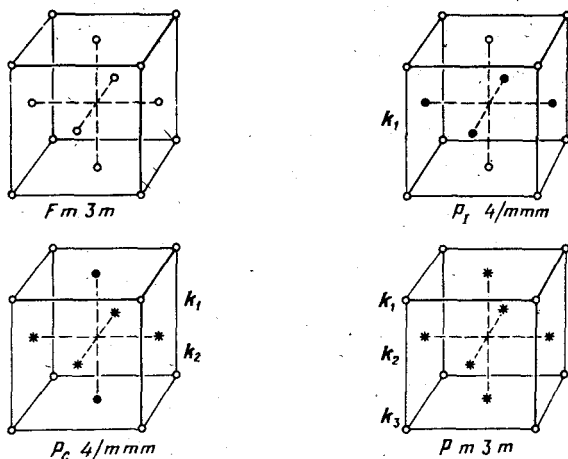


Рис. 3.7. Магнитные решетки, возникающие по одному, двум и трем лучам звезды $\{k10\}$ из решетки Γ_C^f . Обозначения те же, что и на рис. 3.6.

Рассмотрим в качестве примера магнитный фазовый переход из ГЦК решетки по трехлучевой звезде $\{k10\}$ с лучами (табл. 3.1):

$$k_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2), \quad k_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_3), \quad k_3 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3), \quad (7.12)$$

где b_i — основные векторы обратной ОЦК решетки:

$$b_1 = (2\pi/a)(\bar{1}11), \quad b_2 = (2\pi/a)(1\bar{1}1), \quad b_3 = (2\pi/a)(11\bar{1}). \quad (7.13)$$

Решая основные уравнения (7.11), находим трансляции и антитрансляции, образующие ячейку Браве магнитоупорядоченной фазы для каждого канала перехода. Так, при переходе по одному лучу k_1

$$t_D = \{ \frac{1}{2}(a_1 + a_2), \frac{1}{2}(a_1 - a_2), a_3, \dots \}, \quad t'_D = \{ \frac{1}{2}(a_1 + a_3), \dots \}, \quad (7.14)$$

по двум лучам k_2 и k_3

$$t_D = \{ a_1, a_2, a_3, \dots \}, \quad t'_D = \{ \frac{1}{2}(a_1 + a_2), \dots \} \quad (7.15)$$

и по трем лучам k_1, k_2, k_3

$$t_D = \{ a_1, a_2, a_3, \dots \}. \quad (7.16)$$

Получающиеся магнитные решетки изображены на рис. 3.7.

Подобный анализ, выполненный в работе [8] для всех 14 решеток Браве, показывает, что в результате фазового перехода по одному из каналов лифшицевской звезды может возникнуть одна из 36 магнитных решеток шубниковской симметрии. Полная таблица магнитных решеток, возникающих во всех каналах переходов всех лифшицевских звезд, приведена в книге [5]. Эта таблица, а также табл. 3.1 исчерпывающе решают задачу об изменении трансляционной симметрии кристалла при фазовых переходах по лифшицевским звездам. Фазовые переходы по нелифшицевским звездам будут рассматриваться в гл. 8.

Принципы нахождения группы симметрии новой фазы. Мы исследовали изменение при фазовом переходе части симметрии кристалла, связанное с трансляционными его свойствами. Полное изменение симметрии включает уменьшение числа поворотных элементов группы G исходной фазы и характеризуется целиком группой симметрии G_1 конечной фазы, возникающей в результате фазового перехода. Поиск возможных групп G_1 должен вестись на основе четырех критериев.

1. Группа симметрии новой фазы должна быть подгруппой группы симметрии исходной фазы:

$$G_1 \subset G. \quad (8.1)$$

2. Группа G_1 является допустимой группой новой фазы (при переходе по представлению D^v группы G исходной фазы), если ограничение этого представления на указанной подгруппе содержит единичное представление.

Этот критерий Бирмана [9] вытекает из того факта, что функция плотности ρ новой фазы должна быть инвариантной к подгруппе G_1 , а инвариант — это величина, преобразующаяся по единичному представлению. Поэтому ограничение НП группы G на подгруппе G_1 , которое, вообще говоря, приводимо, должно содержать единичное представление. В противном случае группа G_1 не может появиться по неприводимому представлению D^v .

3. Если в числе подозреваемых групп новой фазы окажутся две подгруппы G_1 и G'_1 , так что одна из них является подгруппой другой (например, $G'_1 \subset G_1$), причем обе они допустимы по критерию Бирмана и получаются при переходе по одному и тому же представлению, то в окончательном списке подгрупп следует оставить лишь максимальную (т.е. в данном случае G_1). Этот принцип максимальной подгруппы вытекает из естественного требования полноты описания симметрии кристалла: в группе должны быть перечислены все элементы симметрии, имеющиеся у кристалла после фазового перехода.

4. Представление, по которому совершается фазовый переход, должно входить в состав соответствующего тензорного представления (перестановочного, механического, магнитного и т.д.), реализуемого на исходном кристалле. Этим отражается реальная структура и физическое содержание параметра порядка.

Перечисленные требования существенно ограничивают список допустимых подгрупп (критерии 1 и 3) и допустимых НП (критерии 2 и 4). Конечно, следует использовать при этом имеющиеся экспериментальные данные о структуре диссимметричной фазы. Обычно из структурного исследования бывает известен волновой вектор этой структуры, по которому определяется звезда волнового вектора как характеристика НП.

В результате отбора подгрупп по критериям 1–4 и НП вопрос о характере описываемого ими фазового перехода не решается. Для выяснения возможности фазового перехода второго рода необходимо установить, является ли ответственное НП активным. Это делается с помощью критерия Ландау (1.25).

Симметричный анализ фазового перехода предполагает в первую очередь решение одной из двух задач: при заданной группе G исходной фазы кристалла и заданной звезде волнового вектора (k) определить список

возможных групп симметрии G_1 новой фазы или по группам симметрии исходной G и конечной G_1 фаз определить НП, по которому произошел фазовый переход $G \rightarrow G_1$. Обе задачи могут быть решены чисто теоретико-групповыми методами без процедуры минимизации термодинамического потенциала. Поскольку при этом не ставится вопрос о характере фазового перехода (лишь бы он принадлежал к классу непрерывных фазовых переходов), мы не включаем в число перечисленных критериев критерий Ландау (1.25) об активном или пассивном представлении. Если известен из эксперимента род фазового перехода, должна быть дополнительно исследована активность допустимых НП.

Информация о связи групп G_1 с НП может быть далее детализирована, если использовать разложение Ландау функции плотности ρ по базисным функциям НП. Предполагая, что фазовый переход происходит по одному НП группы G , запишем ρ в виде

$$\rho = \sum_{\Lambda} c_{\Lambda}^{\nu} \varphi_{\Lambda}^{\nu}, \quad (8.2)$$

где φ_{Λ}^{ν} — базисная функция НП $D^{\{k\}\nu}$ пространственной группы, а Λ — совокупный индекс $\Lambda = (L, \lambda)$, где L — номер луча звезды волнового вектора, а λ — номер базисной функции группы волнового вектора.

Группа симметрии G_1 оставляет инвариантной диссимметричную фазу, а поэтому для каждого элемента $g \in G_1$ имеет место соотношение

$$T(g) \rho = \rho. \quad (8.3)$$

Преобразуем левую часть (8.3) с помощью соотношений (8.2) и (2.9):

$$\begin{aligned} T(g) \rho &= \sum_{\Lambda} c_{\Lambda}^{\nu} T(g) \varphi_{\Lambda}^{\nu} = \sum_{\Lambda} c_{\Lambda}^{\nu} \sum_{\Lambda'} D_{\Lambda' \Lambda}^{\{k\}\nu} (g) \varphi_{\Lambda'}^{\nu} = \\ &= \sum_{\Lambda} \left[\sum_{\Lambda'} D_{\Lambda' \Lambda}^{\{k\}\nu} (g) c_{\Lambda'}^{\nu} \right] \varphi_{\Lambda}^{\nu}. \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в (8.3), получаем соотношение

$$c_{\Lambda}^{\nu} = \sum_{\Lambda'} D_{\Lambda' \Lambda}^{\{k\}\nu} (g) c_{\Lambda'}^{\nu}, \quad (8.4)$$

связывающее коэффициенты смешивания с матрицами НП $D^{\{k\}\nu}$.

Если задана группа G_1 и определено (по критерию Бирмана) НП $D^{\{k\}\nu}$, по которому происходит фазовый переход $G \rightarrow G_1$, соотношение (8.4) определяет связи между коэффициентами смешивания, накладываемые симметрией фазы. Для установления всех связей достаточно рассмотреть лишь генераторы группы G_1 . В результате получаем некоторый специализированный набор коэффициентов смешивания $\{c_1^{\nu}, c_2^{\nu}, \dots, c_{\nu}^{\nu}\}$, при котором симметрия функции плотности ρ описывается группой G_1 .

Возможна и обратная постановка задачи: задан специализированный набор коэффициентов смешивания, надо найти группу G_1 . Для этого необходимо уравнения (8.4) записать для каждого элемента g исходной группы G и отобрать те элементы, которые обращают уравнения в тождества. Их полный набор и составит группу симметрии G_1 заданной фазы. Значения коэффициентов c_{Λ}^{ν} , очевидно, не играют при этом никакой роли, важны лишь их относительные значения. Следовательно, симметрия фазы

определяется лишь типом коэффициентов смешивания, и для определения возможных групп G_1 , соответствующих заданному НП, достаточно перечислить все возможные типы коэффициентов смешивания. Например, для двумерного представления их будет четыре:

$$(c\ 0), (c\ c), (c\ \bar{c}), (c_1\ c_2), \quad (8.5)$$

а для трехмерного — девять:

$$(c\ 0\ 0), (c\ c\ 0), (c\ \bar{c}\ 0), (c_1\ c_2\ 0), (c\ c\ c), (c\ c\ \bar{c}), (c\ c\ c_1), \\ (c\ \bar{c}\ c_1), (c_1\ c_2\ c_3) \quad (8.6)$$

и т.д. Символ $(c_1\ c_2)$, например, означает, что c_1 и c_2 различны (но $c_1 \neq \pm c_2$).

Конечно, для трехмерных представлений, например наряду со специализированным набором $(c\ 0\ 0)$, должны получаться еще два $(0\ c\ 0)$ и $(0\ 0\ c)$, которые описывают, очевидно, фазу одной и той же симметрии, но отвечают разному вложению группы G_1 в ее надгруппу G . Для совокупности всех таких эквивалентных наборов мы будем вводить обозначение $(c\ 0\ 0)$. Все возможные типы коэффициентов смешивания для данного представления автоматически определяются, если перебрать все подгруппы G_1 группы G , допустимые по критерию Бирмана в фазовом переходе по заданному представлению. Таким образом, полной теоретико-групповой характеристикой диссимметричной фазы является указание ее группы симметрии, ответственного НП и типа коэффициентов смешивания.

Детали описанной теоретико-групповой схемы анализа фазовых переходов хорошо иллюстрируются на примере.

Пример теоретико-группового метода поиска диссимметричных фаз. В § 5 мы уже проводили некоторое теоретико-групповое исследование структурных фазовых переходов, наблюдаемых в ряде соединений типа А-15 и С-15. Это исследование заключалось в том, что для НП, по которым происходит фазовый переход из исходной кубической фазы кристалла, были вычислены базисные функции, через которые выражаются атомные смещения, наблюдаемые ниже температуры структурного превращения. Сейчас мы намереваемся объяснить, каким образом по пространственным группам указанных кристаллов, испытавших фазовые превращения, определялись ответственные НП. Поставим задачу более широко: для обеих структур — А-15 (пространственная группа O_h^3) и С-15 (пространственная группа O_h^7) определим список всех допустимых (в результате фазового перехода $c\ k = 0$) подгрупп и укажем для каждой из них неприводимое представление, по которому она может возникнуть [10].

Вначале мы должны иметь список всех подгрупп для групп O_h^3 и O_h^7 , отвечающих сохранению примитивной ячейки кристалла. Удобным справочником по таким подгруппам является [11]. Для каждой пространственной группы в [11] указаны лишь максимально богатые по повторным элементам независимые подгруппы, а остальные могут быть выписаны поэтапным спуском с "максимальных подгрупп" до тривиально минимальной C_1^1 . Ниже термин "максимальная подгруппа" будет использоваться только в отношении максимальной поворотной симметрии, ибо переходы с изменением ячейки рассматриваться не будут.

В левой половине табл. 3.3 приведены все подгруппы с сохранением ячейки для пространственных групп O_h^3 и O_h^7 структур А-15 и С-15. Количество их одинаково и равно 32. Это обусловлено тем, что у точечной группы O_h существуют 32 подгруппы с кристаллографически неэквивалентными ориентациями. Каждой из них будет соответствовать своя пространственная подгруппа. Таким образом, списки 32 пространственных подгрупп для структур А-15 и С-15 различаются только верхними номерами этих подгрупп. В качестве общего обозначения их сразу для всех структур можно брать пока обозначения соответствующего точечного класса из колонки 4. Одинаковые точечные подгруппы с разной ориентировкой в классе O_h различаются в табл. 3.3 индексами ориентировки их генераторов: в международных обозначениях

$$D_{2d}^{zx} = 4_z 2_x m_{xy}, \quad D_{2d}^{z,xy} = \bar{4}_z 2_{xy} m_x, \quad D_{2d}^{z,x} = m_z m_x m_y,$$

$$D_{2h}^{z,xy} = m_z m_{xy} m_{\bar{x}y}, \quad C_{2v}^{z,xy} = 2_z m_{xy} m_{\bar{x}y} \text{ и т.д.}$$

Подгруппы заблокированы по сингониям. В правой половине табл. 3.3 отмечены крестиками допустимые по Бирману подгруппы для всех неприводимых представлений класса O_h .

Пользуясь этой таблицей, легко было бы написать список допустимых (максимальных) подгрупп, получающихся по каждому НП. Для этого нужно взять только те НП, которые входят в состав механического представления. Для структуры А-15 (формула соединения A_3B) это представление имеет следующий состав (рассчитано по формуле (5.1)):

$$d_m^k = (\tau_3 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_9 + 2\tau_{10})_A + (\tau_7 + \tau_9)_B, \quad (8.7)$$

а для структуры С-15 (формула соединения A_2B)

$$d_m^k = (\tau_4 + \tau_6 + \tau_8 + 2\tau_{10})_A + (\tau_7 + \tau_{10})_B. \quad (8.8)$$

Далее необходимо установить тип смешивания для каждого допустимого НП, которое приводит к симметрии фазы, описываемой данной группой G_1 . Проиллюстрируем этот этап работы на конкретном примере. Выберем трехмерное представление τ_8 для структуры С-15. В табл. 3.3 имеется в этом случае 12 подгрупп G_1 , допустимых по Бирману. Возьмем первую из них D_{2d}^{12} . Функция плотности новой фазы $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, где

$$\delta\rho = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + c_3 \varphi_3 \quad (8.9)$$

должна быть инвариантной к группе $G_1 = D_{2d}^{12}$. Выделим из матриц неприводимого представления τ_8 группы O_h ограничение представления на подгруппе $D_{2d}^{z,xy}$. Требуя инвариантности $\delta\rho$ к $D_{2d}^{z,xy}$, достаточно взять лишь генераторы этой группы: $h_{38} (4_z I)$ и $h_{16} (2_{xy})$. Действуя матрицами представления τ_8 этих элементов на вектор-столбец коэффициентов смешивания, получаем систему уравнений:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix},$$

из которых следует, что $c_1 = c_2 = 0$, коэффициент c_3 может быть произвольным. Таким образом, группа $D_{2d}^{z,xy}$ отвечает типу $(0 \ 0 \ c)$ коэффициентов

[illegible]

Группы новой фазы и типы смешивания мод для всех НП
в соединениях типа А-15, С-15

τ_3	τ_4	Типы смешивания мод	τ_5	τ_6	Типы смешивания мод	τ_7	τ_8	τ_9	τ_{10}
		$c \ c$ $c (2 \pm \sqrt{3}) \ c$	D_{4h}	D_4	$0 \ 0 \ c$ $c \ c \ 0$	$D_{2h}^{z,xy}$ —	$D_{2d}^{z,xy}$ $C_{2v}^{xy,z}$	C_{4h} C_{2h}^{xy}	C_{4v} $C_{2v}^{xy,z}$
T_h	T_d	$c \ c$ $c -(2 \pm \sqrt{3}) \ c$	—	$D_{2d}^{z,x}$	$c \ c \ c$	D_{3d}	D_3	C_{3i}	C_{3v}
—	—				$c \ c \ c_1$ $c_1 \ c_2 \ 0$ $c_1 \ c_2 \ c_3$	C_{2h}^{xy} — C_i	C_2^{xy} C_s^z C_1	— — C_i	C_s^{xy} C_s^z C_1
		c_1	c_2	$D_{2h}^{z,x}$	$D_2^{z,x}$				

смешивания. Освобождаясь от несущественной для нас кристаллографической эквивалентности, будем писать просто $\langle 0 \ 0 \ c \rangle$. Аналогично можно проделать эту работу для всех 12 допустимых подгрупп G_1 . Результаты таковы: для групп $D_{2d}^{12}, S_4^2, D_2^9, C_{2v}^9, C_2^3$ получаем одинаковые наборы $\langle 0 \ 0 \ c \rangle$, для групп D_3^7, C_3^4 — набор $\langle c \ c \pm c \rangle$, для групп $C_{2v}^{22}, C_2^1, C_s^3$ — набор $\langle c \pm c \ 0 \rangle$, для группы C_s^4 — набор $\langle c_1 \ c_2 \ 0 \rangle$ и, наконец, для группы C_1^1 — набор $\langle c_1 \ c_2 \ c_3 \rangle$. Имея таблицу подгрупповых связей среди пространственных групп [11], выделим максимальные подгруппы по каждому типу смешивания мод. Для пяти типов смешиваний получим

$$\begin{aligned}
 &\langle 0 \ 0 \ c \rangle - D_{2d}^{12}, \langle c \ c \pm c \rangle - D_3^7, \langle c \pm c \ 0 \rangle - C_{2v}^{22}, \\
 &\langle c_1 \ c_2 \ 0 \rangle - C_s^4, \langle c_1 \ c_2 \ c_3 \rangle - C_1^1.
 \end{aligned} \quad (8.10)$$

В итоговой табл. 3.4 указаны максимальные группы G_1 новой фазы по каждому типу смешивания мод для всех НП (для одномерных представлений смешивание мод отсутствует, и даны просто максимальные группы по данному представлению). Все группы G_1 даны в обозначениях точечных групп, чтобы табл. 3.4 годилась сразу для двух структур: А-15 и С-15. Исследуя какую-либо конкретную из структур, следует заменить эти обозначения на символы пространственных групп, пользуясь левой половиной табл. 3.3. Кроме того, для конкретной структуры надо учесть состав механического представления в ней. Представления τ_1 и τ_2 не содержатся в табл. 3.4, так как они не входят в механическое представление ни для одной из структур.

Для окончательного обсуждения результатов следует сократить полученный список групп с помощью экспериментальных сведений о сингонии новой фазы. Окончательные результаты примут для структур А-15 и С-15 соответственно следующий вид:

$$\underline{D_{4h}^9}, \underline{D_{2d}^5}, \underline{C_{4v}^7}, \underline{C_{4h}^2}; \underline{D_{2h}^{28}}, \underline{C_{2v}^{22}}, \underline{D_2^7} \text{ или } \underline{D_{3d}^5}, \underline{D_3^7}, \underline{C_{3v}^5}. \quad (8.11)$$

Волнистой чертой показаны группы, получающиеся по пассивным представлениям, фазовый переход в которых является переходом первого рода. Именно такая ситуация и наблюдается в соединениях V_3Si и Nb_3Sn со структурой A-15, где пространственная группа тетрагональной фазы, отвечающая двумерному НП τ_5 группы O_h^3 , оказывается группой D_{4h}^9 .

§ 9. ДОМЕНЫ

Домены как следствие принципа Кюри. Большинство фазовых переходов происходит при изменении температуры, причем с понижением температуры симметрия кристалла, как правило, снижается. В соответствии с принципом Кюри (который гласит, что появившаяся в системе диссимметрия должна присутствовать и в причинах, ее порождающих) симметрия кристалла при изменении температуры не должна меняться, так как температурное воздействие на кристалл имеет симметрию скаляра. Отмеченный парадокс разрешается следующим образом. При фазовом переходе кристаллы разбиваются на домены. Симметрия каждого домена ниже исходной симметрии кристалла, однако расположение доменов в кристалле определяется элементами симметрии, утраченными при переходе, вследствие чего в целом симметрия кристалла остается неизменной в соответствии с принципом Кюри.

Если же при фазовом переходе в кристалле реализуется монокристаллическое состояние, то в достаточно большой совокупности одинаковых кристаллов будут представлены в равной степени все домены, так что в среднем симметрия такой совокупности останется неизменной. В действительности же причины разбиения кристаллов на домены носят энергетический характер. За счет того, что на образование доменных стенок тратится определенная энергия, свободная энергия полидоменного кристалла может оказаться ниже энергии монокристаллического.

Ниже мы ограничимся только теоретико-групповыми аспектами описания доменной структуры кристалла.

Симметричная классификация доменов. Большой вклад в исследование симметричной проблемы доменных структур в сегнетоэлектриках внесли Желудев, Шувалов [13, 14], Айзу [15, 16], Ашер [17] и др. Полученные в этих работах результаты отражены в фундаментальном исследовании [18] по симметричной классификации доменов в кристаллах. Эта классификация имеет общий характер независимо от физической природы параметра порядка и определяется лишь его трансформационными свойствами при действии элементов симметрии исходной фазы.

Рассмотрим фазовый переход с изменением симметрии $G \rightarrow G_D$. В результате понижения симметрии новая фаза характеризуется набором спонтанных величин, образующих компоненты η_Λ параметра порядка. Их полный набор будем обозначать символом $\eta^\alpha = \{\eta_\Lambda^\alpha\}$, где α нумерует различные ориентации диссимметричной фазы относительно исходной. Группу диссимметричной фазы с учетом конкретного вложения ее в исходную группу будем обозначать символом G_D^α .

Из определения параметра порядка следует, что группа G_D^α является максимальной подгруппой исходной группы G , которая оставляет параметр η^α инвариантным (см. также § 8). Таким образом, G_D^α является

стабилизатором η^α в группе G . Группа G может быть разложена в смежные классы по стабилизатору G_D^α :

$$G = g_1^\alpha G_D^\alpha + g_2^\alpha G_D^\alpha + \dots + g_n^\alpha G_D^\alpha, \quad (9.1)$$

причем g_1^α является единичным элементом, а элементы-представители g_β^α разложения (9.1) переводят вектор η^α в эквивалентный вектор η^β :

$$\eta^\beta = g_\beta^\alpha \eta^\alpha. \quad (9.2)$$

Набор векторов η^β , получаемых действием представителей разложения (9.1) на η^α , образует орбиту η^α относительно группы G . Поскольку каждому эквивалентному вектору η^β соответствует некоторый домен диссимметричной фазы, число различных доменов n равно числу смежных классов в разложении (9.1):

$$n = \|G\| / \|G_D^\alpha\|, \quad (9.3)$$

где $\|G\|$ и $\|G_D^\alpha\|$ — порядки групп G и G_D^α соответственно.

Стабилизаторы различных векторов η^β являются, очевидно, сопряженными группами:

$$G_D^\beta = g_\beta^\alpha G_D^\alpha g_\beta^{\alpha-1}, \quad g_\beta^\alpha \in G. \quad (9.4)$$

Может оказаться, что некоторые из представителей g_β^α не меняют группу G_D^α . Такой набор элементов, включая и элементы самой группы G_D^α , образует группу и называется нормализатором (NG_D^α) группы G_D^α в группе G . В этом случае домены, соответствующие элементам из нормализатора NG_D^α , имеют общую группу симметрии G_D^α . Число таких доменов d равно числу смежных классов в разложении нормализатора NG_D^α по подгруппе G_D^α :

$$NG_D^\alpha = G_D^\alpha + g_2^N G_D^\alpha + \dots + g_d^N G_D^\alpha. \quad (9.5)$$

Итак, число различных доменов n можно выразить в виде

$$n = md, \quad (9.6)$$

где m — число различных подгрупп G_D^α в группе G . Число m также равно числу смежных классов разложения группы G по нормализатору NG_D^α . Число d указывает на вырождение диссимметричной фазы. Фаза G_D^α считается невырожденной ($d = 1$) в том случае, когда нормализатор NG_D^α совпадает с самой группой G_D^α .

Приведенные здесь соотношения (9.1) — (9.3) составляют основу симметричной классификации доменов (последние соотношения (9.4) — (9.6) лишь уточняют ее). Эта классификация опирается на симметрию исходной и конечной фаз. Однако, как мы видели, каждая низкосимметричная фаза может быть однозначно описана номером неприводимого представления и конкретным набором коэффициентов смешивания базисных функций. Другими словами, каждой диссимметричной фазе может быть однозначно сопоставлен некий вектор $\vec{\eta}$ в многомерном пространстве параметра порядка (§ 14). Стабилизатор этого вектора I_D является подгруппой абстрактной точечной I -группы — "образа" ответственного НП. Классификацию доменов можно построить также в рамках соотношения между I - и I_D -группами, действующими в пространстве параметра

порядка. Число доменов тогда будет равно числу смежных классов в разложении I -группы по подгруппе I_D , или отношению порядков этих групп

$$n = \|I\| / \|I_D\|. \quad (9.7)$$

Оба подхода, основанные на взаимных соотношениях пространственных групп G и G_D и абстрактных групп I и I_D , являются совершенно эквивалентными, как эквивалентными являются соответствующие методы построения инвариантных разложений термодинамического потенциала.

Лучевые, ориентационные и антифазные домены. Введение понятия канала перехода (§ 7) сделало естественным введение более подробной физической классификации доменов. Выражение (9.3) для числа доменов, равное индексу подгруппы G_D в группе G , можно переписать в виде

$$n = (\|G^0\| / \|G_D^0\|)(\|T\| / \|T_D\|) \equiv n_0 t, \quad (9.8)$$

где G^0 и G_D^0 — соответствующие точечные, а T и T_D — трансляционные группы фаз. Числа n_0 и t показывают, во сколько раз уменьшается число поворотных и трансляционных элементов соответственно.

Посмотрим, из чего складывается первый сомножитель n_0 в выражении (9.8). Пусть фазовый переход сопровождается увеличением объема элементарной ячейки, т.е. переход идет по ненулевой звезде волнового вектора $\{k\}$. В подавляющем большинстве наблюдаемых фазовых переходов диссимметричная фаза характеризуется одним волновым вектором, т.е. переход происходит по однолучевому каналу звезды. Группа симметрии диссимметричной фазы при таком переходе либо совпадает с группой волнового вектора, $G_D = G_k$, либо является ее подгруппой, $G_D \subset G_k$. В первом случае число доменов, отличающихся ориентацией, совпадает с числом лучей ($n_0 = l_k$). Такие домены будем называть лучевыми. Во втором случае внутри каждого лучевого домена с фиксированным лучом k_L может возникать дополнительная доменная структура. Такие домены будем называть поворотными. Их число легко определить из соотношения

$$m = \|G_k^0\| / \|G_D^0\|. \quad (9.9)$$

Совокупность лучевых и поворотных доменов будем называть ориентационными доменами, и их число

$$n_0 = m l_k. \quad (9.10)$$

Помимо ориентационных доменов, возможно появление так называемых трансляционных или антифазных доменов. Эти домены могут быть получены действием не сохраняющихся при данном переходе трансляций исходной фазы на первый домен. Их число определяется вторым сомножителем t в выражении (9.8). Все допустимые симметрией домены можно получить из данного домена, используя элементы-представители разложения группы G по подгруппе G_k и разложение G_k по ее подгруппе G_D . Разумеется, это справедливо лишь для диссимметричных фаз, получающихся по однолучевому каналу. Случаи многолучевых каналов требуют отдельного рассмотрения.

Итак, выпишем разложение исходной группы G по смежным классам группы волнового вектора G_k :

$$G = \sum_L g_L G_k \quad (L = 1, \dots, l_k), \quad (9.11)$$

где $g_L = \{h_L | t_{h_L}\}$ и h_L — представитель луча $k_L = g_L k_1$. Выражение (9.11) полностью определяет число и вид доменов в случае $G_D = G_k$. Если $G_D \subset G_k$, то мы должны разложить группу G_k в смежные классы по подгруппе G_D :

$$G_k = \sum_r g_r G_D + \sum_s g_s G_D \quad (r = 1, \dots, m; \quad s = 1, \dots, t). \quad (9.12)$$

Здесь g_r — представители поворотных доменов в нулевом блоке, а $g_s = \{h_1 | t_s\}$ — "пропавшие" трансляции группы G_k . Если теперь разложить группу G по подгруппе G_k ,

$$G = \sum_a g_a G_D \quad (a = 1, \dots, n), \quad (9.13)$$

то легко видеть, что элементами-представителями произвольного домена являются либо элемент $g_a = g_L g_r$ (для чисто ориентационных доменов), либо $g_a = g_L g_s$ (для трансляционных доменов).

Разложение (9.13) позволяет получить все другие домены, исходя из данного. Пусть первый домен (диссимметричная фаза с волновым вектором k) характеризуется векторными величинами u_j^1 , заданными на атомах примитивной ячейки исходного кристалла. В r -м поворотном домене (с фиксированным лучом k) набор атомных векторов u_j^r должен определяться из соотношения

$$u_j^r = \exp[-ika_{ij}(g_r)] R(g_r) u_j^1, \quad (9.14)$$

где g_r — представитель в разложении (9.12) группы G_k по G_D , $R(g_r)$ — матрица поворота, соответствующая этому элементу, а атомные номера i и j связаны действием элемента g_r на i -й атом: $g_r(j0) \rightarrow (ia_{ij})$. Это соотношение следует из общего определения (3.5) действия элемента симметрии на орт многомерного векторного пространства.

В трансляционном домене номера s атомные векторы связаны очевидным соотношением с векторами, характеризующими первый домен:

$$u_i^s = \exp(-ikt_s) u_i^1. \quad (9.15)$$

Наконец, в двух лучевых доменах (L -м и первом) связь атомных векторов дается соотношением

$$u_i^L = \exp[-ik_L a_{ij}(g_L)] R(g_L) u_j^1, \quad (9.16)$$

следующим из (3.32).

Примеры анализа доменной структуры. 1. Найдем число и вид доменов, которые должны возникать при структурном фазовом переходе $O_h^3 \rightarrow D_{4h}^2$ в соединениях типа А-15 (§5). Этот переход происходит без изменения трансляционной симметрии ($k=0$), и поэтому лучевых доменов не возникает.

В качестве группы симметрии первого домена выберем группу $D_{4h}^2(z)$, где z означает ориентацию оси 4-го порядка. Тогда разложение группы

Доменная структура в соединениях C-15 при фазовом переходе $O_h^7 \rightarrow D_{3d}^5$ с $k=0$

Домены	Атомы А				Атомы В	
	1	2	3	4	5	6
1(g_1)	000	0 $\bar{1}1$	10 $\bar{1}$	$\bar{1}10$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
2(g_6)	011	000	$\bar{1}10$	101	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	111
3(g_7)	$\bar{1}01$	110	000	0 $\bar{1}1$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	111
4(g_8)	110	10 $\bar{1}$	011	000	111	111

симметрии исходной фазы O_h^3 в смежные классы по $D_{4h}^9(z)$ имеет вид

$$O_h^3 = D_{4h}^9(z) + g_5 D_{4h}^9(z) + g_9 D_{4h}^9(z), \quad (9.17)$$

где $g_5 = \{h_5 | 0\}$ и $g_9 = \{h_9 | 0\}$ в соответствии с [3] — повороты вокруг осей третьего порядка. Структура первого домена, изображенная на рис. 3.8, а, описывается типом смешивания (с0) мод двумерного представления τ_5 . Смещения атомов во втором и третьем доменах получаются действием элементов g_5 и g_9 на первый домен. Эти домены изображены на рис. 3.8, б и 3.8, в (вычисления проведены по формуле (9.14)).

2. Найдем число и вид доменов в соединениях типа C-15 (§ 5), испытывающих структурный фазовый переход из O_h^7 с $k=0$. В соединениях HfV_2 и ZrV_2 симметрия низкосимметричной фазы однозначно пока не установлена. При окончательном решении этого вопроса существенным может оказаться знание доменной структуры. По существующим экспериментальным данным диссимметричная фаза имеет симметрию либо $D_{2h}^{2,8}$, либо D_{3d}^5 [10]. В результате перехода $O_h^7 \rightarrow D_{3d}^5$ должны возникнуть четыре типа доменов, поскольку имеется четыре элемента-представителя разложения группы O_h^7 по D_{3d}^5 : g_1, g_6, g_7, g_8 . Как можно видеть из табл. 3.4, группу D_{3d}^5 можно получить в результате перехода по трехмерному представлению τ_8 с коэффициентами смешивания (ссс). Чтобы получить структуру i -го домена, подействуем на структуру первого домена элементами g_6, g_7 и g_8 . Результаты вычислений по формуле (9.14) приведены в табл. 3.5 и изображены символически на рис. 3.9 (все атомы ячейки для простоты рисунка сведены в точку).

При структурном фазовом переходе $O_h^7 \rightarrow D_{2h}^{2,8}$ элементами-представителями можно выбрать $g_1, g_2, g_5, g_6, g_9, g_{11}$. Смещения атомов в первом домене описываются, согласно § 5, представлением τ_8 (00с). Остальные

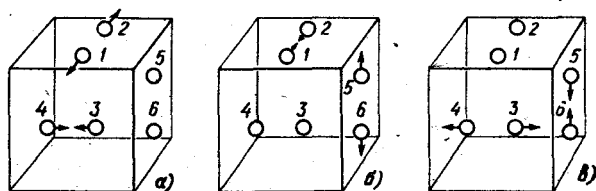


Рис. 3.8. Три поворотных домена в V_2Si и Nb_2Sn (структура A-15).

Доменная структура в соединениях С-15 при фазовом переходе $O_h^7 \rightarrow D_{2h}^8$ с $k = 0$

Домены	Атомы А				Атомы В	
	1	2	3	4	5	6
1(g_1)	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	00 $\bar{1}$	00 $\bar{1}$
2(g_2)	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	00 $\bar{1}$	00 $\bar{1}$
3(g_5)	10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	010	0 $\bar{1}$ 0
4(g_6)	01 $\bar{1}$	01 $\bar{1}$	01 $\bar{1}$	01 $\bar{1}$	100	$\bar{1}$ 00
5(g_9)	10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	10 $\bar{1}$	0 $\bar{1}$ 0	010
6(g_{11})	01 $\bar{1}$	01 $\bar{1}$	01 $\bar{1}$	01 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 00	100

пять доменов получаются действием элементов-представителей на первый домен. Результаты такого действия сведены в табл. 3.6.

3. Рассмотрим теперь доменную структуру, возникающую при переходе с $k \neq 0$. Как было показано в § 4, упорядочение атомов водорода в системах Та – Н(D), Nb – Н(D) описывается одним лучом звезды $\{k9\}$ группы исходной неупорядоченной фазы O_h^9 . Симметрия упорядоченной фазы (см. рис. 2.4) описывается группой $G_D = D_{2h}^{20}$. Таким образом, в этом примере мы имеем дело со случаем $G_D^0 = G_k^0 = D_{2h}$ и $G_D \subset G_k$, т.е. должны возникать только лучевые и антифазные домены. В качестве элементов разложения группы O_h^9 по $G_k = D_{2h}^{23}$ можно взять элементы-представители лучей $k_L = g_L k_1$, которые приведены в табл. 3.1, а именно: $g_1, g_2, g_5, g_6, g_9, g_{11}$. Группа $G_k = D_{2h}^{23}$ может быть в свою очередь раз-

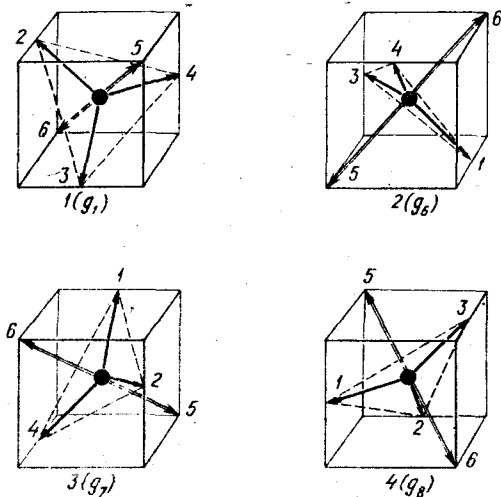


Рис. 3.9. Четыре типа доменов в соединениях А₂В (С-15), возникающих при переходе $O_h^7 \rightarrow D_{3d}^5$ с $k = 0$. Стрелки – смещения атомов. Номер у стрелки – номер атома, испытывающего данное смещение. Двойные стрелки – смещения атомов сорта В, простые – атомов сорта А.

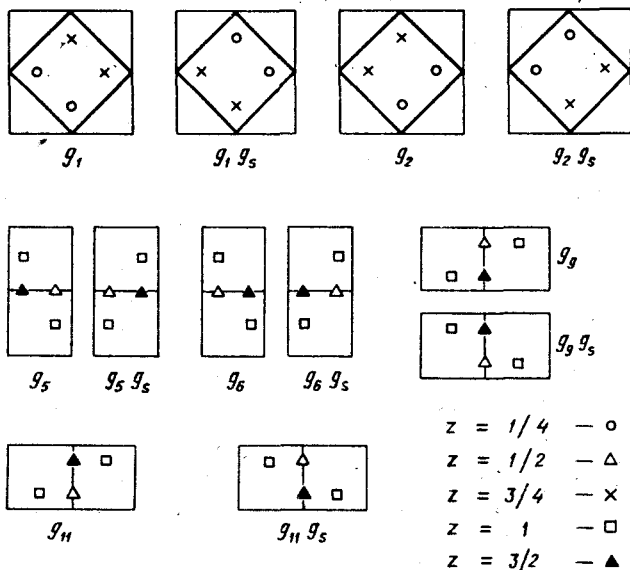


Рис. 3.10. Доменная структура в фазах внедрения TaH и NbH при фазовом переходе $O_h^2 \rightarrow D_{2h}^0$ по звезде $\{k9\}$. Изображены проекции элементарной ячейки упорядоченных фаз на плоскость $z = 0$.

ложена на два смежных класса по подгруппе $G_D = D_{2h}^0$ с $k \neq 0$:

$$D_{2h}^{23} = D_{2h}^0 + g_s D_{2h}^0, \quad (9.18)$$

где $g_s = \{h_1 | t_s\}$, а одна из пропавших трансляций исходной фазы $t_s = a_3, a_1 + a_3, a_2 + a_3$ (рис. 2.4). В результате при переходе должно возникнуть двенадцать доменов (рис. 3.10), каждый из которых может быть получен из первого домена действием элементов $g_1, g_1 g_s, g_2, g_2 g_s, g_5, g_5 g_s, g_6, g_6 g_s, g_9, g_9 g_s, g_{11}, g_{11} g_s$.

§ 10. ПРАФАЗА

Исходная фаза и прафаза. Как симметричные, так и термодинамические методы описания фазовых переходов с подгрупповой памятью, анализу которых и посвящена монография, основаны на выражении (1.19) для функции плотности кристалла, записываемой в виде суперпозиции базисных функций НП группы G . Поэтому вся информация об эволюции кристалла содержится в характеристиках высокосимметричной фазы G , которую принято называть исходной фазой.

Подавляющее большинство фазовых переходов в кристаллах происходит таким образом, что при понижении температуры при некотором ее значении T_c высокосимметричная фаза сменяется низкосимметричной. Отсюда естественным образом вытекает общепринятый принцип выбора исходной фазы, согласно которому в качестве исходной фазы следует выбирать высокотемпературную, наиболее симметричную из реально наблюдаемых фаз. Так, для магнитных фазовых переходов исходной фазой служит обычно парамагнитная фаза кристалла.

Однако в ряде случаев такой подход к выбору исходной фазы не позволяет правильно описать всю совокупность наблюдаемых свойств. Так, в некоторых кристаллах в высокосимметричной фазе G , существующей вплоть до температуры плавления, может наблюдаться доменная структура, которая характеризуется следующими свойствами. Во-первых, различные домены могут быть совмещены друг с другом кристаллографическими элементами симметрии, не принадлежащими наблюдаемой группе G ; во-вторых, накладывая внешние поля, можно наблюдать смещение доменных границ и переключение доменов. Наличие ниже точки плавления доменной структуры с такими свойствами можно рассматривать как результат гипотетического фазового перехода $G_0 \rightarrow G$, где G_0 — гипотетическая исходная фаза. Например, если в орторомбическом кристалле наблюдаются домены, переводимые друг в друга осью шестого порядка C_6 , то это указывает на гексагональную гипотетическую исходную фазу.

Понятие гипотетической исходной фазы может оказаться конструктивным и в другой ситуации. В некоторых кристаллах, испытывающих переход $G \rightarrow G_1$, не удается правильно описать всю совокупность наблюдаемых характеристик (восприимчивость, температурную зависимость параметра порядка, вид фазовой диаграммы и т.д.), исходя из вида термодинамического потенциала Φ , построенного для релевантного представления D^ν группы G . Предполагая возможность существования гипотетического перехода $G_0 \rightarrow G \rightarrow G_1$, можно сконструировать другой потенциал Φ_0 , инвариантный для группы G_0 , который дает адекватное описание наблюдаемых явлений.

Наконец, существуют кристаллы, в которых наблюдаются фазовые переходы $G_1 \rightarrow G_2$, где группы G_1 и G_2 симметрично не связаны, т.е. $G_1 \not\subset G_2$ и $G_2 \not\subset G_1$. При этом смещения u атомов кристалла из положений равновесия при таких переходах удовлетворяют условию $u \ll a$, где a — постоянная решетки. Для описания таких переходов, тем не менее, можно воспользоваться теорией фазовых переходов Ландау, если ввести гипотетическую исходную фазу G_0 такую, что $G_1 \subset G_0$ и $G_2 \subset G_0$, и рассматривать последовательность переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$.

Таким образом, во всех случаях, когда не удается правильно описать те или иные характеристики кристалла, испытывающего фазовый переход, опираясь на реально наблюдаемую высокотемпературную исходную фазу G , можно предположить наличие в этих кристаллах гипотетической фазы G_0 , не реализующейся по тем или иным причинам, группа симметрии которой G_0 является надгруппой наблюдаемой группы G , а потенциал Φ_0 , инвариантный относительно группы G_0 , правильно описывает наблюдаемые аномалии физических свойств кристалла в окрестности фазового перехода. Ниже мы будем называть такую гипотетическую фазу *прафазой*.

Понятие прафазы было введено в отечественную литературу Леванюком и Санниковым в 1971 г. [19] при описании последовательности фазовых переходов в сегнетовой соли, а в зарубежной литературе Айзу [20].

Основные критерии поиска прафазы. Критерии поиска прафазы можно условно разделить на "геометрические" и "физические". Геометрические критерии включают в себя следующее.

1. *Определение группы симметрии прафазы.* Так как речь идет о фазовых переходах с подгрупповой памятью, то группа симметрии прафазы G_0 должна быть надгруппой реально наблюдаемой высокотемпературной фазы G . Поэтому поиск прафазы следует начинать с выписывания надгрупп $G_{01}, G_{02}, \dots$ группы G . Удобнее всего это делать с помощью таблиц [11, 12].

2. *Определение элементарной ячейки прафазы и ее вложения в элементарную ячейку фазы G .* Анализ сочленения решеток фаз G_0 и G дает звезду волнового вектора, описывающую гипотетический переход $G_0 \rightarrow G$, и является первым этапом определения структуры прафазы. Для определения элементарной ячейки прафазы удобно воспользоваться понятием канала перехода (§ 7). Если же при поиске надгруппы G_{0i} группы G пользоваться таблицами [11, 12], то канал перехода, а значит, и сочленение элементарных ячеек, определяются автоматически, так как в этих таблицах все подгруппы пространственных групп рассортированы по лифшицевским каналам.

3. *Определение структуры прафазы.* Для того чтобы задать структуру прафазы, помимо ее группы симметрии необходимо указать позиции кратных точек, занимаемых атомами кристалла. При этом список возможных надгрупп G_0 группы G сильно сокращается. При определении структуры прафазы следует учитывать следующие два момента. Во-первых, гипотетический переход $G_0 \rightarrow G$ может сопровождаться смещением атомов одного сорта, тогда как атомы другого сорта могут не испытывать смещений из положений равновесия; во-вторых, при переходе $G_0 \rightarrow G$ одни позиции кратных точек фазы G_0 , занимаемые атомами одного сорта, могут расслаиваться при переходе на несколько позиций в фазе G , тогда как другие позиции, занимаемые атомами другого сорта, не испытывают расслоения — меняется только обозначение этих позиций.

При определении структуры прафазы проще всего воспользоваться методом наложения. Суть этого метода состоит в последовательном сравнении изображения позиций кратных точек всех надгрупп G_0 группы G с учетом соответствующего канала переходов $G_0 \rightarrow G$ (т.е. вложений ячеек фазы G в G_0) с изображением реально наблюдаемой структуры G . В тех случаях, когда при переходе $G_0 \rightarrow G$ происходит расслоение позиций прафазы, можно воспользоваться следующим методом [21]. Пусть атомы данного сорта в фазе G_0 занимают две позиции. Выберем один атом из одной позиции с координатами (x_1, y_1, z_1) и другой атом — из второй позиции (x_2, y_2, z_2) . Если существует такой элемент симметрии g , не входящий в группу G ($g \notin G$), что

$$(x_2 y_2 z_2) = g(x_1 y_1 z_1) + u, \quad (10.1)$$

где u — малое смещение ($|u| \ll a$), то элемент g должен входить в прафазу G_0 . Следует учитывать также тот факт, что переход $G_0 \rightarrow G$ может сопровождаться упорядочением атомов. Поэтому при определении структуры прафазы можно пытаться объединять в смысле (10.1) позиции, занимаемые атомами разного сорта.

Геометрические критерии поиска прафазы в общем случае не дают однозначного ответа. Дальнейший отбор среди оставшихся кандидатов на роль прафазы производится на основе физических критериев, а имен-

но: доменная структура, наблюдаемая в фазе G , должна отвечать изменению симметрии $G_0 \rightarrow G$, где G_0 — группа симметрии прафазы. В случае цепочки переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$, где $G_1 \rightarrow G_2$ — наблюдаемый переход, а G_0 — прафаза, аномалии физических свойств при переходе $G_1 \rightarrow G_2$ должны правильно описываться потенциалом Φ_0 , инвариантным к группе прафазы G_0 . Фазовая диаграмма, полученная из анализа потенциала Φ_0 , должна совпадать с наблюдаемой. Подобный анализ физических критериев можно найти в работах [22] и [23].

Пример выбора прафазы. Проиллюстрируем процедуру выбора прафазы на примере сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В этом соединении при температуре около 50°C наблюдается структурный переход $D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2v}^9$. Одной из особенностей этого соединения является появление в некоторых образцах при комнатной температуре, т.е. в фазе D_{2h}^{16} , сложной доменной структуры [24]. Примечательно, что угол между ребрами элементарных ячеек, принадлежащих разным доменам, близок к 60° . Другая особенность высокосимметричной фазы D_{2h}^{16} в сульфате аммония заключается в том, что, прикладывая малые давления к образцу, можно вызвать движение доменных границ и перевести весь кристалл в однодоменное состояние [25].

Отмеченные выше особенности $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нашли свое объяснение в предположении о наличии в этом соединении гипотетической высокосимметричной прафазы [26].

При поиске прафазы будем опираться на экспериментально определенную структуру фазы D_{2h}^{16} . По данным структурного анализа [27] атомы S занимают позицию 4 (c) группы D_{2h}^{16} с параметрами $x = 0,250$, $y = 0,417$, $z = 0,250$, атомы кислорода занимают позиции 4 (c) и 8 (d). Атомы азота занимают позиции 4 (c), атомы водорода занимают позиции 4 (c) и 8 (d).

Выберем возможные группы симметрии прафазы. Это должны быть надгруппы группы D_{2h}^{16} . Наличие шестидесятиградусных доменных стенок указывает, что можно ограничиться только гексагональными надгруппами. Из таблиц подгрупп пространственных групп находим, что в качестве групп симметрии прафазы можно выбрать группы D_{6h}^4 и D_{6h}^3 , которые имеют своей подгруппой группу D_{2h}^{16} в канале 2. Этот канал описывает возможное вложение ячейки G_0 фазы D_{2h}^{16} в ячейку G_h гипотетической прафазы $D_{6h}^{3,4}$ (рис. 3.11).

Для того чтобы отобрать из групп $D_{6h}^{3,4}$ ту, которая является группой прафазы в данном соединении, необходимо определить, в какие позиции кратных точек прафазы должны перейти позиции, занимаемые атомами в фазе D_{2h}^{16} . Так как атомы серы в фазе D_{2h}^{16} занимают одну позицию 4 (c), то анализ трансформации координат при переходе $D_{2h}^{16} \rightarrow D_{6h}^{3,4}$ начнем с этой позиции. Наиболее простым методом является геометрический. По экспериментальным данным нарисуем расположение атомов S в ячейке G_0 — центры треугольников на рис. 3.12. Сравнивая изображения позиций кратных точек групп D_{6h}^3 и D_{6h}^4 с рис. 3.12, находим, что только позиция 2 (c) группы D_{6h}^4 — центры треугольников на рис. 3.13 — совпадает с расположением атомов S. Именно группа D_{6h}^4 и была выбрана в качестве группы прафазы в [25].

Аналогично можно определить, в каких позициях прафазы будут расположены остальные атомы. Ниже мы ограничимся только анализом ато-

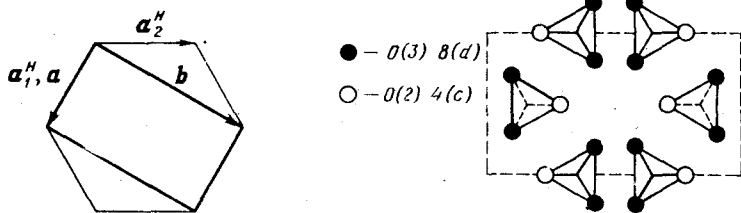


Рис. 3.11. Вложение ячейки Γ_0 фазы D_{2h}^{16} в ячейку Γ_h прафазы (проекция на базисную плоскость). a_1^H, a_2^H, a_3^H — основные векторы ячейки Γ_h ; a, b, c — основные векторы ячейки Γ_0 . a_3^H и c направлены перпендикулярно плоскости рисунка.

Рис. 3.12. Расположение SO_4 в фазе D_{2h}^{16} [27]. Атомы O(1) расположены в вершинах пирамид.

мов кислорода, так как он позволяет сделать важные выводы о гипотетическом фазовом переходе $D_{6h}^4 \rightarrow D_{2h}^{16}$. Расположение атомов кислорода, построенное по данным работы [27], изображено на рис. 3.12. Взаимное расположение атомов серы и кислорода изображено на рис. 3.14. Нетрудно убедиться, что если сместить атомы кислорода на 0,065 Å в направлении, показанном на рис. 3.14 стрелками, то атомы O(2) и O(3) займут позицию 6(h) в фазе D_{6h}^4 , которой отвечают вершины треугольников на рис. 3.13. На рис. 3.12 штриховой линией выделена Γ_0 -ячейка, совпадающая с ячейкой Γ_0 на рис. 3.13.

Аналогичный анализ трансформации позиции 4(c), занимаемой атомами O(1), показывает, что в фазе D_{6h}^4 этой позиции нет точного аналога. Наиболее близкой позицией фазы D_{6h}^4 к позиции 4(c), занимаемой атомами O(1), является позиция 4(f) группы D_{6h}^4 . Если переписать координаты атомов O(1) в гексагональной системе координат, то нетрудно убедиться, что эти атомы оккупируют только половину позиции 4(f). Единственным способом разрешить это противоречие является предположение о том, что в гипотетической фазе D_{6h}^4 ориентация тетраэдров, образуемых атомами кислорода, неупорядоченна, т.е. атомы O(1) находятся в пози-

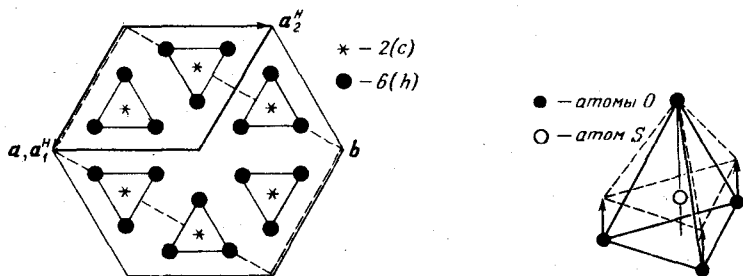


Рис. 3.13. Изображение позиций кратных точек 2(c) и 6(h) в прафазе D_{6h}^4 .

Рис. 3.14. Взаимное расположение атомов S и O в кристалле $(NH_4)_2SO_4$. Стрелками показано, как надо сместить атомы O(2) и O(3), чтобы они образовали позицию 6(h) в группе D_{6h}^4 .

ции 4 (f) с вероятностью $\frac{1}{2}$. Построенная таким образом прафаза позволяет описать всю совокупность экспериментальных данных о физических свойствах фазы D_{2h}^{16} . Так предположение о гипотетическом фазовом переходе $D_{6h}^4 \rightarrow D_{2h}^{16}$ в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ объясняет наблюдаемые особенности и сам факт существования доменной структуры в реально существующей вплоть до точки плавления фазе D_{2h}^{16} . Анализ структуры прафазы позволил сделать важный вывод о том, что переход $D_{6h}^4 \rightarrow D_{2h}^{16}$ должен сопровождаться смещением атомов кислорода относительно атомов серы и упорядочением ориентаций тетраэдров, как это изображено на рис. 3.12. Это означает, что переход $D_{6h}^4 \rightarrow D_{2h}^{16}$ должен описываться минимум двумя взаимодействующими параметрами порядка [26].

Идея прафазы оказалась конструктивной при анализе оптических спектров сложных соединений. Так, введение гексагональной прафазы позволило расшифровать низкочастотные спектры комбинационного рассеяния моноклинного тригидроселенита натрия [28].

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

§ 11. ИНВАРИАНТНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Прямой метод построения полиномиальных инвариантов. В основе феноменологического метода анализа фазовых переходов лежит построение термодинамического потенциала Φ , который можно записать в виде полиномиального разложения

$$\Phi = \sum_n P_n(\{\eta_\lambda\}), \quad (11.1)$$

где $P_n(\{\eta_\lambda\})$ — однородные полиномы n -й степени, инвариантные относительно группы симметрии G исходной фазы. Величины η_λ — параметры порядка, преобразуются по неприводимому представлению D^ν группы G , ответственному за изменение симметрии при фазовом переходе.

Полином $P_n = P_n(\dots, \eta_\lambda, \dots)$ инвариантен относительно группы G , если выполняется соотношение

$$gP_n(\dots, \eta_\lambda, \dots) \equiv P_n(\dots, g\eta_\lambda, \dots) = P_n(\dots, \eta_\lambda, \dots) \quad (11.2)$$

для любого элемента g группы G , причем действие его на компоненты параметра порядка определяется с помощью матриц ответственного НП:

$$g\eta_\lambda = \sum_{\lambda'} D_{\lambda\lambda'}^\nu(g) \eta_{\lambda'}. \quad (11.3)$$

Практически инвариантные полиномы n -й степени можно построить, если записать самое общее выражение для полинома данной степени с произвольными буквенными коэффициентами, а затем найти эти коэффициенты из уравнений (11.2). Ясно, что не все $n(G)$ таких уравнений будут независимыми, а только те, которые получаются при использовании в качестве элементов g генераторов группы. Только их и следует брать для получения уравнений (11.2), определяющих коэффициенты полинома. В зависимости от соотношения между числами: n — порядка полинома, l_ν — размерности НП и r — числа генераторов в группе, часть исходных буквенных коэффициентов может оказаться неопределенной. Их количество дает число независимых инвариантных полиномов данной степени ρ_n .

Оно может быть при желании заранее подсчитано, поскольку совпадает с кратностью вхождения единичного представления группы G в состав симметризованного произведения представления $[D^n](g)$, по которому должно преобразовываться произведение величин, составленное из на-

бора $\{\eta_\lambda\}$. Согласно общей формуле (2.14)

$$\rho_n = n^{-1} (G) \sum_g [\chi''](g). \quad (11.4)$$

Следует отметить, что для НП D'' инвариант второго порядка — только один, а инварианты третьего порядка существуют лишь для пассивных представлений.

Описанная схема может быть детально проиллюстрирована конкретными примерами, в которых мы ограничимся степенями не выше 4.

Построение Φ для структурного фазового перехода в соединениях С-15. Построим полиномиальные инварианты для группы O_h^7 из величин, преобразующихся по трехмерному НП τ_7 с $k=0$ (это представление описывает структурный переход в сверхпроводящих соединениях HfV_2 , ZrV_2 из класса соединений типа С-15).

Из таблиц Ковалева выпишем матрицы генераторов группы O_h^7 , в качестве которых выберем элементы h_5 , h_{14} и h_{25} из нулевого блока группы O_h^7 :

$$D(h_5) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(h_{14}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D(h_{25}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Согласно уравнению (11.3) можем записать действие этих элементов на компоненты параметра порядка:

$$\begin{aligned} h_5 \eta_1 &= \eta_2, & h_{14} \eta_1 &= \eta_2, & h_{25} \eta_1 &= \eta_1, \\ h_5 \eta_2 &= \eta_3, & h_{14} \eta_2 &= -\eta_1, & h_{25} \eta_2 &= \eta_2, \\ h_5 \eta_3 &= \eta_1, & h_{14} \eta_3 &= -\eta_3, & h_{25} \eta_3 &= \eta_3. \end{aligned} \quad (11.5)$$

С помощью этих соотношений проверяем, что выражение

$$P_2 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 \quad (11.6)$$

является инвариантом.

Составим теперь полиномы третьей степени самого общего вида:

$$\begin{aligned} P_3 &= v_1 \eta_1^3 + v_2 \eta_2^3 + v_3 \eta_3^3 + v_4 \eta_1^2 \eta_2 + v_5 \eta_1^2 \eta_3 + \\ &+ v_6 \eta_2^2 \eta_1 + v_7 \eta_2^2 \eta_3 + v_8 \eta_3^2 \eta_1 + v_9 \eta_3^2 \eta_2 + v_{10} \eta_1 \eta_2 \eta_3. \end{aligned} \quad (11.7)$$

Поддействовав на P_3 элементом h_5 и приравняв результат P_3 , получим следующие соотношения между коэффициентами:

$$v_1 = v_2 = v_3, \quad v_4 = v_7 = v_8, \quad v_5 = v_6 = v_9.$$

Поддействовав дополнительно элементом h_{14} , получим новые соотношения: $v_1 = v_4 = v_5 = 0$.

Таким образом, инвариантным к элементам h_5 и h_{14} остается лишь один член:

$$P_3 = \eta_1 \eta_2 \eta_3. \quad (11.8)$$

Рассмотрим полином четвертой степени:

$$\begin{aligned} P_4 &= u_1 \eta_1^4 + u_2 \eta_2^4 + u_3 \eta_3^4 + u_4 \eta_1^2 \eta_2^2 + u_5 \eta_1^2 \eta_3^2 + u_6 \eta_2^2 \eta_3^2 + \\ &+ u_7 \eta_1^3 \eta_2 + u_8 \eta_1^3 \eta_3 + u_9 \eta_2^3 \eta_1 + u_{10} \eta_2^3 \eta_3 + u_{11} \eta_3^3 \eta_1 + u_{12} \eta_3^3 \eta_2. \end{aligned} \quad (11.9)$$

Уравнение $h_5 P_4 = P_4$ дает следующее соотношение коэффициентов: $u_1 = u_2 = u_3, u_4 = u_5 = u_6, u_8 = u_9 = u_{12}, u_7 = u_{10} = u_{11}$. Уравнение $h_{14} P_4 = P_4$ в дополнение к этим дает еще одно соотношение $u_7 = u_8 = 0$, так что инвариантное выражение для P_4 имеет окончательный вид

$$P_4 = u_1 (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + u_2 (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2). \quad (11.10)$$

Суммируя результаты (11.6), (11.8) и (11.10), запишем инвариантное разложение термодинамического потенциала в виде

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + v\eta_1 \eta_2 \eta_3 + u_1 (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + u_2 (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2). \quad (11.11)$$

Построение Φ для структурного фазового перехода в соединениях А-15. Рассмотрим группу O_h^3 , двумерное представление τ_5 для $k=0$ (это представление описывает структурный фазовый переход в сверхпроводящих соединениях Nb_3Sn и V_3Si из класса А-15).

В табл. 2.5 даются матрицы этого НП. Выбирая элементы h_5, h_{14} и h_{25} в качестве генераторов группы, запишем с помощью соответствующих матриц представления результат их действия на две компоненты параметра порядка η_1 и η_2 :

$$h_5 \eta_1 = \epsilon \eta_1, \quad h_5 \eta_2 = \epsilon^2 \eta_2; \quad h_{14} \eta_1 = \eta_2, \quad h_{14} \eta_2 = \eta_1 \quad (11.12)$$

(элемент h_{25} не меняет параметра порядка).

Рассмотрим полином второй степени самого общего вида

$$P_2 = r_1 \eta_1^2 + r_2 \eta_2^2 + r_3 \eta_1 \eta_2$$

Уравнение $h_5 P_2 = P_2$ приводит к соотношению $r_1 = r_2$, а уравнение $h_{14} P_2 = P_2$ — к уравнениям $r_1 \epsilon^2 = r_1$ и $r_1 \epsilon = r_1$, которые удовлетворяются только при $r_1 = 0$. Таким образом, инвариантным полиномом второго порядка является

$$P_2 = \eta_1 \eta_2. \quad (11.13)$$

Для общего полинома третьего порядка

$$P_3 = v_1 \eta_1^3 + v_2 \eta_2^3 + v_3 \eta_1^2 \eta_2 + v_4 \eta_1 \eta_2^2$$

имеем соотношения $v_1 = v_2$ и $v_3 = v_4$, получающиеся из уравнения $h_{14} P_3 = P_3$. Действуем теперь на P_3 элементом h_5 :

$$h_5 P_3 = v_1 (\eta_1^3 + \eta_2^3) + v_3 (\epsilon \eta_1^2 \eta_2 + \epsilon^2 \eta_1 \eta_2^2).$$

Приравнявая этот результат P_3 , получаем два соотношения: $\epsilon v_3 = v_3$ и $\epsilon^2 v_3 = v_3$, которые совместны, если $v_3 = 0$. Таким образом, инвариантный полином третьего порядка имеет вид

$$P_3 = \eta_1^3 + \eta_2^3. \quad (11.14)$$

Для полинома четвертого порядка

$$P_4 = u_1 \eta_1^4 + u_2 \eta_2^4 + u_3 \eta_1^2 \eta_2^2 + u_4 \eta_1^3 \eta_2 + u_5 \eta_1 \eta_2^3$$

действие элемента h_{14} дает $u_1 = u_2$ и $u_4 = u_5$. Действуя на полученный полином элементом h_5 , находим дополнительно $u_1 = 0$ и $u_4 = 0$. Полу-

чаем единственный инвариантный полином четвертого порядка

$$P_4 = \eta_1^2 \eta_2^2. \quad (11.15)$$

Таким образом, с точностью до четвертой степени инвариантное разложение термодинамического потенциала есть

$$\Phi = r\eta_1\eta_2 + v(\eta_1^3 + \eta_2^3) + u\eta_1^2\eta_2^2. \quad (11.16)$$

Очевидно, что линейным преобразованием квадратичный член можно привести к диагональному виду, так что в новых переменных вид всех инвариантов перестраивается. Итак, перейдем от набора переменных η_λ к другому набору ξ_λ ($\eta = U\xi$) с помощью унитарной матрицы U :

$$U = (1/\sqrt{2}) \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix} \quad (11.17)$$

Явный вид этого линейного преобразования

$$\eta_1 = (1/\sqrt{2})(\xi_1 - i\xi_2), \quad \eta_2 = (1/\sqrt{2})(\xi_1 + i\xi_2) \quad (11.18)$$

показывает, что выражение для Φ остается вещественным, если ξ_1 и ξ_2 являются вещественными величинами. Они и могут служить параметрами порядка для соответствующей физической системы. В этих переменных выражение (11.14) принимает вид

$$\Phi = r(\xi_1^2 + \xi_2^2) + v'(\xi_1^3 - 3\xi_1\xi_2^2) + u'(\xi_1^4 + \xi_2^4), \quad (11.19)$$

где r, v' и u' — некоторые вещественные коэффициенты.

§ 12. ЦЕЛЫЙ РАЦИОНАЛЬНЫЙ БАЗИС ИНВАРИАНТОВ

Общие замечания. Феноменологическая теория Ландау предполагала исследование оборванного ряда для разложения термодинамического потенциала по степеням параметра порядка, причем для большинства решаемых задач достаточно было учитывать степени не выше четвертой. В то же время в дальнейшем мы встретимся с примерами, когда для полного термодинамического анализа фазового перехода необходим учет высших членов в разложении. Наиболее типичные погрешности модели η^4 , как мы увидим в следующей главе, состоят в потере некоторых низкосимметричных решений уравнений, минимизирующих энергию. Такие решения представляют часто не только теоретический, но и практический интерес, например в приборостроении, поскольку низкосимметричные состояния, как правило, очень чувствительны к внешним воздействиям. С другой стороны, как мы увидим, для построения полной фазовой диаграммы системы и анализа устойчивости всех ее фаз необходим учет более высоких членов разложения.

Встает, таким образом, задача о построении полиномиальных инвариантов пятой, шестой и т.д. степеней. Как видно из стандартного метода, изложенного в § 11, объем вычислений, необходимых для построения полиномиальных инвариантов, резко возрастает с увеличением степени полиномов, поэтому необходимо иметь более эффективный метод, позволяющий уяснить одновременно и структуру всего ряда, в частности указать число независимых инвариантов данной степени.

В конце прошлого и в начале этого века немецкими математиками Гордоном, Гильбертом, Вейлем, Нетер и др. было доказано, что для определенных абстрактных групп (к числу которых, оказывается, принадлежат и пространственные группы кристаллов) существует конечная совокупность независимых полиномиальных инвариантов, через которые любой инвариант может быть выражен как рациональная функция инвариантов из этой совокупности, получившей название *целый рациональный базис инвариантов* (ЦРБИ). Проблема построения полного ряда для термодинамического потенциала сводится, таким образом, к построению ЦРБИ для группы симметрии исходной фазы.

Абстрактная теория ЦРБИ изложена в более доходчивой для физиков форме в книге Спенсера [1]. Большой вклад в разработку и применение методов ЦРБИ внесли многочисленные работы Смита и Ривлина [2], Грина и Адкинса [3]. В [3] построено ЦРБИ для точечных групп кристаллов из компонент полярного вектора и тензора второго ранга, в [4] сделано то же самое для аксиального вектора, в [1] приведено большое количество различных примеров. Построение ЦРБИ для пространственных групп кристаллов впервые выполнено Гуфаном и Сахненко [5, 12] и Мишелем и Моржимасом и др. [6, 12, 13, 19]. Ниже излагается рабочая схема построения ЦРБИ, удобная для работы с пространственными группами [7].

Алгоритм построения ЦРБИ. Центральным понятием теории является понятие *ядра гомоморфизма*. Пусть задано одно из представлений D^v группы G . Это значит, что каждому элементу g , принадлежащему группе G , поставлена в соответствие некая матрица $D^v(g)$. Единичному элементу сопоставляется единичная матрица размерности l_v . Выберем теперь из всех элементов g группы G те, матрицы которых в представлении D^v совпадают с единичной. Данную совокупность элементов группы G обозначим H — она является нормальным делителем группы G (т.е. $H \triangleleft G$), который и называется *ядром гомоморфизма представления D^v* . Разложим теперь группу G в смежные классы по подгруппе H :

$$G = \sum_i g_i H = \sum_i H g_i. \quad (12.1)$$

Здесь g_i — представители разложения. Смежные классы $a_i = g_i H$ группы G образуют фактор-группу $G_H = G/H$, построенную на ядре гомоморфизма H представления D^v . Каждому элементу a_i ставим в соответствие матрицу $D^v(g_i)$ и получаем, таким образом, неприводимое представление D^v группы G_H . Очевидно, что если полином $P(\dots, c_\lambda^v, \dots)$ инвариантен относительно группы G_H :

$$aP(\dots, c_\lambda^v, \dots) = P(\dots, c_\lambda^v, \dots),$$

то он будет инвариантен и относительно группы G .

Итак, задача построения полиномиальных инвариантов для представления D^v пространственной группы G , порядок которой равен $N(G)$, сводится к задаче построения полиномиальных инвариантов для абстрактной группы I , изоморфной фактор-группе G_H , построенной на ядре гомоморфизма H представления D^v группы G . При этом группа I задается различными матрицами $D^v(g_i)$ представления D^v группы G . Группу I в литературе принято называть *образом НП* (термин введен в [6]).

Число элементов в группе I может быть еще большим, и построение ЦРБИ для нее представляет сложную проблему. Однако эту задачу удастся разбить на несколько конечных шагов, сводя всю проблему к построению ЦРБИ для очень простой группы. Введем понятие нормального ряда группы I — цепочки подгрупп [8]:

$$I \equiv G_1 \supset G_2 \supset \dots \supset G_r = E, \quad (12.2)$$

для которой G_n является нормальным делителем для G_{n+1} . Фактор-группы $G_1/G_2, G_2/G_3, G_3/G_4, \dots$ называются факторами нормального ряда.

Рассмотрим теперь, как по известному ЦРБИ относительно нормального делителя H' группы I ($H' \triangleleft I$) построить ЦРБИ для самой группы I . Пусть нам задано некоторое представление $D = \{ \dots, D(a), \dots \}$ группы I конечного порядка $N(I)$. Нормальным делителем группы I является подгруппа $H' \triangleleft I$ порядка $N(H')$. Через $I_1, I_2, I_3, \dots$ обозначим ЦРБИ относительно группы I для данной совокупности величин $c_1, c_2, c_3, \dots, c_l$, которые преобразуются по представлению $D = \{ \dots, D(a), \dots \}$, где $a \in I$, следующим образом:

$$ac_\lambda = \sum_{\mu} D_{\lambda\mu}(a)c_\mu. \quad (12.3)$$

Ограничение представления D группы I на подгруппе H' обозначим:

$$D^{(s)} = \{ \dots, D(b), \dots \}, \quad b \in H'.$$

Пусть $J_1, J_2, J_3, \dots$ — ЦРБИ относительно переменных $c_1, c_2, c_3, \dots$, преобразующихся по представлению $D^{(s)}$ группы H' .

Рассмотрим, как преобразуются величины $J_1, J_2, \dots$ под действием элементов $a \in I$. Разобьем группу I на смежные классы по подгруппе H' :

$$I = \sum_L c_L H = \sum_L H c_L, \quad (12.4)$$

где c_L — представители разложения. Для любого элемента a , принадлежащего смежному классу $c_L H$, имеем

$$aJ_p = c_L J_p. \quad (12.5)$$

Если J_p — инвариант относительно группы H' , то величина $c_L J_p = J_p^{(L)}$ также будет инвариантна относительно H' , и для нее будет справедливо соотношение (12.5).

Возьмем теперь любой инвариант I_q из ЦРБИ группы I . Величина I_q инвариантна относительно любого элемента группы I , в частности относительно подгруппы H' , поэтому I_q можно представить в виде полинома от инвариантов группы H' :

$$I_q = Q_q(\{J_p\}; \{J_p^{(L)}\}). \quad (12.6)$$

Следовательно, полином $P(I_1, I_2, \dots, I_G) \equiv P(\{I_q\})$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} P(\{I_q\}) &= P(\dots, Q_q(\{J_p\}, \{J_p^{(L)}\}), \dots) = \\ &= P'(\{J_p\}, \{J_p^{(L)}\}). \end{aligned} \quad (12.7)$$

Рассмотрим случай, когда порядок фактор-группы I/H' равен двум:

$$I = H' + cH' = H' + H'c. \quad (12.8)$$

Обозначим $cJ_p = J'_p$. Используя соотношения (12.5), видим, что

$$cJ'_p = c^2 J_p = J_p. \quad (12.9)$$

Выражение (12.7) тогда примет вид

$$P(\{I_q\}) \equiv P'(\{J_p\}, \{J'_p\}). \quad (12.10)$$

Требование инвариантности полинома $P'(\{J_p\}, \{J'_p\})$ относительно группы I , как следует из (12.9), заключается в равенстве

$$P'(\{J_p\}, \{J'_p\}) = P'(\{J'_p\}, \{J_p\}). \quad (12.11)$$

Если мы обозначим

$$J_1 = u_1, J_2 = v_1, \dots, J_H = z_1; \quad J'_1 = u_2, J'_2 = v_2, \dots, J'_H = z_2, \quad (12.12)$$

то выражение (12.11) перепишется в виде

$$P'(u_1, v_1, \dots, z_1; u_2, v_2, \dots, z_2) = P'(u_2, v_2, \dots, z_2; u_1, v_1, \dots, z_1). \quad (12.13)$$

Теперь может быть использована теорема 1.

Теорема 1 [1, 3]. ЦРБИ для полиномов от переменных $(u_1, v_1, w_1, \dots, z_1, u_2, v_2, w_2, \dots, z_2)$, инвариантных относительно перестановки индексов 1 и 2, состоит из элементов

$$u_1 + u_2, v_1 + v_2, \dots, z_1 + z_2;$$

$$u_1 u_2, u_1 v_2 + v_1 u_2, \dots, u_1 z_2 + u_2 z_1;$$

$$v_1 v_2, v_1 w_2 + w_1 v_2, \dots, v_1 z_2 + z_1 v_2, \dots, z_1 z_2.$$

На основании этой теоремы, а также соотношений (12.12) можно записать ЦРБИ для группы I через инварианты ее нормального делителя H' :

$$I_1 = u_1 + u_2 = J_1 + J'_1; I_2 = v_1 + v_2 = J_2 + J'_2; \dots; I_G = z_1 z_2 = J_H J'_H. \quad (12.14)$$

Рассмотрим теперь случай, когда фактор-группа I/H' имеет порядок 3, т.е. $N(I)/N(H') = 3$. Разложим группу I на смежные классы по подгруппе H' :

$$I = H' + c_1 H' + c_2 H'. \quad (12.15)$$

Таблица умножения для элементов фактор-группы имеет вид

	H'	$c_1 H'$	$c_2 H'$	
H'	H'	$c_1 H'$	$c_2 H'$	
$c_1 H'$	$c_1 H'$	$c_2 H'$	H'	
$c_2 H'$	$c_2 H'$	H'	$c_1 H'$	

(12.16)

Используя выражения (12.15) и (12.16), можно записать действие элементов группы I на величины $\{J_1, J_2, \dots, J_H\}$:

$$H' \{J_p\} = \{J_p\}, c_1 H' \{J_p\} \equiv \{J_p^{(1)}\}, c_2 H' \{J_p\} \equiv \{J_p^{(2)}\}; \quad (12.17)$$

$$c_1 H' \{J_p^{(1)}\} = \{J_p^{(2)}\}, c_1 H' \{J_p^{(2)}\} = \{J_p\}, \quad (12.18)$$

$$c_2 H' \{J_p^{(1)}\} = \{J_p\}, c_2 H' \{J_p^{(2)}\} = \{J_p^{(1)}\}.$$

Так же как и в предыдущем примере, полином $P(I_1, I_2, \dots, I_G)$ можно представить в виде

$$P(I_1, I_2, \dots, I_G) = P'(\{J_p\}, \{J_p^{(1)}\}, \{J_p^{(2)}\}). \quad (12.19)$$

Инвариантность полинома (12.19) относительно I означает, что

$$\begin{aligned} P'(\{J_p\}, \{J_p^{(1)}\}, \{J_p^{(2)}\}) &= P'(\{J_p^{(1)}\}, \{J_p^{(2)}\}, \{J_p\}) = \\ &= P'(\{J_p^{(2)}\}, \{J_p\}, \{J_p^{(1)}\}). \end{aligned} \quad (12.20)$$

Обозначим в (12.20)

$$J_1 = u_1, J_2 = v_1, \dots, J_H = z_1,$$

$$J_1^{(1)} = u_2, J_2^{(1)} = v_2, \dots, J_H^{(1)} = z_2, \quad (12.21)$$

$$J_1^{(2)} = u_3, J_2^{(2)} = v_3, \dots, J_H^{(2)} = z_3.$$

Соотношения (12.20) означают симметрию полиномов относительно циклической перестановки аргументов $\{u_1, v_1, \dots\}, \{u_2, v_2, \dots\}$ и $\{u_3, v_3, \dots\}$, так что может быть применена теорема 2.

Теорема 2 [1, 3]. ЦРБИ для полиномов от системы переменных $(u_1, v_1, w_1, \dots, z_1; u_2, v_2, \dots, z_2; u_3, v_3, w_3, \dots, z_3)$, инвариантных относительно циклической перестановки индексов 1, 2, 3, состоит из элементов

$$\begin{aligned} u_1 + u_2 + u_3, u_1 u_2 u_3, u_1 u_2 + u_1 u_3 + u_2 u_3, \\ u_1 u_2 (u_1 - u_2) + u_2 u_3 (u_2 - u_3) + u_3 u_1 (u_3 - u_1) \end{aligned}$$

и выражений, получающихся отсюда подстановкой $v_i, w_i, \dots, z_i$ вместо u_i :

$$\begin{aligned} u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3, u_1 u_2 v_3 + u_2 u_3 v_1 + u_3 u_1 v_2, \\ u_1 v_2 v_3 + u_2 v_3 v_1 + u_3 v_1 v_2, u_1 (v_2 - v_3) + u_2 (v_3 - v_1) + u_3 (v_1 - v_2), \\ u_1 u_2 (v_1 - v_2) + u_2 u_3 (v_2 - v_3) + u_3 u_1 (v_3 - v_1), \\ u_1 v_2 (u_1 - u_2) + u_2 v_3 (u_2 - u_3) + u_3 v_1 (u_3 - u_1), \end{aligned}$$

выражений, получающихся отсюда подстановкой вместо $u_i v_i$ всевозможных комбинаций двух различных символов, выбранных из $(u_i, v_i, w_i, \dots, z_i)$:

$$\begin{aligned} u_1 v_1 w_1 + u_2 v_2 w_2 + u_3 v_3 w_3, \\ u_1 v_1 (w_2 - w_3) + u_2 v_2 (w_3 - w_1) + u_3 v_3 (w_1 - w_2) \end{aligned}$$

и выражений, получающихся отсюда подстановкой вместо u_i, v_i, w_i всевозможных комбинаций трех различных символов, выбранных из $(u_i, v_i, w_i, \dots, z_i)$.

Возвращаясь к обозначениям (12.21), можно записать ЦРБИ для группы I (12.15).

На основании рассмотренных примеров становится ясной процедура построения ЦРБИ из величин c_λ , преобразующихся по НП D'' группы симметрии исходной фазы. Она сводится к следующим действиям:

1. Из таблицы представлений пространственных групп выписываем матрицы представления D''

2. Из элементов группы G отбираем те, матрицы которых в представлении D'' совпадают с единичной. Получаем таким образом ядро гомоморфизма H .

3. Строим фактор-группу $G_H = G/H$. На практике мы должны просто из всех матриц представления D'' выбрать все *различные* матрицы, обозначив их через $D''(a)$. Перемножая затем матрицы D'' , составляем квадрат Кэли (таблицу умножения), на основании которого определяем абстрактную группу I , изоморфную фактор-группе G_H .

4. Полученную группу I разлагаем в нормальный ряд (12.2).

5. Начиная с последнего члена ряда, выражаем инварианты для старшего члена ряда через младшие, пока не дойдем до интересующей нас группы I .

Разрешимость группы и минимальный ЦРБИ. Описанный метод построения ЦРБИ пригоден для так называемых *разрешимых групп*. Группа G называется разрешимой, если она представима в виде нормального ряда и его можно выбрать так, чтобы все фактор-группы в этом ряду были изоморфны абелевым группам. Последнее обстоятельство, однако, при построении ЦРБИ в явном виде не используется.

Покажем, что все I -группы, отвечающие НП симметричных точек зон Бриллюэна всех пространственных групп, разрешимы. Любая группа I задается набором различных матриц элементов нулевого блока и матриц трансляций исходной пространственной группы. Максимальное число элементов в группе I равно $48 \cdot 32 = 1536$, где 32 — максимальное число различных трансляций, отвечающее максимально возможному увеличению объема примитивной ячейки при фазовом переходе. Такое происхождение I -групп приводит к тому, что их порядок всегда может быть представлен в виде $2^\alpha 3^\beta$, где α и β — целые числа.

В теории групп доказана следующая теорема.

Теорема 3 (Бернсайда [8]). Группа G порядка $N(G)$ разрешима, если $N(G) = p^\alpha q^\beta$, где p, q — простые числа, α, β — целые неотрицательные числа.

Из теоремы Бернсайда и сказанного выше непосредственно следует разрешимость I -групп.

Теперь обсудим вопрос о минимальности ЦРБИ. Минимальным ЦРБИ (МЦРБИ) называется такая совокупность полиномиальных инвариантов, что никакой из ее членов не может быть выражен в виде полинома от остальных членов данной совокупности. На каждом этапе построения ЦРБИ в общем случае получается несколько инвариантов данной степени, причем некоторые из этих инвариантов могут быть представлены в виде полиномов от инвариантов низших степеней. Эти инварианты следует отбросить, как не входящие в МЦРБИ. Такой отбор следует делать на каждом этапе построения ЦРБИ для данной I -группы.

При выявлении независимых инвариантов данной степени для контроля полезно подсчитать число независимых инвариантов. Общее число инвариантов N_p степени p равно числу вхождений единичного представления в p -ю степень рассматриваемого НП. Для нахождения N_p , очевидно, можно пользоваться формулой

$$N_p = \sum_g \chi^p(g), \quad g \in G, \quad (12.22)$$

где G — группа симметрии исходной фазы, $\chi(g)$ — характер исследуемого НП.

Из общего числа инвариантов данной степени N_p следует вычесть те, которые могут быть представлены в виде полиномов от инвариантов более низкой степени. Число таких инвариантов N'_p определяется простым перебором. Наконец, из оставшихся инвариантов следует исключить те, которые могут быть связаны с инвариантами низших степеней не полиномиальным образом, т.е. так называемыми *сизигиями* [1]. Например, если инвариант I степени p не может быть выражен в виде полинома от инвариантов низших степеней, а квадрат этого инварианта $I^{(2)}$ представим, то данный инвариант не является независимым, а его связь с другими инвариантами называется сизигией. Число сизигий будем обозначать N''_p . В результате число независимых инвариантов, образующих МЦРБИ для данной I -группы,

$$N_p^{\text{min}} = N_p - N'_p - N''_p. \quad (12.23)$$

Наконец, при поиске МЦРБИ можно сразу же отбрасывать инварианты, степень которых выше порядка данной I -группы, поскольку имеет место теорема 4.

Теорема 4 (Э. Нётер). Степень элементов ЦРБИ для полиномов, инвариантных относительно конечной группы преобразований, не превышает порядка этой группы.

§ 13. ПРИМЕРЫ ПОСТРОЕНИЯ ЦРБИ

Построение ЦРБИ для структурного перехода в соединениях С-15. Построим ЦРБИ для группы O_h^7 , фазовый переход из которой идет по представлению τ_7 с $k=0$. Начнем с нахождения ядра гомоморфизма представления τ_7 . Матрицы нулевого блока представления τ_7 приведены в § 11, откуда видно, что ядро гомоморфизма H в нашем случае совпадает с пространственной группой C_i^1 . Действительно, матрицы представления τ_7 для элементов $\{h_1 | 0\}$, $\{h_{25} | \tau\}$, $\{h_1 | t_n\}$, где t_n — любая трансляция, а τ — нетривиальная трансляция, совпадают с единичной. Точечная группа I , изоморфная фактор-группе G_H , задается набором из 24 различных матриц представления τ_7 и, как можно легко убедиться, совпадает с точечной группой T_d . Обозначим через a_i элемент группы $I = T_d$, заданный матрицей $D(g_i)$ представления τ_7 . Например, элемент a_5 отвечает матрице

$$D(g_5) = D(\{h_5 | 000\}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

представления τ_7 .

Следующий шаг, согласно изложенной схеме построения ЦРБИ, состоит в разложении группы T_d в нормальный ряд:

$$I \supset G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset G_4 = E, I = T_d, G_1 = T, G_2 = D_2, G_3 = C_2. \quad (13.1)$$

Члены нормального ряда можно выбрать в виде

$$\begin{aligned} G_3 = C_2 = \{a_1, a_2\}, G_2 = D_2 = C_2 + a_3 C_2, \\ G_1 = T = D_2 + a_5 D_2 + a_9 D_2, I = T_d = T + a_{13} T. \end{aligned} \quad (13.2)$$

Сначала найдем ЦРБИ для группы $G_3 = C_2$. При этом будем учитывать, что, согласно теореме Нётер, максимальная степень полиномиальных инвариантов, входящих в ЦРБИ, не превышает порядка группы $N(G_3 = C_2) = 2$.

Обозначим переменные, преобразующиеся по представлению τ_7 , через η_1, η_2, η_3 . Подействуем оператором a_2 на эти переменные: $a_2(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = (\eta_1, -\eta_2, -\eta_3)$. Введем переменные $u_1 = \eta_2, u_2 = -\eta_1, v_1 = \eta_3, v_2 = -\eta_3$ и обозначим $\eta_1 \equiv I_{1,3}$. Согласно теореме 1 ЦРБИ для группы G_3 можно записать в виде

$$I_{1,3} = \eta_1, I_{2,3} = \eta_2^2, I_{3,3} = \eta_3^2, I_{4,3} = \eta_2 \eta_3. \quad (13.3)$$

Построим теперь ЦРБИ для группы $G_2 = D_2 = C_2 + a_3 C_2$. Заметим, что $a_3(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = (-\eta_1, \eta_2, -\eta_3)$. Тогда из (13.3) имеем $a_3 I_{1,3} = -I_{1,3}$, $a_3 I_{2,3} = I_{2,3}$, $a_3 I_{3,3} = I_{3,3}$, $a_3 I_{4,3} = -I_{4,3}$. Вводим переменные $u_1 = I_{1,3}$, $u_2 = -I_{1,3}$, $v_1 = I_{4,3}$, $v_2 = -I_{4,3}$. Из теоремы 2 получаем ЦРБИ для группы G_2 :

$$I_{1,2} = \eta_1^2, I_{2,2} = \eta_2^2, I_{3,2} = \eta_3^2, I_{4,2} = \eta_1 \eta_2 \eta_3. \quad (13.4)$$

Следующий этап — построение ЦРБИ для группы $G_1 = D_2 + a_5 D_2 + a_9 D_2$. Так как $a_5(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = (\eta_2, \eta_3, \eta_1)$ и $a_9(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = (\eta_3, \eta_1, \eta_2)$, то из (13.4) следует

$$a_5 I_{1,2} = I_{2,2}, a_5 I_{2,2} = I_{3,2}, a_5 I_{3,2} = I_{1,2}, a_5 I_{4,2} = I_{4,2},$$

$$a_9 I_{1,2} = I_{3,2}, a_9 I_{2,2} = I_{1,2}, a_9 I_{3,2} = I_{2,2}, a_9 I_{4,2} = I_{4,2}.$$

Обозначим $u_1 \equiv I_{1,2}, u_2 \equiv I_{2,2}, u_3 \equiv I_{3,2}$ и, согласно теореме 2, получаем ЦРБИ для группы G_1 :

$$\begin{aligned} I_{1,1} = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, I_{2,1} = \eta_1 \eta_2 \eta_3, I_{3,1} = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2, \\ I_{4,1} = \eta_1^2 \eta_2^2 (\eta_1^2 - \eta_2^2) + \eta_2^2 \eta_3^2 (\eta_2^2 - \eta_3^2) + \eta_3^2 \eta_1^2 (\eta_3^2 - \eta_1^2). \end{aligned} \quad (13.5)$$

Наконец, построим искомое ЦРБИ для группы $T_d = T + a_{13} T$. Так как $a_{13}(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = (\eta_2, \eta_1, \eta_3)$, то, согласно (13.5), имеем: $a_{13} I_{1,1} = I_{1,1}$, $a_{13} I_{2,1} = I_{2,1}$, $a_{13} I_{3,1} = I_{3,1}$, $a_{13} I_{4,1} = -I_{4,1}$. Обозначая $u_1 \equiv I_{4,1}$ и $u_2 \equiv a_{13} I_{4,1} = -I_{4,1}$, получаем еще один инвариант группы T_d : $I_4 = I_{4,1}^2$ (наряду с тремя имеющимися: $I_1 = I_{1,1}$, $I_2 = I_{2,1}$ и $I_3 = I_{3,1}$). Этот инвариант не входит в ЦРБИ, так как он приводим. Действительно, предположим, что инвариант $I_4 = I_{4,1}^2$ не является самостоятельным, т.е., что он полиномиально выражается через инварианты I_1, I_2 и I_3 . Учитывая степени всех четырех инвариантов, напишем эту связь в общем виде с некоторыми коэффициентами, подлежащими определению:

$$I_4 = A I_1^6 + B I_1^4 I_3 + C I_1^3 I_2^2 + D I_1^2 I_3^2 + E I_2^4 + F I_3^3 + G I_1 I_2^2 I_3.$$

Используя явный вид инвариантов и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях базисных функций, получим $A = 0, B = 0, C = -4, D = 1, E = -15, F = 2, G = 2$, так что

$$I_4 = I_1^2 I_3^2 - 4 I_1^3 I_2^3 + 2 I_1 I_2^2 I_3 + 2 I_3^2 - 15 I_2^4.$$

Таким образом, ЦРБИ задачи состоит из трех инвариантов:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3, \quad I_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2. \quad (13.6)$$

Сравним этот вывод с результатами прямого расчета полиномиальных инвариантов для той же задачи, проведенного в § 11. Как видно из формулы (11.11), прямой метод дает в членах инвариантного разложения потенциала Фвсего четыре инварианта. Три из них совпадают с ЦРБИ, а четвертый происходит от квадрата наименьшего инварианта I_1 .

Построение ЦРБИ для структурного перехода в соединениях А-15. Построим ЦРБИ для группы O_h^3 из компонент параметра порядка, преобразующихся по НП τ_5 с $k=0$.

Инвариантное разложение термодинамического потенциала до четвертой степени по η было построено нами для этого случая прямым методом в § 11. Сейчас мы покажем, что из найденных там трех инвариантов два первых, определяющихся соотношениями (11.13) и (11.14), образуют ЦРБИ рассматриваемой задачи.

Выпишем шесть различных матриц представления τ_5 группы O_h^3 , которые образуют I -группу (табл. 2.5):

$$a_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, a_2 \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon^2 \end{pmatrix}, a_3 \begin{pmatrix} \epsilon^2 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix}, a_4 \begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon^2 & 0 \end{pmatrix}, a_5 \begin{pmatrix} 0 & \epsilon^2 \\ \epsilon & 0 \end{pmatrix}, a_6 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (13.7)$$

Нетрудно простым перемножением матриц составить квадрат Кэли для этой группы:

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
a_1	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
a_2	a_2	a_3	a_1	a_5	a_6	a_4
a_3	a_3	a_1	a_2	a_6	a_4	a_5
a_4	a_4	a_6	a_5	a_1	a_3	a_2
a_5	a_5	a_4	a_6	a_2	a_1	a_3
a_6	a_6	a_5	a_4	a_3	a_2	a_1

(13.8)

На пересечении строки и столбца здесь записан элемент, являющийся произведением элементов, отвечающих данной строке и столбцу. Из квадрата Кэли видно, что элементы a_2 и a_3 — третьего порядка, а элементы a_4, a_5 и a_6 — второго порядка, поскольку

$$a_2^3 = a_3^3 = a_1, \quad a_4^2 = a_5^2 = a_6^2 = a_1. \quad (13.9)$$

I -группа (13.7) изоморфна точечной группе C_{3v} . Действительно, группа C_{3v} содержит два элемента третьего порядка H_3 и H_5 (вращения вокруг оси 3) и три элемента второго порядка H_{19}, H_{21}, H_{23} (плоскости отраже-

ния, проходящие через ось 3). Если обозначить элементы группы C_{3v} символами

$$a_1 = H_1, a_2 = H_3, a_3 = H_5, a_4 = H_{19}, a_5 = H_{21}, a_6 = H_{23},$$

то нетрудно убедиться, что квадрат Кэли для группы C_{3v} совпадает с (13.8), что и доказывает изоморфность обеих групп.

Рассмотрим циклическую подгруппу

$$G_1 = \{a_1, a_2, a_3\} \quad (13.10)$$

и разложим группу I по смежным классам:

$$I = G_1 + a_6 G_1 = G_1 + G_1 a_6. \quad (13.11)$$

Группа G_1 , таким образом, является нормальной подгруппой группы I . Построим сначала инварианты для группы G_1 . Поскольку порядок группы G_1 равен трем, степень полиномиальных инвариантов для нее не превышает трех, в силу теоремы Нётер. В этой ситуации целесообразнее всего найти их прямым методом, как это делалось в § 11. Три наинизших инварианта группы G_1 есть

$$J_1 = \eta_1 \eta_2, J_2 = \eta_1^3, J_3 = \eta_2^3. \quad (13.12)$$

Теперь подыствуем на них элементом-представителем a_6 , учитывая, что $a_6 \eta_1 = \eta_2$, $a_6 \eta_2 = \eta_1$:

$$a_6 J_1 = J_1, a_6 J_2 = J_3, a_6 J_3 = J_2.$$

Первое соотношение указывает, что величина $I_1 = J_1$ является инвариантом группы I . Введем обозначения:

$$u_1 = J_2, u_2 = a_6 J_2 = J_3, v_1 = J_3, v_2 = a_6 J_3 = J_2.$$

Согласно теореме 1 § 12 инвариантами группы I должны быть величины

$$u_1 + u_2 = J_2 + J_3, u_1 u_2 = J_2 J_3, u_1 v_2 + u_2 v_1 = J_2^2 + J_3^2.$$

(Другие возможности, перечисленные в этой теореме, приводят к этим же инвариантам.) Обозначим один из полученных инвариантов $I_2 = J_2 + J_3$. Легко видеть, что два других выражаются через I_1 и I_2 :

$$J_2 J_3 = I_1^3, J_2^2 + J_3^2 = I_2^2 - 2I_1^3.$$

Таким образом, независимыми являются два инварианта

$$I_1 = \eta_1 \eta_2, I_2 = \eta_1^3 + \eta_2^3, \quad (13.13)$$

которые и образуют ЦРБИ. Сравнивая этот вывод с результатами § 11 (11.14), убеждаемся, что инвариант четвертой степени сводится к I_1^2 , т.е. не входит в МЦРБИ.

Построение ЦРБИ для структурного перехода в $MnAs_8$. Два предыдущих примера иллюстрируют построение ЦРБИ из компонент параметра порядка, преобразующихся по НП с $k = 0$. В качестве примера нахождения ЦРБИ из компонент параметра порядка, описывающего переход с $k \neq 0$, построим ЦРБИ для структурного перехода в $MnAs_8$. Этот переход описывается одномерным НП τ_4 группы волнового вектора звезды $\{k12\}$ гексагональной решетки исходной фазы D_{6h}^h [9]. Звезда $\{k12\}$ — трехлучевая, поэтому для нахождения I группы необходимо сначала из малого представления τ_4 индуци-

ровать по формуле (2.7) матрицы размерности 3×3 большого представления $\tau_4\{k12\}$. Простые расчеты показывают, что большое представление $\tau_4\{k12\}$ состоит из 48 различных трехмерных матриц, следовательно, I -группа, изоморфная фактор-группе G_H , построенной на ядре гомоморфизма H , совпадает с точечной группой O_h .

Нормальный ряд для группы $I = O_h$ имеет вид

$$I \supset G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset G_4 \supset G_5 = E, \quad (13.14)$$

$$I = O_h, \quad G_1 = 0, \quad G_2 = T, \quad G_3 = D_2, \quad G_4 = C_2.$$

Члены нормального ряда (13.14) выбраны в виде

$$G_4 = \{a_1, a_2\}, \quad G_3 = G_4 + a_3 G_4, \quad G_2 = G_3 + a_5 G_3 + a_9 G_3, \quad (13.15)$$

$$G_1 = G_2 + a_{13} G_2, \quad I = G_1 + a_{25} G_1.$$

Матрицы, отвечающие элементам $a_1, a_2, a_3, a_5, a_9, a_{13}, a_{25}$, имеют вид

$$a_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad a_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad a_3 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad a_5 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (13.16)$$

$$a_9 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad a_{13} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad a_{25} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Пользуясь теоремами § 12, находим вид инвариантов, образующих искомое ЦРБИ:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2, \quad I_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2. \quad (13.17)$$

Из рассмотренного примера видно, что процедура построения ЦРБИ в случае $k \neq 0$ (для симметричных точек зон Бриллюэна) практически ничем не отличается от случая $k = 0$.

§ 14. ОБРАЗЫ НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ И ВИДЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Общая информация об I -группах. Теоретико-групповой анализ фазовых переходов сводится, как мы видели, в большей части к исследованию соответствующих НП исходной группы симметрии. Как было показано в § 12, набор различных матриц НП образует некоторую абстрактную I -группу. Впервые важная роль этих групп в теории фазовых переходов была отмечена в работе [5], где они были названы L -группами.

Мы видели, каким образом с помощью I -группы данного НП можно построить полиномиальные инварианты, составленные из компонент параметра порядка, т.е. найти вид термодинамического потенциала. Другое значение I -групп, также впервые отмеченное в работах [5, 10], состоит в том, что с их помощью можно по-другому решить проблему перечня всех диссимметричных фаз, могущих появиться в результате фазового перехода по данному НП.

Раньше нам уже приходилось сталкиваться с этой проблемой в гл. 3. При ее решении мы исходили из реальной симметрии кристалла, рассматривая все подгруппы пространственной группы исходной фазы. Из условия

инвариантности функции плотности $\delta\rho$ диссимметричной фазы по отношению к одной из подгрупп находились соотношения на коэффициенты смешивания η_λ базисных функций ответственного НП, определяющие специализированный набор величин $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{l_\nu}$ — компонент параметра порядка. Для перечисления всех диссимметричных фаз достаточно перечислить все различные такие наборы (различные типы коэффициентов смешивания). Например, в случае трехкомпонентного $\{\eta_1\eta_2\eta_3\}$ параметра порядка возможны следующие типы смешивания: $(\eta 0 0)$, $(\eta \eta 0)$, $(\eta \eta \eta)$, $(\eta_1 \eta \eta)$ и т.д.

Очевидно, что каждый специализированный набор в общем случае можно трактовать как выделенное по симметрии направление l_ν -компонентного вектора $\vec{\eta} = (\eta_1\eta_2, \dots, \eta_{l_\nu})$ в l_ν -мерном пространстве параметра порядка. Эти векторы преобразуются друг в друга под действием различных матриц ν -го НП, т.е. под действием элементов I -группы. Каждое специальное (симметричное) направление вектора $\vec{\eta}$ остается инвариантным под действием некоторой подгруппы I -группы. Таким образом, становится ясно, что перечисление разных по симметрии фаз, возникающих в фазовом переходе по данному НП, сводится к перечислению всех подгрупп I -группы.

Таким образом, определив соответствующую I -группу, мы можем свести всю дальнейшую задачу об исследовании фазового перехода (построение термодинамического потенциала и определение возможных фаз) к работе с этой абстрактной группой. Преимущество такого подхода проявляется, как мы увидим ниже, в общем анализе возможных типов термодинамического потенциала. В настоящем параграфе, как и раньше, мы будем обсуждать только те НП, которые нумеруются лифшицевскими звездами. Такое ограничение приводит к тому, что рассматриваемые представления содержат конечное число различных матриц. Максимальное число различных матриц в НП может быть равно $48 \times 32 = 1536$, где 48 — максимальное число элементов в нулевом блоке пространственной группы, а 32 — максимальное увеличение примитивной ячейки при фазовых переходах по лифшицевским звездам. В принципе, имея таблицы НП всех пространственных групп, можно было бы каждому представлению с лифшицевской звездой указать свою I -группу. Однако такой работы еще не было проделано, поэтому мы приведем ряд соображений, показывающих, какие I -группы могут появиться в теории фазовых переходов в кристаллах.

Во-первых, I -группы изоморфны точечным группам симметрии в l_ν -мерном пространстве [11]. Однако среди многих абстрактных групп этого типа в теории представлений пространственных групп встречаются только те, которые содержат повороты лишь на углы, равные $2\pi/n$, где $n = 2, 3, 4, 6, 8, 12$. Повороты с $n = 8, 12$ возникают из матриц НП пространственных групп для лифшицевских звезд за счет "пропавших" трансляций.

Другой важный признак I -групп заключается в том, что они должны иметь среди НП данной размерности l_ν векторное представление. Это очевидным образом вытекает из определения I -групп как образа НП.

Ниже будет дана более детальная информация об I -группах двумерных, трехмерных и т.д. НП.

Двухкомпонентный и трехкомпонентный параметры порядка. Рассмотрим двумерное пространство параметра порядка. Из всевозможных дву-

мерных точечных групп мы должны в качестве I -групп отобрать такие, у которых двумерное векторное представление неприводимо. Этому условию удовлетворяют группы C_n и C_{nv} с $n = 3, 4, 6, 8, 12$. Отсюда сразу можно сделать вывод, что любой из возможных фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка описывается одним из десяти термодинамических потенциалов. Для нахождения явного вида этих потенциалов необходимо построить ЦРБИ для десяти групп C_n и C_{nv} .

ЦРБИ для групп C_3 и C_{3v} были получены в § 13. Для группы C_3 ЦРБИ состоит из трех инвариантов:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2, \quad I_3 = \eta_2^3 - 3\eta_1^2\eta_2, \quad (14.1)$$

а для группы C_{3v} — из двух:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2. \quad (14.2)$$

Нетрудно построить ЦРБИ для групп C_4 и C_{4v} . Группа C_{4v} может быть разложена в смежные классы по подгруппе C_4 : $C_{4v} = C_4 + g_1 C_4$, где g_1 — отражение в плоскости, параллельной оси четвертого порядка. Группа C_4 может быть также представлена в виде $C_2 + g_2 C_2$, где g_2 — поворот на 90° вокруг оси четвертого порядка. Группа C_2 состоит из двух элементов $C_2 = \{g_3, g_4\}$, где g_3 — единичный элемент, а $g_4 = g_2^2$. Непосредственной проверкой легко убедиться, что такое разложение группы C_{4v} есть разложение в нормальный ряд. Поэтому в соответствии с рекомендациями § 12 построение ЦРБИ начнем с группы C_2 . Рассматривая η_1 и η_2 как компоненты двумерного вектора, по теореме 1 § 12 находим: $J_1 = \eta_1^2, J_2 = \eta_2^2, J_3 = \eta_1\eta_2$. Учитывая действие элемента g_2 на полученные инварианты $J_{1,2,3}$, находим ЦРБИ для группы C_4 :

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad J_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 - 6\eta_1^2\eta_2^2, \quad J_3 = \eta_1^3\eta_2 - \eta_1\eta_2^3. \quad (14.3)$$

Наконец, для группы C_{4v} находим

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad J_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 - 6\eta_1^2\eta_2^2. \quad (14.4)$$

Аналогично находятся ЦРБИ для остальных групп C_n и C_{nv} . Переходя к тригонометрической форме записи, $\eta_1 = \eta \cos \varphi$ и $\eta_2 = \eta \sin \varphi$, ЦРБИ для групп C_n и C_{nv} можно записать соответственно в виде [12]

$$J_1 = \eta^2, \quad J_2 = \eta^n \cos n\varphi, \quad J_3 = \eta^n \sin n\varphi; \quad (14.5)$$

$$J_1 = \eta^2, \quad J_2 = \eta^n \cos n\varphi. \quad (14.6)$$

Перейдем к трехкомпонентному параметру порядка. Из всевозможных точечных групп, реализующихся в трехмерном пространстве, только пять групп, T, T_h, T_d, O и O_h , имеют трехмерные неприводимые векторные представления. ЦРБИ этих групп составляется из блоков

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1\eta_2\eta_3, \quad I_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4, \quad (14.7)$$

$$I_4 = \eta_1^4(\eta_2^2 - \eta_3^2) + \eta_2^4(\eta_3^2 - \eta_1^2) + \eta_3^4(\eta_1^2 - \eta_2^2)$$

и имеют вид

$$T(I_1, I_2, I_3, I_4), \quad T_d(I_1, I_3, I_2), \quad T_h(I_1, I_3, I_4, I_2^2), \quad (14.8)$$

$$O(I_1, I_3, I_2^2, I_2I_4), \quad O_h(I_1, I_3, I_2^2).$$

Многокомпонентный параметр порядка. Дальнейший анализ I -групп сводится к работе с многомерными точечными группами, математический аппарат которых развит в значительно меньшей степени, чем для двумерных и трехмерных групп, поэтому тот метод вывода I -групп, который был использован раньше в пространстве параметра порядка с $l_v \geq 4$, оказывается практически неприменимым без предварительного табулирования многомерных точечных групп.

В настоящее время в литературе не существует исчерпывающих таблиц четырех-, шести-, восьмимерных I -групп. Существующие таблицы многомерных I -групп созданы либо для некоторых классов [14], либо для описания фазовых переходов определенного типа [16, 17]. Как указывается в [11], всего существует 36 четырехмерных I -групп (34 группы по данным работы [15]). Наименьший порядок этих групп равен 8, а наибольший равен 384. I -группы, имеющие порядок больше 48, возникают в случае фазовых переходов с $k \neq 0$ за счет матриц НП пространственных групп, отвечающих трансляциям, не сохраняющимся в новой фазе.

В работе [17] в результате анализа НП всех 230 пространственных групп, нумеруемых лифшицевскими звездами, были выявлены 32 шестимерные I -группы, порядок которых меняется от 48 до 1536.

I -группы и группы вращений в многомерном пространстве. Очень часто для анализа фазовых переходов достаточно иметь дело с оборванным полиномиальным рядом для потенциала, учитывающим члены по степеням параметра порядка не выше четвертой. Введение понятий пространства параметра порядка, вектора $\vec{\eta} = (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{l_v})$ в этом пространстве и I -групп позволяет, не перебирая всех НП пространственных групп, а исходя из симметрии пространства параметра порядка, перечислить все возможные виды модельных потенциалов. Так, все виды потенциалов в модели η^4 для четырехкомпонентного параметра порядка были выведены в работе [15].

Мы упоминали в начале данного параграфа, что все I -группы, которые возникают при анализе фазовых переходов, должны быть подгруппами группы вращений $O(l_v)$ в l_v -мерном пространстве, имеющими неприводимые векторные представления. В соответствии с [15] будем называть такие подгруппы неприводимыми. Например, неприводимыми подгруппами трехмерной группы вращений являются группы куба (T_h, O, O_h), тетраэдра (T, T_d) и икосаэдра (Y, Y_h). Список всех неприводимых подгрупп группы $O(4)$ приведен в работе [15], однако для групп вращений размерности выше четырех определенных сведений в литературе не имеется.

Рассмотрим набор различных комбинаций из компонент параметра порядка вида $\eta_1^{p_1} \eta_2^{p_2} \dots$, где $\eta = l_v$ и $p_1 + p_2 + \dots + p_{l_v} = p$. Число таких комбинаций равно c_{n+p-1}^p . Например, для двухкомпонентного параметра порядка ($l_v = 2$) можно составить $c_5^4 = 5$ различных комбинаций четвертого порядка ($p = 4$): $\eta_1^4, \eta_2^4, \eta_1^3 \eta_2, \eta_1 \eta_2^3, \eta_1^2 \eta_2^2$. Каждую такую комбинацию можно рассматривать как орт c_{n+p-1}^p -мерного векторного пространства $[V_{l_v}^p]$. Тогда любому набору инвариантов, характеризуемых группой I , можно сопоставить свое подпространство E_p^I в пространстве. Размерность подпространства E_p^I , т.е. число инвариантов степени p , обозначим $c_p(I)$.

Очевидно, что один и тот же набор инвариантов данной степени может входить в ЦРБИ для разных I -групп, что следует из самой процедуры построения ЦРБИ, основанной на постепенном выводе инвариантов для групп, образующих нормальный ряд. Максимальную I -группу, отвечающую данному набору инвариантов степени p , т.е. реализуемую в подпространстве E_p^I , будем называть *централизатором* [15] и обозначать I_p .

Группу I_p можно рассматривать как стабилизатор подпространства E_p^I . Разлагая группу $O(l_\nu)$ в смежные классы по стабилизатору I_p , можно выделить представители разложения g_p и, действуя этими представителями на подпространство E_p^I , построить приводимое представление централизатора I_p . Тогда кратность вхождения в это представление единичного представления будет равна $c_p(I)$, т.е. числу инвариантов степени p , образующих подпространство E_p^I .

Эти рассуждения позволяют сформулировать основные этапы конструирования инвариантов, составляющих термодинамические потенциалы. На первом этапе для l_ν -мерной группы вращений $O(l_\nu)$ следует выделить векторное представление Γ_ν . Из всех подгрупп группы $O(l_\nu)$ в качестве возможных I -групп необходимо взять только неприводимые подгруппы, т.е. подгруппы, имеющие неприводимое векторное представление группы вращений $O(l_\nu)$. На втором этапе необходимо выяснить состав симметризованных степеней векторного представления $[\Gamma_\nu^p]$. Из НП группы $O(l_\nu)$, входящих в $[\Gamma_\nu^p]$, отобрать те, ограничение которых на подгруппе I содержит единичное представление. Кратность вхождения единичного представления дает число инвариантов $c_p(I)$ степени p для данной I -группы. Из всех I -групп с одинаковым $c_p(I)$ нужно отобрать максимальную, которая и будет централизатором I_p . Наконец, для каждого I_p тем или иным способом (например, прямым методом) можно построить соответствующий набор инвариантов.

Такая программа была реализована в работе [15] для четырехкомпонентного параметра порядка, поскольку группа $O(4)$ и ее неприводимые

Таблица 4.1

I -группы трехмерных НП для кубических и гексагональных пространственных групп

Группа	Решетка Γ_c								
	X			M			R		
	НП		I	НП		I	НП		I
T^1	τ_1	z_1	T_h	τ_1	z_1	T	τ_4	z_4	T_h
	τ_2	z_2	T_h	τ_2	z_2	T			
	τ_3	z_3	T_h	τ_3	z_3	T			
	τ_4	z_4	T_h	τ_4	z_4	T			

Решетка Γ_c									
Группа	X			M			R		
	НП		I	НП		I	НП		I
T_h^1	τ_1	z_1	T_h	τ_1	z_1	T	τ_7	z_4	T_h
	τ_2	z_5	T_h	τ_2	z_5	T_h	τ_8	z_8	T_h
	τ_3	z_2	T_h	τ_3	z_2	T			
	τ_4	z_6	T_h	τ_4	z_6	T_h			
	τ_5	z_3	T_h	τ_5	z_3	T			
	τ_6	z_7	T_h	τ_6	z_7	T_h			
	τ_7	z_4	T_h	τ_7	z_4	T			
	τ_8	z_8	T_h	τ_8	z_8	T_h			
T_h^2							τ_7	z_8	T_h
							τ_8	z_4	T_h
T_d^1	τ_1	z_1	O_h	τ_1	z_1	T_d	τ_4	z_4	O_h
	τ_2	z_2	O_h	τ_2	z_2	O	τ_5	z_5	O_h
	τ_3	z_3	O_h	τ_3	z_4	T_d			
	τ_4	z_4	O_h	τ_4	z_3	O			
T_d^4				τ_1	z_4	O			
				τ_2	z_5	T_d			
				τ_3	z_3	O			
				τ_4	z_2	T_d			
O^1	τ_1	z_1	O_h	τ_1	z_1	T_d	τ_4	z_5	O_h
	τ_2	z_2	O_h	τ_2	z_2	O	τ_5	z_4	O_h
	τ_3	z_3	O_h	τ_3	z_3	O			
	τ_4	z_4	O_h	τ_4	z_4	T_d			
O^2	τ_1	z_5	O_h	τ_1	z_3	O	τ_4	z_4	O_h
	τ_2	z_4	O_h	τ_2	z_2	T_d	τ_5	z_5	O_h
	τ_3	z_3	O_h	τ_3	z_5	T_d			
	τ_4	z_2	O_h	τ_4	z_4	O			
O_h^1	τ_1	z_1	O_h	τ_1	z_1	O	τ_7	z_4	O_h
	τ_2	z_6	O_h	τ_2	z_6	O_h	τ_8	z_9	O_h
	τ_3	z_2	O_h	τ_3	z_2	O	τ_9	z_5	O_h
	τ_4	z_7	O_h	τ_4	z_7	O_h	τ_{10}	z_{10}	O_h
	τ_5	z_3	O_h	τ_5	z_3	O			
	τ_6	z_8	O_h	τ_6	z_8	O_h			
	τ_7	z_4	O_h	τ_7	z_4	O			
	τ_8	z_9	O_h	τ_8	z_9	O_h			
O_h^3				τ_1	z_4	O			
				τ_2	z_9	O_h			
				τ_3	z_5	T_d			
				τ_4	z_{10}	O_h			
				τ_5	z_2	T_d			
				τ_6	z_7	O_h			
				τ_7	z_3	O			
				τ_8	z_8	O_h			

Таблица 4.1 (продолжение)

Решетка Γ_C^f				Решетка Γ_C^f			
Группа	X			Группа	X		
	НП		I		НП		I
T^2	τ_1	z_1	T	O^4	τ_1	z_5	T_d
	τ_2	z_2	T		τ_2	z_4	O
	τ_3	z_3	T		τ_3	z_3	O
	τ_4	z_4	T		τ_4	z_2	T_d
T_h^3	τ_1	z_1	T	O_h^5	τ_1	z_1	O
	τ_2	z_5	T_h		τ_2	z_6	O_h
	τ_3	z_2	T		τ_3	z_2	O
	τ_4	z_6	T_h		τ_4	z_7	O_h
	τ_5	z_3	T		τ_5	z_3	O
	τ_6	z_7	T_h		τ_6	z_8	O_h
	τ_7	z_4	T		τ_7	z_4	O
	τ_8	z_8	T_h		τ_8	z_9	O_h
T_d^2	τ_1	z_1	T_d	O_h^6	τ_1	z_8	O_h
	τ_2	z_2	O		τ_2	z_3	T_d
	τ_3	z_4	T_d		τ_3	z_9	O_h
	τ_4	z_3	O		τ_4	z_4	O
T_d^5	τ_1	z_3	O		τ_5	z_6	O_h
	τ_2	z_5	T_d		τ_6	z_1	O
	τ_3	z_4	O		τ_7	z_7	O_h
	τ_4	z_2	T_d		τ_8	z_2	T_d
O^3	τ_1	z_1	T_d				
	τ_2	z_2	O				
	τ_3	z_3	O				
	τ_4	z_4	T_d				

Решетка Γ_C^v				Решетка Γ_C^v			
Группа	H			Группа	H		
	НП		I		НП		I
T^3	τ_4	z_4	T_h	O^5	τ_4	z_5	O_h
T^4	τ_4	z_4	T_h		τ_5	z_4	O_h
T_h^5	τ_7	z_4	T_h	O^6	τ_4	z_5	O_h
	τ_8	z_3	T_h		τ_5	z_4	O_h
T_h^7	τ_7	z_4	T_h	O_h^9	τ_7	z_4	T_d
	τ_8	z_3	T_h		τ_8	z_9	O_h
T_d^2	τ_4	z_4	O_h		τ_9	z_5	O
	τ_5	z_5	O_h		τ_{10}	z_{10}	O_h

Таблица 4.1 (продолжение)

Решетка Γ_h						
Группа	M			L		
	НП		I	НП		I
S_6^1	τ_1	z_1	T	τ_1	z_1	T_h
	τ_2	z_2	T_h	τ_2	z_2	T_h
D_3^{1-s}	τ_1	z_1	T_d	τ_1	z_1	O_h
	τ_2	z_2	O	τ_2	z_2	O_h
C_{3v}^1	τ_1	z_1	T_d	τ_1	z_1	O_h
C_{3v}^2	τ_2	z_2	O	τ_2	z_2	O_h
C_{3v}^3	τ_1	z_1	T_d			
C_{3v}^4	τ_2	z_2	O			
D_{3d}^1	τ_1	z_1	T_d	τ_1	z_1	O_h
D_{3d}^3	τ_2	z_3	O_h	τ_2	z_3	O_h
	τ_3	z_2	O	τ_3	z_2	O_h
	τ_4	z_4	O_h	τ_4	z_4	O_h
D_{3d}^2	τ_1	z_1	T_d			
D_{3d}^4	τ_2	z_3	O_h			
	τ_3	z_2	O			
	τ_4	z_4	O_h			
C_6^1	τ_1	z_1	T	τ_1	z_1	T_h
C_6^4	τ_2	z_2	T_h	τ_2	z_2	T_h
C_6^5						
C_6^2	τ_1	z_1	T			
C_6^3	τ_2	z_2	T_h			
C_6^6						
C_{3h}^1	τ_1	z_1	T	τ_1	z_1	T_h
	τ_2	z_2	T_h	τ_2	z_2	T_h
C_{6h}^1	τ_1	z_1	T	τ_1	z_1	T_h
	τ_2	z_3	T_h	τ_2	z_3	T_h
	τ_3	z_2	T_h	τ_3	z_2	T_h
	τ_4	z_4	T_h	τ_4	z_4	T_h
C_{6h}^2	τ_1	z_1	T			
	τ_2	z_3	T_h			
	τ_3	z_2	T_h			
	τ_4	z_4	T_h			
D_6^1	τ_1	z_1	T_d	τ_1	z_1	O_h
	τ_2	z_4	O	τ_2	z_4	O_h
D_6^4	τ_3	z_3	O_h	τ_3	z_3	O_h
D_6^5	τ_4	z_2	O_h	τ_4	z_2	O_h
D_6^2	τ_1	z_1	T_d			
D_6^3	τ_2	z_4	O			
D_6^6	τ_3	z_3	O_h			
	τ_4	z_2	O_h			

Решетка Γ_h						
Группа	M			L		
	НП		I	НП		I
C_{6v}^1	τ_1	z_1	T_d	τ_1	z_1	O_h
	τ_2	z_3	O	τ_2	z_3	O_h
	τ_3	z_2	O_h	τ_3	z_2	O_h
	τ_4	z_4	O_h	τ_4	z_4	O_h
C_{6v}^2	τ_1	z_1	T_d			
C_{6v}^3	τ_2	z_3	O			
C_{6v}^4	τ_3	z_2	O_h			
	τ_4	z_4	O_h			
D_{3h}^1	τ_1	z_1	T_d	τ_1	z_1	O_h
D_{3h}^3	τ_2	z_3	O_h	τ_2	z_3	O_h
	τ_3	z_2	O	τ_3	z_2	O_h
	τ_4	z_4	O_h	τ_4	z_4	O_h
D_{3d}^3	τ_1	z_1	T_d			
	τ_2	z_3	O_h			
D_{3h}^4	τ_3	z_2	O			
	τ_4	z_4	O_h			
D_{6h}^1	τ_1	z_1	T_d	τ_1	z_1	O_h
	τ_2	z_5	O_h	τ_2	z_5	O_h
	τ_3	z_4	O	τ_3	z_4	O_h
	τ_4	z_8	O_h	τ_4	z_8	O_h
	τ_5	z_3	O_h	τ_5	z_3	O_h
	τ_6	z_7	O_h	τ_6	z_7	O_h
	τ_7	z_2	O_h	τ_7	z_2	O_h
	τ_8	z_6	O_h	τ_8	z_6	O_h
D_{6h}^2	τ_1	z_1	T_d			
	τ_2	z_5	O_h			
D_{6h}^3	τ_3	z_4	O			
D_{6h}^4	τ_4	z_8	O_h			
	τ_5	z_3	O_h			
	τ_6	z_7	O_h			
	τ_7	z_2	O_h			
	τ_8	z_6	O_h			

представления связаны с группой кватернионов [18], о которой все известно. Анализ симметризованных степеней ($p = 2, 3, 4$) неприводимого векторного представления группы $O(4)$ показал, что из всех подгрупп можно выделить 22 централизатора I_4 и 5 централизаторов I_3 . Эти наборы инвариантов исчерпывают все случаи, которые могут отвечать каким-либо четырехмерным НП пространственных групп. К сожалению, при этом остается неопределенным то, какие из этих НП соответствуют полученным модельным потенциалам.

Универсальные классы. Как было установлено [16], всего существует 106 I -групп, формируемых НП пространственных групп с лифшицевскими звездами. Это значит, что один и тот же термодинамический потенциал должен описывать большое число различных фазовых переходов, которые могут отличаться друг от друга разными исходными группами симметрии и НП, описывающими эти переходы, в частности номерами звезд, а значит, и разными способами увеличения элементарных ячеек.

Инвариантными характеристиками всех таких фазовых переходов является группа I и число компонент параметра порядка. Будем говорить, что все фазовые переходы, описываемые одним потенциалом, т.е. имеющие одну I -группу, образуют универсальный класс. В работе [16] перечислены все I -группы, описывающие фазовые переходы, симметрия исходной фазы которых может описываться одной из 188 пространственных групп (для ферроэластиков). Для каждого фазового перехода в таблицах [16] указана группа I , которая описывает этот переход. Из таблиц [16] видно, что большинство перечисленных фазовых переходов относится к универсальным классам с группами $I = C_4, C_{4v}, T_h, O, O_h$, поэтому знание всех НП, входящих в каждый из указанных универсальных классов, представляет практический интерес. Такая информация позволяет, зная релевантное НП, записать для данного фазового перехода явный вид ЦРБИ, типы решений уравнений состояний (типы коэффициентов смешивания) и затем вычислить соответствующие им группы симметрии низкосимметричных фаз.

В табл. 4.1 перечислены все трехмерные НП, приводящие к каждой из пяти трехмерных I -групп: T, T_h, T_d, O и O_h . Номера НП в табл. 4.1 даются по Ковалеву и Заку.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В ПРОСТРАНСТВЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

§ 15. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Основные физические принципы. Термодинамический потенциал, построенный из компонент параметра порядка, преобразующихся по неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы, описывает целую совокупность фазовых переходов из исходной фазы в различные диссимметричные фазы, а также фазовые переходы между этими диссимметричными фазами. Какой именно фазовый переход произойдет в данной физической системе (при заданном НП), зависит от численных значений параметров разложения — коэффициентов при инвариантах второй, третьей, четвертой и т.д. степени.

Каждая диссимметричная фаза характеризуется своей областью существования в пространстве параметров разложения, а характер фазового перехода между соседствующими диссимметричными фазами определяется условиями устойчивости этих фаз. Построить фазовую диаграмму — это значит найти в пространстве коэффициентов разложения области реализации диссимметричных фаз, определить границы между ними и установить характер фазового перехода на этих границах.

Обычно в теории Ландау предполагается, что все коэффициенты разложения слабо зависят от температуры, т.е. являются постоянными для данного кристалла, кроме коэффициента g при квадратичном инварианте, меняющего знак при прохождении температуры через точку перехода. Хотя параметры разложения для заданного кристалла обычно не удастся сильно менять, тем не менее построение фазовых диаграмм в пространстве этих параметров имеет определенный интерес. Принципиальное значение имеет выяснение общих вопросов о структуре фазовых диаграмм, таких, как роль числа компонент параметра порядка, зависимость типов фаз от включения в потенциал членов более высоких степеней по параметру порядка или — в другой постановке — эффектов обрыва ряда. Если общее понимание этих вопросов достигнуто, в каждом конкретном случае, вероятно, установление полной структуры фазовой диаграммы вряд ли необходимо.

Другое дело, когда на систему действует некоторое физическое поле X . Его действие проявляется, с одной стороны, в зависимости параметров разложения, и прежде всего параметра g , от X , а с другой стороны — в появлении в самом термодинамическом потенциале членов, зависящих от параметров порядка и от X . В этой ситуации появляется возможность

изучать фазовые переходы в переменных (T, X) (X может быть многокомпонентной величиной). При такой постановке необходимо изучать фазовую диаграмму в пространстве меняющихся на опыте переменных T и X и все коэффициенты разложения потенциала, начиная с членов, пропорциональных η^3 и η^4 , следует считать фиксированными. Анализ фазового перехода в такой постановке задачи будет рассмотрен в гл. 7. В этой главе рассматриваются фазовые переходы в отсутствие внешнего поля.

Математически задача построения фазовой диаграммы сводится к выявлению всех минимумов функции нескольких переменных, которой является термодинамический потенциал Φ .

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_2(\eta_\lambda) + \Phi_3(\eta_\lambda) + \Phi_4(\eta_\lambda) + \dots \quad (15.1)$$

Здесь $\Phi_n(\eta_\lambda)$ — полином n -й степени от переменных η_λ . В качестве η_λ , как правило, выбираются компоненты параметра порядка.

В соответствии с теорией Ландау построение фазовой диаграммы начинается с нахождения всех экстремумов потенциала Φ , т.е. с решения системы нелинейных уравнений

$$\partial\Phi/\partial\eta_\lambda = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l_\nu), \quad (15.2)$$

где l_ν — размерность релевантного НП. Дальнейший анализ разбивается на несколько этапов.

Первый этап состоит в нахождении типов решений уравнений (15.2). Каждый тип решения характеризуется числом отличных от нуля компонент η_λ и соотношениями между ними. В гл. 3 было показано, что все возможные типы решений, т.е. типы смешивания мод, находятся из теоретико-групповых соображений, причем каждый тип решения отвечает своей низкосимметричной фазе. Зависимость отличных от нуля компонент η_λ от коэффициентов в потенциале Φ находится на втором этапе. Для этого необходимо решить уравнения состояния, получающиеся из общих уравнений (15.2) после подстановки в них конкретного типа решения заданной симметрии.

Следующим шагом в построении фазовой диаграммы является выявление тех решений уравнений состояния, которые отвечают минимуму потенциала Φ . Для этого необходимо составить определитель из вторых производных потенциала по компонентам η_λ . Подставив туда решения уравнений (15.2) и потребовав положительной определенности всех главных миноров:

$$\|\partial^2\Phi/\partial\eta_\lambda\partial\eta_\mu\| \geq 0 \quad (\lambda, \mu = 1, 2, \dots, l_\nu), \quad (15.3)$$

можно найти, при каких соотношениях между коэффициентами потенциала Φ данное решение отвечает минимуму. Знак равенства в (15.3) дает выражение для границы устойчивости исследуемой фазы.

Завершающим этапом в построении фазовой диаграммы является исследование положительной определенности исследуемого потенциала. Анализ первых и вторых производных потенциала по параметрам η_λ дает информацию о поведении Φ в окрестности локальных экстремумов в зависимости от значений феноменологических коэффициентов в выражении

(15.1); при этом в остальных областях пространства переменных η_λ поведение потенциала Φ остается неконкретизированным. Очевидно, что можно выделить две возможности. В одной из них при возрастании параметров η_λ вдоль любого направления в многомерном пространстве параметра порядка $\vec{\eta} = \{\eta_\lambda\}$ значение потенциала Φ непрерывно растет. В этом случае найденные из условий (15.2) и (15.3) локальные минимумы описывают устойчивые состояния системы, в которые она может переходить в результате фазового перехода. Вторая возможность состоит в том, что при определенных значениях коэффициентов потенциала хотя бы в одном из направлений в пространстве параметров η_λ потенциал Φ становится отрицательным и его абсолютное значение растет с ростом η_λ . В этом случае локальные минимумы описывают метастабильные состояния, поэтому в рамках выбранной модели потенциала (15.1) при построении фазовой диаграммы в пространстве феноменологических коэффициентов необходимо выделить область положительной определенности потенциала Φ , в которой локальные минимумы описывают устойчивые состояния. В случае необходимости исследования потенциала со значениями коэффициентов, при которых нарушается условие положительной определенности, необходимо учитывать следующие члены разложения в ряд (15.1).

Сформулируем теперь схему исследования термодинамического потенциала (15.1) на положительную определенность. Очевидно, что поведение Φ при больших значениях параметров η_λ определяется слагаемым наивысшей степени в выбранной модели $\Phi_n(\eta_\lambda)$. Удобно перейти к новым переменным η'_λ , для чего положим $\eta_\lambda = R \eta'_\lambda$, где $R^2 = \sum_\lambda \eta_\lambda^2$, а величины η'_λ удовлетворяют условию

$$\sum_\lambda \eta'^2_\lambda = 1. \quad (15.4)$$

Тогда величина $\Phi_n(\eta_\lambda)$ переходит в $R^n \Phi_n(\eta'_\lambda)$, и условие положительной определенности $\Phi_n(\eta_\lambda)$ сводится к требованию положительной определенности величины $\Phi_n(\eta'_\lambda)$ на многомерной сфере единичного радиуса, задаваемой уравнением (15.4). Величина $\Phi_n(\eta'_\lambda)$ будет положительно определенной, если она положительна в точках минимума на сфере (15.4). Последние находятся из уравнений

$$\partial \Phi_n / \partial \eta'_\lambda = 0, \quad \Phi_n = \Phi_n(\eta'_\lambda) + \mu (\sum_\lambda \eta'^2_\lambda - 1). \quad (15.5)$$

Здесь μ — неопределенный множитель Лагранжа. Найденные из уравнений (15.5) координаты экстремумов $\eta'_{\lambda 0}$ подставляются в Φ_n , и требуется выполнение условия $\Phi_n(\eta'_{\lambda 0}) > 0$, откуда следуют неравенства на коэффициенты, входящие в $\Phi_n(\eta_\lambda)$.

Необходимые теоремы из алгебры многочленов. Перечисленные выше этапы являются начальными ступенями для построения самой фазовой диаграммы. Наибольшие усилия требуются для отыскания границ устойчивости фаз. Для этого необходимо совместно решать уравнения (15.3) (в случае знака равенства) с уравнениями состояния (15.2). Практические методы такого анализа фазовых диаграмм были разработаны Гуфаном с сотрудниками [1–3]. Они основаны на использовании хорошо известных понятий в алгебре многочленов.

С математической точки зрения проблема сводится к нахождению общих корней многочленов

$$\begin{aligned} f(x) &= a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n, \\ g(x) &= b_0 x^s + b_1 x^{s-1} + \dots + b_{s-1} x + b_s \end{aligned} \quad (15.6)$$

($a_0 \neq 0, b_0 \neq 0$). В качестве многочлена $f(x)$ можно взять равенство нулю одного из главных миноров (15.3), а уравнение состояния играет роль многочлена $g(x)$.

Из алгебры многочленов [4] следует, что два многочлена $f(x)$ и $g(x)$ тогда и только тогда имеют общие корни, когда результат $R(f, g)$ этих многочленов равен нулю. Результатом же $R(f, g)$ называется определитель

$$R(f, g) = \left[\begin{array}{cccccccc} a_0 & a_1 & \dots & a_n & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_0 & a_1 & \dots & a_n & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a_0 & a_1 & \dots & a_n \\ b_0 & b_1 & \dots & b_s & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_0 & b_1 & \dots & b_s & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b_0 & b_1 & \dots & b_s \end{array} \right] \quad \left. \begin{array}{l} s \text{ строк} \\ \\ n \text{ строк} \end{array} \right\} \quad (15.7)$$

Уравнение $R(f, g) = 0$ определяет границу устойчивости данной фазы в пространстве параметров потенциала. Далее необходимо найти "линии" (поверхности) фазовых переходов. В тех случаях, когда области устойчивости двух соседних фаз не перекрываются, граница устойчивости, разделяющая эти фазы, и есть граница фазовых переходов второго рода. Если же имеет место область сосуществования двух или более фаз, то в этой области должна проходить граница фазовых переходов первого рода, которая определяется из условий равенства энергий этих фаз. Задача нахождения "линий" фазового перехода первого рода решается аналогично задаче нахождения линий устойчивости. При этом многочлен $f(x)$ определяется из равенства потенциалов соседних фаз.

Необходимо отметить, что при анализе фаз, описываемых не одной компонентой многокомпонентного параметра порядка, число уравнений состояния равно числу отличных от нуля компонент параметра порядка. В этом случае линии устойчивости и линии фазовых переходов находятся путем последовательного вычисления необходимого числа результатов.

При нахождении линий устойчивости и линий фазовых переходов необходимо учитывать, что условия равенства нулю главных миноров и равенства энергий фаз выполняются для всех решений уравнений состояния, в том числе отвечающих максимуму потенциала, а также мнимым значениям параметра порядка. Поэтому для выявления нефизических решений целесообразно проводить анализ распределения корней уравнений состояния в пространстве коэффициентов термодинамического потенциала, что позволяет выделить области существования действительных решений.

Задача о распределении корней уравнений состояния решается при помощи правила Декарта [4].

1. Число положительных корней многочлена $f(x)$ с действительными коэффициентами либо равно числу перемен знака в ряду коэффициентов $f(x)$, либо на четное число меньше.

2. Число отрицательных корней равно числу перемен знака в ряду коэффициентов $f(-x)$ либо на четное число меньше.

Дополнительная информация о распределении корней уравнений состояния может быть получена из анализа дискриминанта исследуемого многочлена [4]. Дискриминант $D(f)$ многочлена $f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n$ связан с результатом многочлена $f(x)$ и его производной $f'(x)$ по формуле

$$R(f, f') = (-1)^{n(n-1)/2} a_0 D(f). \quad (15.8)$$

Если $f(x)$ — многочлен с действительными коэффициентами и не имеет кратных корней, то $D(f) > 0$ в случае, когда число пар комплексно-сопряженных корней $f(x)$ четно. $D(f) < 0$ в случае нечетного числа пар комплексно-сопряженных корней.

В следующих параграфах этой главы будет показано, каким образом могут использоваться эти понятия в практическом анализе фазовых диаграмм [3].

Несмотря на прогресс, достигаемый благодаря использованию вышеперечисленных теорем алгебры многочленов, задача построения фазовой диаграммы в случае перехода по многокомпонентному параметру порядка и при учете инвариантов шестой и выше степени в разложении термодинамического потенциала (15.1) содержит значительные технические трудности. Одной из таких трудностей является необходимость вычисления буквенных определителей (результатов) высоких порядков. Значительные трудности представляет собой также анализ выражений для линий фазовых переходов и линий устойчивости, получаемых при раскрытии таких результатов. Большое число феноменологических переменных (коэффициентов в термодинамическом потенциале), которое резко возрастает с увеличением степени учитываемых в потенциале инвариантов и в случаях многокомпонентных параметров порядка, приводит к существенному увеличению различных вариантов фазовых диаграмм. Каждый вариант отвечает определенному сечению многомерного пространства коэффициентов потенциала, в котором строится фазовая диаграмма, т.е. характеризуется некоторым соотношением этих коэффициентов.

Следует отметить, что перечисленные выше трудности могут быть преодолены при помощи использования ЭВМ. Вопросы машинной обработки многочленов высоких степеней рассмотрены в монографии [3], в которой все вопросы алгебры многочленов рассматриваются на основе введенного автором понятия *иннора*. Машинная обработка результатов используется также в работах [5, 6].

§ 16. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЙ ПАРАМЕТР ПОРЯДКА

Форма термодинамического потенциала. Построение фазовых диаграмм начнем с простейшего случая однокомпонентного параметра порядка, предполагая, что термодинамический потенциал содержит только четные степени разложения:

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6 + w\eta^8 + \dots \quad (16.1)$$

Подробный анализ такого потенциала представляет интерес, поскольку имеется немало фазовых переходов, идущих по одномерному представлению. Кроме того, полученные для такого потенциала результаты могут быть использованы при анализе сложных потенциалов с многокомпонентными параметрами порядка. Действительно, среди всевозможных типов решений, например в задаче с трехкомпонентным параметром порядка $\{\eta_1 \eta_2 \eta_3\}$, возникают решения типа $(\eta 0 0)$, $(\eta \eta 0)$, $(\eta \eta \eta)$, характеризующиеся одной величиной η . Анализ уравнений состояния, линий устойчивости и линий фазовых переходов для этих типов решений может быть сведен к задаче (16.1) с точностью до переобозначений коэффициентов.

Одной из основных целей настоящего параграфа является выяснение вопроса о том, как меняется вид фазовой диаграммы при последовательном добавлении в потенциал членов высоких степеней. Случай, когда потенциал содержит только два первых члена разложения (модель η^4), подробно исследовался в § 1. Модель η^4 описывает фазовый переход второго рода, который происходит по линии фазовых переходов $r = 0$. Параметр порядка в низкосимметричной фазе определяется выражением

$$\eta^2 = -r/2u, \quad (16.2)$$

откуда следует температурная зависимость η , характерная для фазового перехода второго рода (рис. 1.2).

Модель η^6 . Следующая модель содержит шестую степень в разложении Φ по η :

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6. \quad (16.3)$$

Для того чтобы потенциал (16.3) был положительным при больших значениях $|\eta|$, необходимо выполнение неравенства $v > 0$; коэффициент u может быть в этом случае любого знака. Уравнение состояния

$$\partial \Phi / \partial \eta = 2\eta [r + 2u\eta^2 + 3v\eta^4] = 0 \quad (16.4)$$

имеет решения

$$\eta_1^2 = -u/3v + (u/3v)(1 - 3rv/u^2)^{1/2}, \quad (16.5)$$

$$\eta_2^2 = -u/3v - (u/3v)(1 - 3rv/u^2)^{1/2}. \quad (16.6)$$

Условие устойчивости $\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 > 0$ для этих решений можно записать с учетом уравнения состояния (16.4) в виде

$$r + u\eta^2 < 0. \quad (16.7)$$

Необходимо также учесть условия действительности решений (16.5) и (16.6), одно из которых

$$1 - 3rv/u^2 > 0, \quad (16.8)$$

а другие формулируются отдельно для каждого из решений η_1^2 и η_2^2 :

$$u > 0, \quad r < 0 \quad \text{или} \quad u < 0, \quad r > 0 \quad \text{и} \quad u < 0. \quad (16.9)$$

Совместное использование условий устойчивости (16.7) и вещественности (16.8) и (16.9) приводит к неравенствам

$$u > 0, \quad r < 0, \quad (16.10)$$

определяющим область существования решения η_1^2 , и к неравенствам определяющим область решения η_2^2 :

$$u < 0, \quad r < u^2/3v. \quad (16.11)$$

Области устойчивости действительных решений η_1^2 и η_2^2 изображены на рис. 5.1. Область устойчивости исходной фазы $\eta = 0$ определяется неравенством $r > 0$.

Для окончательного построения фазовой диаграммы найдем линии фазовых переходов. Из условия $\Phi(\eta) = 0$ (равенства энергий в фазах с $\eta \neq 0$ и $\eta = 0$) с учетом уравнения состояния получаем уравнение

$$\eta^2(2r + u\eta^2) = 0. \quad (16.12)$$

Решение этого уравнения $\eta^2 = 0$ определяет линию фазовых переходов второго рода $r = 0$. Как следует из вида решений (16.5) и (16.6), условию $\eta^2 = 0$ удовлетворяет только одно решение, а именно η_1^2 . Оно и описывает изменение параметра порядка при фазовом переходе второго рода.

Этот же вывод можно было бы сделать непосредственно из анализа условий устойчивости решения η_1^2 . Как видно из рис. 5.1, а, области устойчивости исходной фазы $\eta = 0$ и низкосимметричной фазы η_1^2 не перекрываются, а имеют общую границу, которая и есть линия фазовых переходов второго рода.

Из уравнения (16.12) следует также другое уравнение

$$2r + u\eta^2 = 0. \quad (16.13)$$

Оно определяет линию фазового перехода первого рода в фазу, описываемую решением η_2^2 (рис. 5.1, б). Эту линию получим, подставляя в (16.13) выражение (16.6) для η_2^2 :

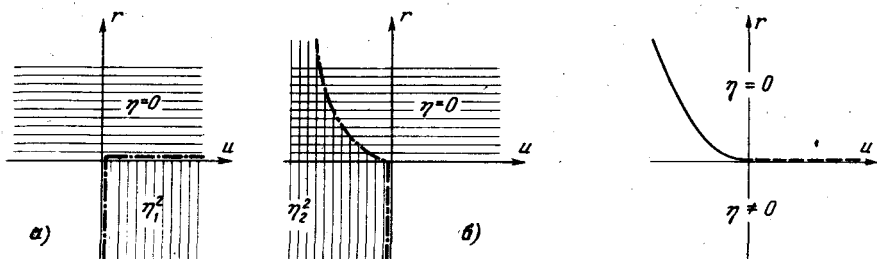
$$r = u^2/4v. \quad (16.14)$$

Скачок параметра порядка на линии фазового перехода (16.14)

$$\eta = -2r/u = -2r/4v. \quad (16.15)$$

В окончательном виде фазовая диаграмма для потенциала (16.3) приведена на рис. 5.2. Оказывается, таким образом, что модель η^6 приводит к расширению области существования диссимметричных фаз на плоскости (r, u) . При отрицательных u появляется новая фаза, переход в которую из симметричной фазы является переходом первого рода. При всех положительных u фазовый переход остается переходом второго рода, как и в модели η^4 .

Модель η^8 . Посмотрим, к чему приводит учет следующей, восьмой степени в разложении потенциала Φ . Эта задача является примером практического использования метода Гуфана построения фазовых диаграмм. Из требования положительности потенциала для больших значений параметра порядка η следует, что $w > 0$, где w — коэффициент при инварианте восьмой степени. При этом условии коэффициент v может иметь произвольный знак. Вначале мы рассмотрим случай $v < 0$.



Р и с. 5.1. Области устойчивости исходной фазы $\eta = 0$ и решений η_1^2 и η_2^2 для модели η^6 . Штрихпунктир – границы областей устойчивости фаз.

Р и с. 5.2. Фазовая диаграмма для модели η^6 при однокомпонентном параметре порядка. Сплошная линия – фазовый переход первого рода, штриховая линия – фазовый переход второго рода.

Уравнение состояния в этой модели

$$2\eta(r + 2u\eta^2 + 3v\eta^4 + 4w\eta^6) = 0 \quad (16.16)$$

является кубическим для величины η^2 . Следуя стандартной процедуре построения фазовых диаграмм, мы могли бы выписать решения этого уравнения в общем виде, чтобы затем использовать их при анализе условий устойчивости фаз и равенства энергии фаз. Однако технически такая процедура оказывается очень сложной, поэтому, как предложено в § 15 [3], построение фазовой диаграммы начнем с анализа числа корней уравнения состояния в пространстве коэффициентов r, u, v и w .

На рис. 5.3 изображено распределение корней уравнения (16.16) в плоскости переменных r и u для случая $v < 0$ в соответствии с правилом Декарта. Запись $(2, 0)^+ 1^-$ означает, что в соответствующей области параметров r и u уравнение состояния имеет либо два положительных решения для η^2 , либо ни одного и один отрицательный корень.

Более полную информацию о распределении корней уравнения (16.16) можно получить, исследовав его дискриминант. Для этого перепишем уравнение (16.16) в виде

$$y^3 + 3py + 2q = 0, \quad (16.17)$$

$$y = \eta^2 + v/4w, \quad 3p = \tilde{u}/2w, \quad 2q = \tilde{r}/4w - 2v\tilde{u}/(4w)^2,$$

$$\tilde{u} = u - 3v^2/8w, \quad \tilde{r} = r - v^3/16w^2. \quad (16.18)$$

Дискриминантная кривая

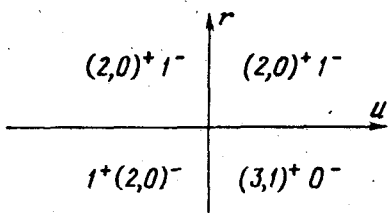
$$D = p^3 + q^2 = 0$$

после подстановки выражений (16.18) принимает вид

$$\tilde{r} = (v/2w)\tilde{u} \pm (8/27w)^{1/2}(-\tilde{u})^{3/2}. \quad (16.19)$$

Она изображена на рис. 5.4 штрихпунктирной линией. Координаты точек, через которые проходит дискриминантная кривая, следующие:

$$r_A = v^3/16w^2, \quad u_A = 3v^2/8w; \quad r_B = -v^3/4w^2, \quad u_B = 0. \quad (16.20)$$



Р и с. 5.3. Распределение корней уравнения (16.16) на плоскости (r, u) для модели η^8 .

Координата u_c может быть найдена из решения кубического уравнения, которое получается из (16.19) подстановкой туда $r_c = 0$.

Пользуясь известным фактом, что в случае $D > 0$ кубическое уравнение имеет один действительный корень и два сопряженных, а в случае $D < 0$ три различных действительных корня, мы можем уточнить картину распределения корней уравнения состояния на плоскости (r, u) (рис. 5.4). Линию OK можно не рассматривать, так как это — линия появления двух отрицательных корней для η^2 , что отвечает мнимым значениям параметра порядка η .

Необходимо отметить, что в более сложных случаях вычисление дискриминанты удобнее проводить по формуле (15.6), при этом вычисление результатов, входящих в (15.6), удастся проводить на ЭВМ в буквенном виде [3].

Проанализируем условие устойчивости $\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 > 0$. На границе области устойчивости выполняется соотношение

$$r + 6u\eta^2 + 15v\eta^4 + 28w\eta^6 = 0, \quad (16.21)$$

которое при использовании уравнения состояния (16.16) можно переписать в виде

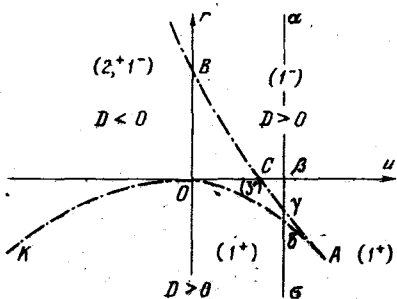
$$u + 3v\eta^2 + 6w\eta^4 = 0. \quad (16.22)$$

Граница устойчивости задается системой двух уравнений (16.22) и (16.16). Условие разрешимости этой системы, как показано в § 15, состоит в равенстве нулю результата

$$R = \begin{bmatrix} r & 2u & 3v & 4w & 0 \\ 0 & r & 2u & 3v & 4w \\ u & 3v & 6w & 0 & 0 \\ 0 & u & 3v & 6w & 0 \\ 0 & 0 & u & 3v & 6w \end{bmatrix} = 0. \quad (16.23)$$

Легко увидеть, что граница устойчивости, определяемая уравнением (16.23), совпадает с дискриминантной кривой (16.19). Действительно, дискриминантная кривая $D = 0$ может быть

получена из равенства нулю результата уравнения состояния и его производной по параметру порядка η . А так как производная от уравнения состояния совпадает с (16.22), то и результат,



Р и с. 5.4. Распределение корней уравнения состояния (16.16) и дискриминантная кривая [3].

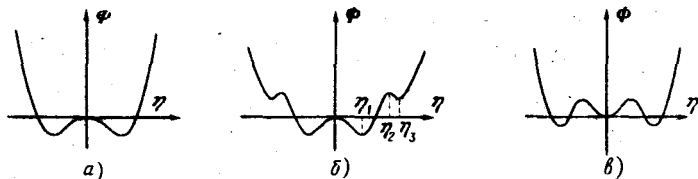
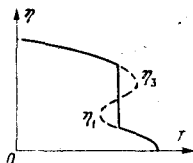


Рис. 5.5. Зависимость термодинамического потенциала от параметра порядка для трех областей, отвечающих сечениям $\alpha-\gamma$ (а), $\gamma-\delta$ (б), $\delta-\sigma$ (в), см. рис. 5.4.

Рис. 5.6. Изменение параметра порядка при изоструктурном фазовом переходе, соответствующем рис. 5.5, б. Показан скачок параметра порядка.



входящий в формулу (15.6) для дискриминантной кривой, совпадает с (16.23).

Рассмотрим, как изменяются состояния системы при пересечении дискриминантной кривой по линии $\alpha\beta\gamma\delta\sigma$ (рис. 5.4). На участке $\alpha-\gamma$ уравнение состояния имеет один вещественный корень, и термодинамический потенциал имеет форму, характерную для модели η^4 (рис. 5.5, а). В точке γ возникает еще два положительных решения на η^2 , и зависимость Φ от η представлена на рис. 5.5, б. В области $ОАСО$ (рис. 5.4) возможен фазовый переход первого рода между фазами, описываемыми разными решениями уравнения состояния (η_1 и η_3). Это — изоструктурный фазовый переход с температурной зависимостью параметра порядка, показанной на рис. 5.6 (схематически) [7]. Наконец, в области $\delta-\sigma$ система снова имеет одно решение.

Рассмотрим еще те области пространства (r, u) из рис. 5.4, где имеется два положительных решения уравнения состояния для η^2 . Соответствующий потенциал изображен на рис. 5.5, в. Эти области, как видно из рис. 5.4, перекрываются с областью устойчивости исходной фазы $\eta=0$, поэтому фазовый переход исходная фаза — низкосимметричная фаза в этих областях будет переходом первого рода. Фазовый переход второго рода, как видно из рис. 5.5, а, в модели η^8 также возможен, и линия фазового перехода второго рода начинается в точке С и описывается уравнением $r=0$ (граница смыкания областей устойчивости исходной и низкосимметричной фаз). Окончательный вид фазовой диаграммы приведен на рис. 5.7, где штрихпунктиром обозначены границы устойчивости фаз (рис. 5.4); сплошная линия — линия фазовых переходов первого рода, штриховая линия — линия фазовых переходов второго рода. На линии ED и ее продолжении влево происходит фазовый переход из исходной фазы, на линии EA — изоструктурный фазовый переход.

Найдем явный вид уравнений для линии фазовых переходов, изображенных на рис. 5.7. Линия AE , отвечающая изоструктурному фазовому переходу, находится из условия равенства минимумов потенциала Φ , изображенного на рис. 5.5, б,

$$\Phi(\eta_1) = \Phi(\eta_3),$$

$$(16.24)$$

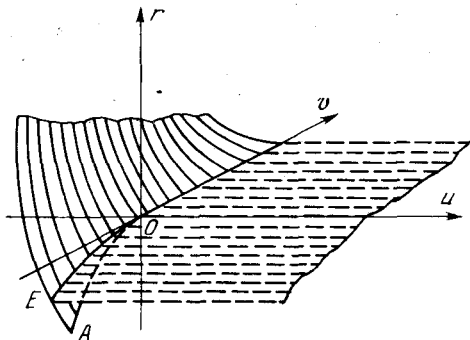
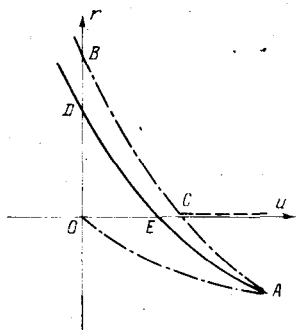


Рис. 5.7. Фазовая диаграмма для модели η^5 при однокомпонентном параметре порядка [7].

Рис. 5.8. Фазовая диаграмма в пространстве параметров (r, u, v) для модели η^5 в случае однокомпонентного параметра порядка.

и определяется уравнением

$$r = (v/2w)u - v^3/8w^2. \quad (16.25)$$

Линия ED (и ее продолжение влево) находится из условия равенства энергии исходной и диссимметричной фаз

$$\Phi(\eta) = 0 \quad (16.26)$$

с учетом уравнения состояния (16.16). Она определяется уравнением

$$r^* = (v/3w)u^* + (4/27w)^{1/2}(-u^*)^{3/2}, \quad (16.27)$$

где $r^* = r - v^3/27w^2$, $u^* = u - v^2/3w$. Точки E и D имеют координаты

$$r_E = 0, \quad u_E = v^2/4w \quad \text{и} \quad r_D = -4v^3/27w^2, \quad u_D = 0.$$

Проведенный выше анализ фазовой диаграммы был проделан для случая $v < 0$. Полная фазовая диаграмма изображена на рис. 5.8. Треугольная поверхность $(AE O)$ в нижней части рис. 5.8 — граница изоструктурных фазовых переходов (рис. 5.7). В области $v > 0$ изоструктурные переходы не реализуются, и фазовая диаграмма в ней имеет такой же вид, как и в модели η^6 .

Таким образом, анализ фазовых диаграмм в трех последовательных моделях, отличающихся добавлением члена более высокой степени по η в потенциале, приводит к следующей последовательности результатов. Модель η^4 описывает только фазовый переход второго рода (рис. 1.4). Модель η^6 позволяет описывать фазовый переход первого рода в низкосимметричную фазу (рис. 5.2). Следующая модель, η^8 , впервые дает возможность описывать изоструктурный фазовый переход (рис. 5.7). Важно отметить, что эти новые явления в картине фазовых переходов, возникающие при добавлении члена следующей степени в Φ , появляются лишь для отрицательных коэффициентов при старшей степени по η в исходной модели. Добавление следующих степеней по η не приводит к качественно новым

типам фазовых переходов, а только увеличивает число изоструктурных переходов [7].

Преимственность решений уравнений состояния. Преимственность решений уравнений состояния при добавлении в термодинамический потенциал новой степени η^n была недавно исследована в общем виде Айзу [8]. Для удобства рассуждений перепишем потенциал (16.1) в других обозначениях

$$\Phi = \sum_k a_k \eta^{2k} \quad (k = 0, \dots, \infty). \quad (16.28)$$

Различные решения уравнения состояния $\partial \Phi / \partial \eta = 0$ обозначим следующим образом:

$$\eta^2 = f_1(a_1, a_2, \dots), \quad \eta^2 = f_2(a_1, a_2, \dots), \dots \quad (16.29)$$

и рассмотрим одно из решений $f_i(a_1, a_2, \dots)$. Вслед за Айзу будем называть функцию $f_i(a_1, a_2, \dots)$ функцией n -s типа, если выполняются два следующих условия:

1. Функция $f_i(a_1, \dots, a_n, a_{n+1}, 0, \dots, 0)$ конечна (отлична от нуля) при конечных значениях коэффициентов $a_1, \dots, a_{n+1}$ и $a_k = 0$, где $k > n + 1$.

2. $\lim_{a_{n+1} \rightarrow 0} a_{n+1} f_i(a_1, \dots, a_n, a_{n+1}, 0, 0, \dots) \neq 0$ при произвольных значениях коэффициентов $a_1, \dots, a_n$.

Будем также считать, что все коэффициенты a_k , кроме коэффициента a_1 , не зависят от температуры, а $a_1 \sim (T - T_c)$.

Для уяснения смысла введенного понятия определим, к какому типу относятся два решения уравнения состояния, которые мы имели в модели η^6 . Эти решения (16.5) и (16.6) в цовых обозначениях имеют вид

$$\eta^2 = f_1(a_1, a_2, a_3) = -a_2/3a_3 + (a_2/3a_3)(1 - 3a_1 a_3/a_2^2)^{1/2}, \quad (16.30)$$

$$\eta^2 = f_2(a_1, a_2, a_3) = -a_2/3a_3 - (a_2/3a_3)(1 - 3a_1 a_3/a_2^2)^{1/2}. \quad (16.31)$$

Рассмотрим сначала решение $f_1(a_1, a_2, a_3)$. Считая, что $a_3 \rightarrow 0$, разложим (16.30) в ряд по a_3 :

$$f_1(a_1, a_2, a_3) = -a_1/2a_2 - (3a_1^2/8a_2^3)a_3 + \dots \quad (16.32)$$

Из этого выражения получаем два соотношения

$$f(a_1, a_2, 0) = -a_1/2a_2, \quad (16.33)$$

$$\lim_{a_2 \rightarrow 0} f(a_1, a_2, 0) = -a_1/2, \quad (16.34)$$

показывающих, что решение (16.30) является решением 1-s типа.

Для того чтобы определить род фазового перехода в состояние, описываемое 1-s функцией $f(a_1, a_2, a_3)$, найдем значение ее при $a_1 = 0$:

$$f_1(0, a_2, a_3) = 0. \quad (16.35)$$

Таким образом, в точке фазового перехода значение параметра порядка равно нулю, поэтому 1-s функция (16.30) описывает фазовый переход второго рода.

Рассмотрим второе решение (16.31). Очевидно,

$$\lim_{a_3 \rightarrow 0} a_3 f_2(a_1, a_2, a_3) = -2a_2/3. \quad (16.36)$$

Учитывая, что функция $f_2(a_1, a_2, a_3)$ при конечных значениях коэффициентов a_1, a_2, a_3 конечна, приходим к выводу, что $f(a_1, a_2, a_3)$ принадлежит 2- s типу. Найдем род фазового перехода, описываемого 2- s функцией $f(a_1, a_2, a_3)$. Так как

$$f_2(0, a_2, a_3) = -2a_2/3a_3 \neq 0, \quad (16.37)$$

приходим к заключению, что второе решение уравнения состояния — (16.31), являющееся 2- s функцией, описывает фазовый переход первого рода.

Эти результаты могут быть обобщены и сформулированы в виде утверждения, что все решения уравнения состояния n - s типа с $n > 1$ описывают фазовые переходы первого рода, а решение 1- s типа описывает фазовый переход второго рода. Таким образом, если имеется явный вид решений уравнения состояния в η^{2n} -модели, легко получить заключение о роде фазового перехода в состояние, описываемое каждым решением. При этом, если фазовому переходу второго рода соответствует лишь решение 1- s типа, то переходам первого рода — решения 2- s , 3- s и т.д. типа. Индекс n может служить классификационным признаком среди различных фазовых переходов первого рода в данной системе [8]. С добавлением новых членов в термодинамическом потенциале мы, естественно, получим новые типы решений уравнения состояния, отвечающие более высоким значениям n . Напротив, обрыв ряда для Φ приводит к потере некоторых решений соответствующего (n - s) типа, описывающих переходы первого рода.

Возвращаясь к исходным обозначениям $a_1 = r, a_2 = u, a_3 = v$ и т.д. термодинамического потенциала (16.1) и сравнивая выражение (16.33) с решением (16.2) в модели η^4 , видим, что решение (16.5) уравнения состояния в модели η^6 происходит из единственного решения (16.2) уравнения состояния предыдущей модели η^4 . Решение же (16.6) — качественно новое, и полностью обязано учету более высокой степени в разложении потенциала по параметру порядка η .

§ 17. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЙ ПАРАМЕТР ПОРЯДКА

Модель η^4 . Особенности фазовых переходов, связанные с двухкомпонентным параметром порядка, изучим на примере систем, характеризующихся потенциалом вида

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^4 + \eta_2^4) + u_2\eta_1^2\eta_2^2. \quad (17.1)$$

Это наиболее простой и в то же время достаточно общий потенциал, который может возникнуть при описании фазового перехода, идущего по двумерному представлению многих пространственных групп, характеризующих исходную фазу.

В отличие от однокомпонентного параметра порядка, в данной ситуации могут возникнуть не одна, а несколько диссимметричных фаз, различающихся по симметрии. Эти фазы отвечают различным решениям уравнений состояния, возникающих в процессе минимизации потенциала. Для потенциала (17.1) этих уравнений будет два:

$$\Phi_{\eta_1} = 2\eta_1[r + 2u_1\eta_1^2 + u_2\eta_2^2] = 0, \quad \Phi_{\eta_2} = 2\eta_2[r + 2u_1\eta_2^2 + u_2\eta_1^2] = 0. \quad (17.2)$$

Как было детально описано в гл. 3, возможным диссимметричным фазам соответствуют различные типы коэффициентов смешивания базисных

функций ответственного НП. Поскольку коэффициенты смешивания и являются параметрами порядка, симметрия фаз определяется типом решения $(\eta_1 \eta_2)$ уравнений минимизации. В нашем примере, кроме исходной фазы, где $\eta_1 = \eta_2 = 0$, возможны три диссимметричные фазы, которые зададим тремя типами решений:

$$1) (\eta \ 0); \quad 2) (\eta \ \eta); \quad 3) (\eta_1 \ \eta_2). \quad (17.3)$$

(Символ $(\eta_1 \ \eta_2)$ означает, что $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$.) Исходную фазу будем обозначать 0. Однако легко видеть, что система уравнений (17.2) не имеет решения типа $(\eta_1 \ \eta_2)$. В самом деле, составляя разность уравнений (17.2) (предварительно сократив уравнения на множители η_1 и η_2), получим соотношение $(2u_1 - u_2)(\eta_1^2 - \eta_2^2) = 0$, которое удовлетворяется, только если $\eta_1 = \eta_2$. Таким образом, при произвольных u_1 и u_2 возможны только решения первого и второго типов, перечисленных в (17.3).

Рассмотрим фазу 1. Уравнения состояния сводятся к одному уравнению

$$r + 2u_1\eta^2 = 0, \quad (17.4)$$

откуда находим $\eta^2 = r/2u_1$, так что параметр порядка оказывается действительным при выполнении одного из условий:

$$r > 0, \quad u_1 < 0 \quad \text{или} \quad r < 0, \quad u_1 > 0. \quad (17.5)$$

Найдем область устойчивости фазы 1, для чего вычислим вторые производные потенциала (17.1):

$$\Phi_{\eta_1 \eta_1} = 2(r + 6u_1\eta_1^2 + u_2\eta_2^2), \quad \Phi_{\eta_1 \eta_2} = \Phi_{\eta_2 \eta_1} = 4u_2\eta_1\eta_2, \quad (17.6)$$

$$\Phi_{\eta_2 \eta_2} = 2(r + 6u_1\eta_2^2 + u_2\eta_1^2).$$

Подставив в (17.6) решение $\eta_1 = \eta$, $\eta_2 = 0$, запишем условие устойчивости (см. (15.3)):

$$2(r + 6u_1\eta^2) \geq 0, \quad \begin{vmatrix} 2(r + 6u_1\eta^2) & 0 \\ 0 & 2(r + u_2\eta^2) \end{vmatrix} \geq 0, \quad (17.7)$$

из которого следуют два неравенства

$$r + 6u_1\eta^2 \geq 0, \quad r + u_2\eta^2 \geq 0.$$

Если подставить сюда выражение для η^2 , определив его из уравнения состояния (17.4), то эти неравенства можно свести к двум следующим:

$$r \leq 0, \quad r[(2u_1 + u_2)/2u_1] \geq 0. \quad (17.8)$$

Совокупность условий устойчивости (17.8) и действительности (17.5) дает окончательный ответ: фаза 1 имеет область устойчивости действительных решений, задаваемую неравенствами (рис. 5.9)

$$r \leq 0, \quad u_1 \geq 0, \quad 2u_1 - u_2 \leq 0. \quad (17.9)$$

Рассмотрим фазу 2, характеризующуюся типом решения $(\eta \ \eta)$. Уравнения состояния (17.2) и в этом случае сводятся к одному уравнению

$$r + (2u_1 + u_2)\eta^2 = 0. \quad (17.10)$$

Условие устойчивости

$$8u_1\eta^2 \geq 0, \quad \begin{vmatrix} 8u_1\eta^2 & 4u_2\eta^2 \\ 4u_2\eta^2 & 8u_1\eta^2 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (17.11)$$

сводится к двум неравенствам

$$u_1 > 0, \quad (2u_1 - u_2)(2u_1 + u_2) \geq 0. \quad (17.12)$$

Условие действительности решения уравнения состояния (17.10) имеет вид

$$r > 0, \quad 2u_1 + u_2 < 0 \quad \text{или} \quad r < 0, \quad 2u_1 + u_2 > 0. \quad (17.13)$$

Окончательно, область устойчивости действительных решений для фазы 2 ограничивается неравенствами (рис. 5.9)

$$r < 0, \quad u_1 > 0, \quad -2u_1 \leq u_2 \leq 2u_1. \quad (17.14)$$

Завершая построение фазовой диаграммы, посмотрим, какие дополнительные ограничения на области устойчивости фаз может наложить требование положительной определенности потенциала (17.1). В соответствии с рекомендациями § 15 положительная определенность потенциала (17.1) определяется положительной определенностью четверной формы Φ_4 :

$$\Phi_4 = u_1 R^4 (\eta_1'^4 + \eta_2'^4) + u_2 R^4 (\eta_1'^2 \eta_2'^2).$$

Требование положительной определенности Φ_4 в свою очередь сводится к исследованию знака Φ_4 в точках минимума на круге единичного радиуса $\eta_1'^2 + \eta_2'^2 = 1$ (§ 15). Эти минимумы находим из условия $\partial \Phi_4 / \partial \eta_i = 0$, где $\Phi_4(\mu) = \Phi_4 + \mu(\eta_1'^2 + \eta_2'^2 - 1)$. Уравнения имеют три решения: $(\eta_{10}' 0)$, $(0 \eta_{20}')$, $(\eta_{10}' \pm \eta_{20}')$. Подставляем каждое из решений в Φ_4 . В случае решений типа $(\eta_{10}' 0)$ или $(0 \eta_{20}')$ $\mu = -2u_1 R^2$, $\eta_{20}'^2 = 1$, $\Phi_4(\eta_{10}') = R^4 u_1$. Из условия $\Phi_4(\mu) > 0$ находим, что коэффициент u_1 должен быть положительным, $u_1 > 0$. Решение $(\eta_{10}', \pm \eta_{20}')$ дает $\Phi_4(\eta_{10}', \pm \eta_{20}') = R^4 (2u_1 + u_2)/4$, откуда находим второе неравенство: $2u_1 + u_2 > 0$. Таким образом, совокупность неравенств $u_1 > 0$, $2u_1 + u_2 > 0$ определяет область положительной определенности потенциала (17.1). Эта область выделена на рис. 5.9 двойным штрихпунктиром. Таким образом, в данном примере область положитель-

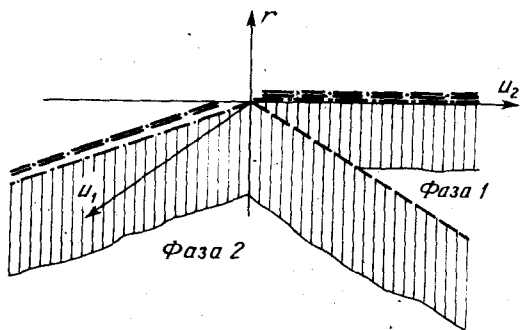
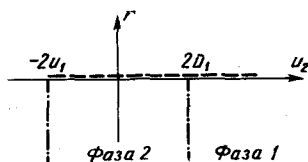


Рис. 5.9. Фазовая диаграмма для модели η^4 с двухкомпонентным параметром порядка. Штриховая линия — фазовый переход второго рода, штрихпунктир — линии локальной устойчивости фаз, двойной штрихпунктир — линии положительной определенности потенциала Φ .

Р и с. 5.10. Области устойчивости фаз на плоскости (r, u_2) в модели η^4 ; штриховая линия — фазовый переход второго рода, штрихпунктир — граница устойчивости фаз.



ной определенности Φ не изменяет области существования фаз, полученные из условий локальной устойчивости. На плоскости (r, u_2) области устойчивости обеих диссимметричных фаз показаны на рис. 5.10.

Модель η^4 , как видно из полученных результатов, не описывает переход между фазами 1 и 2. Действительно, фазы 1 и 2 имеют общую плоскость $2u_1 - u_2 = 0$, на которой нарушаются их условия устойчивости. Можно ожидать, что линия фазового перехода $1 \leftrightarrow 2$ лежит в этой плоскости. Эта линия должна находиться из условия равенства потенциалов двух фаз $\Phi(\eta_1 = \eta, \eta_2 = 0) = \Phi(\eta_1 = \eta, \eta_2 = \eta)$, которое после подстановки решений уравнений состояния (17.4) и (17.10) принимает вид

$$(r/4u_1) [(2u_1 - u_2)/(2u_1 + u_2)] = 0.$$

Это равенство не дает нам выражения для линии переходов, т.е. связь температурно зависящего коэффициента r с другими параметрами u_1, u_2 . Решить вопрос о возможности фазового перехода между фазами 1 и 2 можно, только выходя за рамки модели η^4 , т.е. добавляя в потенциал члены более высокого порядка.

Модель η^6 . Учет теперь в потенциале (17.1) члены шестого порядка, которые запишем в виде $(\eta_1^2 + \eta_2^2)^3$ и $(\eta_1^2 + \eta_2^2) \eta_1^2 \eta_2^2$. Такой вид отвечает предположению, что ЦРБИ для потенциала содержит лишь два инварианта: $\eta_1^2 + \eta_2^2$ и $\eta_1^2 \eta_2^2$. Заметим также, что член четвертого порядка в (17.1) $\eta_1^4 + \eta_2^4$ может быть выражен через эти же два инварианта. Можно существенно упростить промежуточные выкладки и придать более симметричный вид фазовой диаграмме, если переписать получающееся таким образом выражение для Φ в эквивалентной форме:

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_2[(\eta_1^2 - \eta_2^2)^2 - 4\eta_1^2 \eta_2^2] + v_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^3 + v_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)[(\eta_1^2 - \eta_2^2)^2 - 4\eta_1^2 \eta_2^2]. \quad (17.15)$$

Для анализа подобных выражений, являющихся симметричными относительно замены $\eta_1 \leftrightarrow \eta_2$, удобно ввести тригонометрические переменные

$$\eta_1 = \eta \cos \varphi, \eta_2 = \eta \sin \varphi, \quad (17.16)$$

через которые Φ выражается следующим образом:

$$\Phi = r\eta^2 + u_1\eta^4 + u_2\eta^4 \cos 4\varphi + v_1\eta^6 + v_2\eta^6 \cos 4\varphi. \quad (17.17)$$

Требование положительной определенности потенциала (17.15), (17.17) приводит к ограничениям на значения коэффициентов v_1 и v_2 : $v_1 > 0$, $-v_1 < v_2 < v_1$.

Построение фазовой диаграммы начнем с анализа уравнений состояния

$$\Phi_\eta = 2\eta[r + 2(u_1 + u_2 \cos 4\varphi)\eta^2 + 3(v_1 + v_2 \cos 4\varphi)\eta^4] = 0, \quad (17.18)$$

$$\Phi_\varphi = 4\eta^4 \sin 4\varphi(u_2 + v_2\eta^2) = 0. \quad (17.19)$$

Из второго уравнения состояния (17.19) следует, что либо $\sin 4\varphi = 0$, либо $u_2 + v_2 \eta^2 = 0$. Случаю $\sin 4\varphi = 0$ отвечают две фазы

$$\cos 4\varphi = +1, \eta \neq 0 \text{ (фаза } 1^+); \cos 4\varphi = -1, \eta \neq 0 \text{ (фаза } 1^-), \quad (17.20)$$

а случаю $u_2 + v_2 \eta^2 = 0$ отвечает одна фаза:

$$\sin 4\varphi \neq 0, \eta \neq 0 \text{ (фаза } 2). \quad (17.21)$$

Исследуем сначала фазу 2. Как видно из уравнений (17.18), (17.19), добавление инвариантов шестой степени в термодинамический потенциал впервые позволяет получить низкосимметричное решение общего типа. Действительно, уравнения (17.18), (17.19) имеют решения

$$\eta^2 = -u_2/v_2, \cos 4\varphi = -rv_2/u_1^2 + 2u_1/u_2 - 3v_1/v_2, \quad (17.22)$$

соответствующие фазе 2. Условие устойчивости

$$\begin{vmatrix} \Phi_{\eta\eta} & \Phi_{\eta\varphi} \\ \Phi_{\varphi\eta} & \Phi_{\varphi\varphi} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (17.23)$$

сводится к неравенству $\eta^6 \sin^2 4\varphi < 0$, которое не выполняется при действительных η . Таким образом, фаза 2 в модели η^6 не имеет области устойчивости. Впервые на фазовой диаграмме фаза 2 появится только в следующей модели η^8 .

Рассмотрим теперь фазы 1^+ и 1^- . Уравнения состояния сводятся к одному

$$r + 2\tilde{u}\eta^2 + 3\tilde{v}\eta^4 = 0, \quad (17.24)$$

где $\tilde{u} = u_1 \pm u_2$, $\tilde{v} = v_1 \pm v_2$; знаки $\pm$ отвечают фазам 1^+ , 1^- соответственно. Условие устойчивости (17.22) для каждой из фаз состоит из двух неравенств:

$$\tilde{u} + 3\tilde{v}\eta^2 > 0, u_2 + v_2\eta^2 \leq 0. \quad (17.25)$$

Уравнение состояния (17.24) с точностью до замены переменных совпадает с уравнением (16.4) для однокомпонентного параметра порядка, поэтому мы можем воспользоваться результатами анализа фазовой диаграммы для однокомпонентного параметра порядка. Фазовую диаграмму будем рисовать в переменных r и u_2 . Коэффициент u_2 стоит при анизотропном инварианте четвертой степени и следует ожидать, что его знак и величина могут существенно влиять на протекающие в системе фазовые переходы. На рис. 5.11 штрихпунктиром нанесены линии устойчивости фаз 1^+ и 1^- , полученные из первого условия устойчивости (для случая $u_1 > 0$).

Область устойчивости фазы 1^+ определяется неравенствами

$$u_1 + u_2 < 0, r < (u_1 + u_2)^2/3(v_1 + v_2); u_1 + u_2 > 0, r < 0. \quad (17.26)$$

Для фазы 1^-

$$u_1 - u_2 > 0, r < 0; u_1 - u_2 < 0, r < (u_1 - u_2)^2/3(v_1 - v_2). \quad (17.27)$$

Найдем границу устойчивости, отвечающую второму условию (17.25), потребовав равенства левой части нулю. Выражая из полученного равенства значение η^2 и подставляя его в уравнение состояния (17.24), получим

линию устойчивости:

$$r^{\pm} = -(3v_1 \pm v_2) u_2^2/v_2^2 + 2u_1 u_2/v_2. \quad (17.28)$$

Эти линии изображены на рис. 5.11 двойным штрихпунктиром для случая $v_2 < 0$. Как видно из рис. 5.11, фазы 1^+ и 1^- имеют область перекрытия, по которой должна проходить линия фазовых переходов $1^+ \leftrightarrow 1^-$ первого рода. Окончательный вид фазовой диаграммы представлен на рис. 5.12. Как легко убедиться, выражения для линий фазовых переходов первого рода $0 \leftrightarrow 1^+$ и $0 \leftrightarrow 1^-$ с точностью до замены переменных совпадают со случаем однокомпонентного параметра порядка:

$$r = (u_1 \pm u_2)/3(v_1 \pm v_2). \quad (17.29)$$

Линия фазовых переходов первого рода $1^+ \leftrightarrow 1^-$ может быть найдена из условия $\Phi(\eta_+) = \Phi(\eta_-)$, которое легко приводится к виду

$$2r(\eta_+^2 - \eta_-^2) + u_1(\eta_+^4 - \eta_-^4) + u_2(\eta_+^4 + \eta_-^4) = 0. \quad (17.30)$$

Подставляя сюда решения уравнений состояния (17.24), можно в принципе найти уравнение для линии фазовых переходов. Однако так как соответствующее выражение имеет очень громоздкий вид, приводить его не имеет смысла. Скачок параметра порядка на линии фазовых переходов (17.30) в виде выражения для $(\eta_+^2 - \eta_-^2)$ также можно получить из (17.30), подставив туда $(\eta_+^4 \pm \eta_-^4)$, найденные из явного вида решений уравнений (17.24). В более сложных случаях, когда не удастся выписать решения уравнений состояния в явном виде, процедура нахождения линий фазовых переходов сводится к последовательному вычислению нескольких результатов.

Из проведенного выше анализа видно, что как в случае однокомпонентного, так и в случае двухкомпонентного параметра порядка учет инвариантов шестой степени приводит к одинаковой трансформации фазовой диаграммы: появляются линии фазовых переходов первого рода между исходной и низкосимметричной фазами. Как показано в работе [7], добавление инвариантов восьмой степени к потенциалу (17.15), так же как и в одномер-

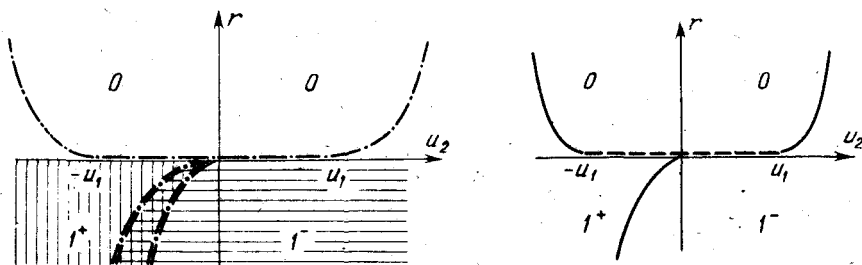


Рис. 5.11. Области устойчивости фаз на плоскости (r, u_2) для модели η^6 ; штрихпунктир — граница устойчивости диссимметричных фаз.

Рис. 5.12. Фазовая диаграмма на плоскости (r, u_2) для модели η^6 .

ном случае, приведет к появлению на фазовой диаграмме линии изоструктурных фазовых переходов.

Специфика многокомпонентности проявляется в том, что число низкосимметричных фаз возрастает. Правда, в сильно обрезанных моделях η^4 и η^6 не удастся описать все из возможных низкосимметричных фаз. Как показывает теоретико-групповой анализ (§ 8), появляющиеся в таких моделях решения уравнений состояний соответствуют наиболее симметричным фазам из возможных диссимметричных фаз. По мере учета инвариантов более высоких степеней появляется возможность описания диссимметричных фаз более низкой симметрии.

Характерной особенностью задач с многокомпонентными параметрами порядка является резкое возрастание числа параметров потенциала с учетом инвариантов высоких степеней. Для того чтобы получить области устойчивости появляющихся при этом низкосимметричных решений, приходится накладывать определенные соотношения между большим числом феноменологических параметров. В этом смысле можно говорить о более вероятных и менее вероятных диссимметричных фазах. Действительно, решения высокой симметрии, которые появляются в модели η^4 или η^6 , зависят от меньшего числа параметров, и условия на эти параметры, накладываемые требованиями действительности и устойчивости, не так жестки, как для решений низкой симметрии, возникающие в моделях η^8 , η^{10} и т.д. Поэтому, очевидно, реализация таких фаз высокой симметрии в реальных кристаллах должна встречаться значительно чаще, чем реализация фаз низкой симметрии.

Кубические инварианты в модели η^4 . Построим теперь фазовую диаграмму для термодинамического потенциала с двухкомпонентным параметром порядка и кубическим инвариантом. Рассмотрение проведем на примере потенциала

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + v(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2) + u(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2, \quad (17.31)$$

описывающего структурный переход в соединениях типа А-15 (§ 13). Выпишем уравнения состояния:

$$\Phi_{\eta_1} = 2r\eta_1 + v(3\eta_1^2 - 3\eta_2^2) + 4u\eta_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) = 0, \quad (17.32)$$

$$\Phi_{\eta_2} = 2\eta_2[r - 3v\eta_1 + 2u(\eta_1^2 + \eta_2^2)] = 0,$$

и, опираясь на них, найдем типы решений, описывающие разные по симметрии низкосимметричные фазы. Еще раз отметим, что поиск всех возможных типов решений может вестись теоретико-групповыми методами, изложенными в § 8. Для потенциала (17.31), не обладающего симметрией относительно компонент параметра порядка η_1 и η_2 , можно предполагать наличие, кроме нулевого, всего пяти типов различных решений: $(0, 0)$ — фаза 0, $(\pm \eta, 0)$ — фаза 1 $^\pm$, $(0, \eta)$ — фаза 2, (η, η) — фаза 3, $(\eta, -\eta)$ — фаза 4, (η_1, η_2) — фаза 5. Проверим, удовлетворяют ли эти типы решений уравнениям состояния. Фаза 0 является тривиальным решением уравнения состояния. Решение $(\pm \eta, 0)$ приводит к квадратичному уравнению для η :

$$2r \pm 3v\eta + 4u\eta^2 = 0. \quad (17.33)$$

Следующее решение $(0, \eta)$, подставленное в (17.32), дает два уравнения

$$-3v\eta^2 = 0, \quad 2r\eta + 4u\eta^3 = 0,$$

которые совместны только в точке $v = 0$.

Следующий тип решения (η, η) преобразует уравнения состояния к виду

$$r + 4u\eta^2 = 0, \quad r - 3v\eta + 2u\eta^2 = 0, \quad (17.34)$$

откуда следует, что фаза 3 (а также и фаза 4) существует только на линии, которая в параметрическом виде записана уравнениями (17.34).

В случае решения общего типа (η_1, η_2) находим, что должно выполняться равенство $3v(3\eta_1^2 - \eta_2^2) = 0$, откуда следует, что $3\eta_1^2 = \eta_2^2$. Величина η_1^2 находится из уравнения

$$r - 3v\eta_1 + 8u\eta_1^2 = 0. \quad (17.35)$$

Легко видно, что уравнение (17.35) заменой $\eta_1 = -\eta/2$ сводится к уравнению (17.33), описывающему фазу $(\eta, 0)$. Решения $(\eta, 0)$, $(\sqrt{3}\eta, \eta)$, $(-\sqrt{3}\eta, \eta)$ приводят с точностью до замены переменных к одному уравнению состояния для параметра η . Низкосимметричные фазы, отвечающие этим решениям, имеют одинаковую симметрию и отличаются друг от друга (как показано в § 8) только способом вложения в исходную фазу. Такая ситуация является общей для многокомпонентных параметров порядка и является основанием для введения термина *тип решения* $(\eta, 0)$. Угловые скобки означают, что существует несколько эквивалентных решений, а содержимое скобок совпадает с одним из этих решений. Таким образом, в модели η^4 уравнения состояния описывают только фазу $1^\pm$, поэтому ниже будем рассматривать лишь одно решение $(\pm \eta, 0)$. Запишем решение уравнения состояния (17.33) для фазы $1^\pm$:

$$\eta_{1,2} = -3v/8u \pm [(3v/8u)^2 - r/2u]^{1/2}. \quad (17.36)$$

Из условия положительности подкоренного выражения находим область действительности решения:

$$r \leq 9v^2/32u^2. \quad (17.37)$$

Область устойчивости решения (17.36) находим стандартным методом. Она определяется двумя неравенствами

$$v\eta \leq 0, \quad 4r + 3v\eta \leq 0. \quad (17.38)$$

Коэффициент u будем считать положительным ($u > 0$), ибо в противном случае потенциал (17.31) при больших значениях η станет отрицательным. Первое неравенство в (17.38) приводит к тому, что при $v < 0$ реализуются положительные решения, т.е. фаза 1^+ , а при $v > 0$ — отрицательные решения уравнения состояния (17.33), т.е. фаза 1^- . Второе неравенство в (17.38) совпадает с условием действительности (17.37). Области устойчивости фаз $1^\pm$ на плоскости (r, v) изображены на рис. 5.13. Исходная фаза 0 устойчива в верхней полуплоскости, область устойчивости фаз $1^\pm$ располагается под параболой, нарисованной штрихпунктирной линией. Вследствие того, что области устойчивости фаз 0 и $1^\pm$ перекрываются, фазовый переход между ними должен быть первого рода.

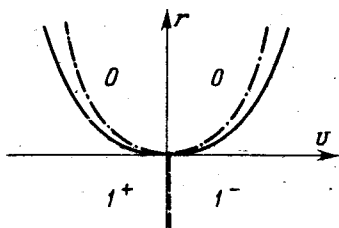


Рис. 5.13. Фазовая диаграмма на плоскости (r, v) для модели η^4 с кубическим членом. Сплошная линия – фазовый переход первого рода, штриховая линия – фазовый переход второго рода, штрихпунктир – граница устойчивости фаз.

Линии фазовых переходов $0 \leftrightarrow 1^\pm$ находятся из равенства термодинамических потенциалов фаз $\Phi(\eta) = 0$. Это приводит к уравнению

$$r \pm v\eta + u\eta^2 = 0, \quad (17.39)$$

которое должно решаться совместно с уравнением состояния (17.33). Таким образом, получаем связь между r и v :

$$r = v^2/4u, \quad (17.40)$$

изображенную на рис. 5.13 сплошной линией. Скачок параметра порядка на этой линии

$$\eta = \pm v/2u. \quad (17.41)$$

Подведем некоторые итоги исследования фазовых переходов в модели η^4 . Из проведенного анализа следует, что наличие кубического инварианта уже в модели η^4 приводит к фазовому переходу первого рода. Следствием обрыва ряда для потенциала на инвариантах четвертой степени явилось, как было показано выше, отсутствие целого ряда устойчивых решений, описывающих низкосимметричные фазы. В случае отсутствия кубических инвариантов (потенциал (17.1)) фазовые переходы из исходной в диссимметричные фазы являются переходами второго рода. Для выяснения характера фазового перехода между двумя диссимметричными фазами необходимо добавить в потенциал члены более высокого порядка.

Кубические инварианты в модели η^6 . Не останавливаясь подробно на промежуточных расчетах, проследим, к чему приводит добавление инвариантов пятой и шестой степени к потенциалу (17.31). Рассмотрим потенциал

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + v(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2) + u(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + w(\eta_1^2 + \eta_2^2)(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2) + z_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^3 + z_2(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2)^2. \quad (17.42)$$

Анализ фазовой диаграммы начнем с фаз $1^\pm$. Параметр порядка в этой фазе удовлетворяет уравнению состояния

$$2r \pm 3v\eta + 4u\eta^2 \pm 5w\eta^3 + 6(z_1 + z_2)\eta^4 = 0. \quad (17.43)$$

Найдем неравенства, определяющие область устойчивости этой фазы. Матрица D , составленная из вторых производных от потенциала Φ по переменным η_1 и η_2 , после подстановки решения $\eta_1 = \pm\eta$, $\eta_2 = 0$ принимает диагональный вид. Условия устойчивости сводятся к двум неравенствам

$$\begin{aligned} &+ 3v + 8u\eta \pm 15w\eta^2 + 24(z_1 + z_2)\eta^3 \geq 0, \\ &\pm v \pm w\eta^2 + 2z_2\eta^3 \leq 0. \end{aligned} \quad (17.44)$$

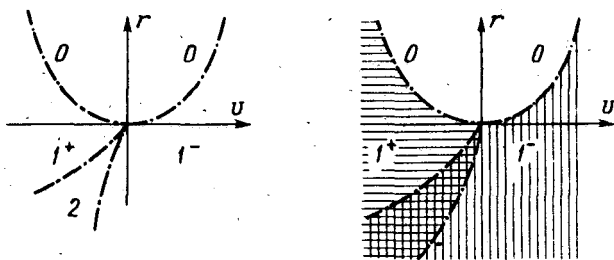


Рис. 5.14. Фазовые диаграммы на плоскости (r, v) для модели η^6 с кубическим членом.

Основная сложность анализа уравнений состояния (17.43) и условий устойчивости (17.44) состоит в том, что мы не можем выписать в явном виде решение уравнения четвертой степени, поэтому в соответствии с рекомендациями § 15 поступим следующим образом.

Найдем линии устойчивости фаз $1^\pm$. Для этого оставим в (17.44) только знак равенства. Тогда после простых преобразований уравнение состояния и первое условие устойчивости приводятся к виду

$$\begin{aligned} r - 2u\eta^2 \mp 5w\eta^3 - 9(z_1 + z_2)\eta^4 &= 0, \\ \pm 3v + 8u\eta \pm 15w\eta^2 + 24(z_1 + z_2)\eta^3 &= 0. \end{aligned} \quad (17.45)$$

Явное выражение для линии устойчивости может быть найдено из требования равенства нулю результата системы (17.45). Предположив малость параметра v , можно, однако, не раскрывать полностью весь результат, а воспользоваться теорией возмущений [3]. В результате получаем связь между параметрами $r, v, u, w, \dots$ в виде разложения по степеням

$$r = 9v^2/32u + [5w/2(8u)^3] (3v)^2, \quad (17.46)$$

которая и определяет границу устойчивости фаз $1^\pm$.

Второе неравенство (17.44) дает систему уравнений

$$r + 2u\eta^2 \pm w\eta^3 + 3z_1\eta^4 = 0, \quad \pm v \pm w\eta^2 + 2z_2\eta^3 = 0, \quad (17.47)$$

описывающих вторую границу устойчивости фаз $1^\pm$. Аналогичным образом запишем ее в виде разложения по степеням v :

$$r = 2uv/w \pm \Delta(-v)^{3/2}/w^{5/2}, \quad (17.48)$$

где $\Delta = 4uz_2 - w^2$. Линии (17.46) и (17.48) изображены на рис. 5.14 штрихпунктиром. Из (17.48) видно, что при $\Delta > 0$ области существования фаз 1^+ и 1^- не перекрываются, а при $\Delta < 0$ появляется область сосуществования фаз 1^+ и 1^- .

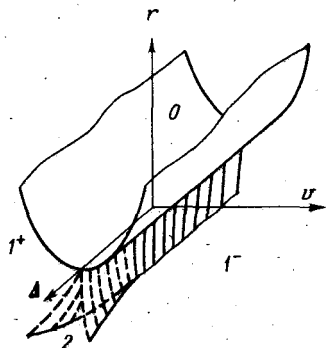


Рис. 5.15. Фазовая диаграмма в пространстве переменных (r, v, Δ) для модели η^6 с кубическим членом.

Как было показано в работе [3], область существования фазы 2 (тип решения (η_1, η_2)) ограничивается линиями (17.48), поэтому фазовые переходы $1^+ \leftrightarrow 2$ и $1^- \leftrightarrow 2$ при $\Delta > 0$ будут фазовыми переходами второго рода. При $\Delta < 0$ фаза 2 не имеет области устойчивости. Фазовые переходы $0 \leftrightarrow 1^+$ и $0 \leftrightarrow 1^-$, как и в модели η^4 , будут фазовыми переходами первого рода. Линии фазовых переходов первого рода также могут быть найдены при помощи теории возмущений. Окончательно фазовая диаграмма представлена на рис. 5.15.

§ 18. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ ПАРАМЕТР ПОРЯДКА

Фазы и условия устойчивости. Анализ фазовых диаграмм с многокомпонентными параметрами порядка завершим разбором фазового перехода, описывающегося потенциалом

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + u_1(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + u_2(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2). \quad (18.1)$$

Этот потенциал можно рассматривать как непосредственное обобщение потенциала (17.1), рассмотренного в предыдущем параграфе, на случай трехкомпонентного параметра порядка. Универсальность потенциала этого вида была ясна из § 14.

Как и в предыдущем примере с двухкомпонентным параметром порядка, анализ уравнений состояния

$$\begin{aligned} \Phi_{\eta_1} &= 2\eta_1[r + 2u_1\eta_1^2 + u_2(\eta_2^2 + \eta_3^2)] = 0, \\ \Phi_{\eta_2} &= 2\eta_2[r + 2u_1\eta_2^2 + u_2(\eta_1^2 + \eta_3^2)] = 0, \\ \Phi_{\eta_3} &= 2\eta_3[r + 2u_1\eta_3^2 + u_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)] = 0 \end{aligned} \quad (18.2)$$

начнем с перечисления всех возможных типов различных решений. Очевидно, что для данного потенциала возможны следующие решения, различающиеся относительной величиной компонент η_1, η_2, η_3 :

$$\begin{aligned} 0) (000); \quad 1) (\eta\eta\eta); \quad 2) (\eta 00); \quad 3) (\eta\eta 0); \\ 4) (\eta_1\eta_2 0); \quad 5) (\eta_1\eta_1\eta_3); \quad 6) (\eta_1\eta_2\eta_3). \end{aligned} \quad (18.3)$$

Рассмотрим сначала наиболее низкосимметричную фазу — фазу 6. Уравнения состояния (18.2) для нее (предполагая, что все $\eta_i \neq 0$) можно переписать в форме

$$\begin{aligned} (2u_1 - u_2)(\eta_1^2 - \eta_2^2) &= 0, \quad (2u_1 - u_2)(\eta_1^2 - \eta_3^2) = 0, \\ (2u_1 - u_2)(\eta_2^2 - \eta_3^2) &= 0, \end{aligned} \quad (18.4)$$

откуда видно, что решение общего типа $(\eta_1\eta_2\eta_3)$ в модели η^4 существует только в изолированной точке $2u_1 = u_2$, а во всей остальной области параметров r, u_1, u_2 система уравнений (18.4) имеет решение $(\eta\eta\eta)$, соответствующее фазе 1. Аналогично показывается, что в модели η^4 фаза 5 совпадает с фазой 1, фаза 4 — с фазой 3.

Исследуем условия устойчивости фаз 1, 2 и 3. Анализ устойчивости сводится к определению тех значений параметров r, u_1 и u_2 , для которых данный тип решения уравнений состояний отвечает локальному минимуму потенциала (18.1). Для этого, как было отмечено в § 15, мы должны потребовать положительной определенности всех главных миноров матри-

цы D , построенной из вторых производных $\partial^2 \Phi / \partial \eta_\lambda \partial \eta_\mu$. В рассматриваемой модели (18.1) эта матрица имеет вид

$$D = \begin{vmatrix} r + 6u_1 \eta_1^2 + u_2 (\eta_2^2 + \eta_3^2) & 2u_2 \eta_1 \eta_2 & 2u_2 \eta_1 \eta_3 \\ 2u_2 \eta_1 \eta_2 & r + 6u_1 \eta_2^2 + u_2 (\eta_1^2 + \eta_3^2) & 2u_2 \eta_2 \eta_3 \\ 2u_2 \eta_1 \eta_3 & 2u_2 \eta_2 \eta_3 & r + 6u_1 \eta_3^2 + u_2 (\eta_1^2 + \eta_2^2) \end{vmatrix}. \quad (18.5)$$

Сначала рассмотрим фазу 3. Подставим в (18.5) $\eta_1 = \eta_2 = \eta$, $\eta_3 = 0$ и используем уравнение состояния (18.2) для фазы 3

$$r + (2u_1 + u_2) \eta^2 = 0. \quad (18.6)$$

Первое условие устойчивости вытекает из требования положительной определенности первого главного минора матрицы (18.5), что с учетом (18.6) дает $4u_1 \eta^2 > 0$, или

$$u_1 \geq 0. \quad (18.7)$$

Требование положительной определенности второго главного минора дает нам второе условие устойчивости фазы 3:

$$4\eta^4 (2u_1 - u_2) (2u_1 + u_2) \geq 0, \quad (18.8)$$

которое распадается на две системы неравенств

$$2u_1 - u_2 \geq 0, \quad 2u_1 + u_2 \geq 0; \quad 2u_1 - u_2 \leq 0, \quad 2u_1 + u_2 \leq 0; \quad (18.9)$$

при этом вторая система неравенств с учетом $u_1 > 0$ оказывается несовместной.

Наконец, третье условие устойчивости сводится к требованию положительной определенности определителя матрицы D , что приводит к неравенству

$$r + 2u_2 \eta^2 \geq 0. \quad (18.10)$$

Подставив в (18.10) решение уравнения состояния (18.6), получим

$$r(2u_1 - u_2)/(2u_1 + u_2) \geq 0. \quad (18.11)$$

Из этого неравенства с учетом первого (18.7) и второго (18.9) условий устойчивости вытекает, что $r \geq 0$. Однако это требование противоречит требованию действительности решения уравнения состояния (18.6). Таким образом, фаза 3 не имеет области устойчивости в модели η^4 .

Рассмотрим теперь фазу 1. Подставив вид решения $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta$, отвечающий фазе 1 в (18.2), получаем уравнение состояния для параметра η : $r + 2(u_1 + u_2) \eta^2 = 0$, из которого находим

$$\eta^2 = -r/2(u_1 + u_2). \quad (18.12)$$

Первое условие устойчивости дает $u_1 > 0$. Второе условие приводит, с учетом $u_1 > 0$, к неравенствам

$$2u_1 + u_2 > 0, \quad 2u_1 - u_2 > 0, \quad (18.13)$$

тогда как третье условие устойчивости дает

$$(2u_1 - u_2)^2 (u_1 + u_2) \geq 0 \quad \text{или} \quad (u_1 - u_2) \geq 0. \quad (18.14)$$

Из условий действительности решения (18.12) следует $r < 0$. Таким образом, область устойчивости фазы 1 определяется неравенствами

$$r < 0, \quad u_1 + u_2 \geq 0, \quad 2u_1 - u_2 \geq 0. \quad (18.15)$$

Перейдем теперь к фазе 2. Уравнение состояния для фазы 2 имеет вид $r + 2u_1\eta^2 = 0$, и значение параметра порядка в ней

$$\eta^2 = -r/2u_1. \quad (18.16)$$

Первое условие устойчивости дает $u_1 \geq 0$. Второе условие сводится к неравенству

$$r(2u_1 - u_2)/u_1 \geq 0, \quad (18.17)$$

которое с учетом действительности выражения (18.16) для η^2 дает два неравенства. Окончательно

$$r < 0, \quad 2u_1 - u_2 \leq 0, \quad u_1 > 0. \quad (18.18)$$

Третье условие устойчивости (положительная определенность определителя) выполняется автоматически при выполнении неравенств (18.18). Таким образом, область устойчивости фазы 2 определяется неравенствами (18.18).

Фазовая диаграмма в модели η^4 . Области устойчивости фаз 1 и 2, ограниченные соответственно неравенствами (18.15) и (18.18), представлены на рис. 5.16. Диссимметричные фазы 1 и 2 граничат по плоскости $u_1 = u_2/2$. Так же как в случае двухкомпонентного параметра порядка, в модели η^4 невозможно решить вопрос о фазовом переходе между ними. Действительно, равенство потенциалов $\Phi(\eta 0 0) = \Phi(\eta \eta \eta)$ приводит к выражению

$$(r^2/u_1) [(2u_1 - u_2)/(u_1 + u_2)] = 0, \quad (18.19)$$

которое не дает связи между всеми тремя коэффициентами r , u_1 и u_2 . Из условия равенства нулю потенциалов фаз 1 и 2 находим, что фазовые переходы $0 \leftrightarrow 1$ и $0 \leftrightarrow 2$ являются фазовыми переходами второго рода, а линии этих переходов лежат в плоскости $r = 0$. Полная фазовая диаграмма в модели η^4 представлена на рис. 5.16.

Учет инвариантов шестой степени, которые имеют вид

$$(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2), \quad \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2, \quad [\eta_1^4(\eta_2^2 + \eta_3^2) + \eta_2^4(\eta_1^2 + \eta_3^2) + \eta_3^4(\eta_1^2 + \eta_2^2)],$$

так же как и в случае двухкомпонентного параметра порядка, приводит к появлению на фазовой диаграмме линий фазовых переходов первого рода $0 \leftrightarrow 1$ и $0 \leftrightarrow 2$. При определенных значениях коэффициентов термодинамического потенциала между фазами 1 и 2 вклинивается фаза 3 (в модели

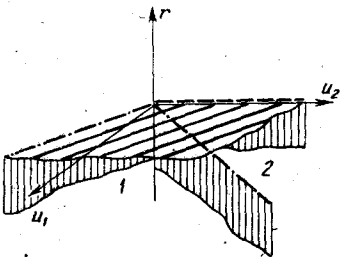


Рис. 5.16. Области устойчивости фаз 1 и 2 для потенциала (18.1) с трехкомпонентным параметром порядка.

η^4 соответствующее решение существует на плоскости $u_1 = u_2/2$, но оно неустойчиво). Подробный анализ потенциала с трехкомпонентным параметром порядка, в котором учтены инварианты шестой степени, содержится в работе [9]. Там приведены области устойчивости фаз 1, 2 и 3, а также значения параметров порядка для каждой из фаз.

§ 19. РОЛЬ ЦРБИ В ПОСТРОЕНИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Использование понятия ЦРБИ позволяет по-новому взглянуть на методы построения фазовых диаграмм. Перечислим основные преимущества, которые может дать метод ЦРБИ в этой проблеме. Во-первых, нахождение ЦРБИ позволяет сразу выписывать разложение термодинамического потенциала до любой нужной нам степени. Во-вторых, знание ЦРБИ позволяет выделить среди слагаемых данной степени в потенциале Φ те члены, учет которых должен приводить к качественным изменениям на фазовой диаграмме. В-третьих, существенную роль может сыграть использование ЦРБИ при исследовании диссимметричных фаз с низкой симметрией. Как было показано в предыдущих параграфах, такие фазы появляются на фазовых диаграммах только при учете в потенциале инвариантов достаточно высоких степеней. Технические трудности, возникающие при этом, естественно приводят к желанию узнать, какой наименьшей степенью можно ограничиться, не потеряв нужной нам фазы.

Двухкомпонентный параметр порядка. Рассмотрим в качестве примера применения ЦРБИ потенциал, исследованный нами в § 17. Этот потенциал, как было показано в § 13, отвечает группе $I = C_{3v}$, и ЦРБИ для нее составляют два инварианта

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2. \quad (19.1)$$

Полное полиномиальное разложение для потенциала можно представить в виде

$$\Phi = rI_1 + vI_2 + uI_1^2 + wI_1I_2 + z_1I_1^3 + z_2I_2^2 + \dots \quad (19.2)$$

Выпишем уравнения состояния, рассматривая Φ как сложную функцию от η_1 и η_2 через инварианты I_1 и I_2 :

$$\begin{aligned} \partial\Phi/\partial\eta_1 &= 2\Phi'_1\eta_1 + 3\Phi'_2(\eta_1^2 - \eta_2^2) = 0, \\ \partial\Phi/\partial\eta_2 &= 2\eta_2[\Phi'_1 - 3\Phi'_2\eta_1] = 0, \end{aligned} \quad (19.3)$$

где производные по инвариантам от ряда для Φ

$$\begin{aligned} \Phi'_1 &\equiv \partial\Phi/\partial I_1 = r + 2uI_1 + wI_2 + 3z_1I_1^2, \\ \Phi'_2 &\equiv \partial\Phi/\partial I_2 = v + wI_1 + 2z_2I_2. \end{aligned} \quad (19.4)$$

(Использование минимизации потенциала по инвариантам было впервые предложено в работе [10].) Не налагая заранее никаких связей на η_1 и η_2 , из уравнений состояний (19.3) легко получить, что в случае $\Phi'_1 \neq 0$ и $\Phi'_2 \neq 0$ формальное решение имеет вид

$$3\eta_1^2 - \eta_2^2 = 3\Phi_1'^2/(3\Phi_2')^2, \quad (19.5)$$

что, как и в модели η^4 (§ 17), соответствует решению типа $\pm\eta_0$ (фаза $1^\pm$).

Для того чтобы получить уравнения для нахождения решения общего типа, мы должны потребовать

$$\Phi'_1 = 0, \quad \Phi'_2 = 0. \quad (19.6)$$

Как следует из явного вида выражений (19.4) для Φ'_1 и Φ'_2 , система уравнений (19.6) может дать решения для η_1 и η_2 только в том случае, когда в потенциале (19.2) учтены, как минимум, инварианты пятой степени. Однако обрыв потенциала на пятой степени приводит к тому, что при положительных значениях параметра w при отрицательных значениях выражения $(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2)$ (либо наоборот) потенциал Φ может стать отрицательным при больших значениях η_1 и η_2 , поэтому для описания фазы типа $(\eta_1\eta_2)$ необходимо учитывать еще инварианты шестой степени, т.е. анализировать потенциал (19.2). В § 17 как раз и было показано непосредственным расчетом, что низкосимметричная фаза существует для этого потенциала только в модели η^6 .

Трехкомпонентный параметр порядка. Рассмотрим в качестве второго примера ЦРБИ для группы $I = O_h$, который состоит из трех инвариантов (§ 14):

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4, \quad I_3 = \eta_1^2\eta_2^2\eta_3^2. \quad (19.7)$$

Конструируем потенциал в виде разложения по ЦРБИ:

$$\Phi = rI_1 + u_1I_1^2 + u_2I_2 + w_1I_1^3 + w_2I_1I_2 + w_3I_3. \quad (19.8)$$

(Этот потенциал с учетом инвариантов только четвертой степени подробно был рассмотрен в § 18.) Выпишем уравнения состояния

$$\begin{aligned} \partial\Phi/\partial\eta_1 &= 2\eta_1[\Phi'_1 + 2\eta_1^2\Phi'_2 + \eta_2^2\eta_3^2\Phi'_3] = 0, \\ \partial\Phi/\partial\eta_2 &= 2\eta_2[\Phi'_1 + 2\eta_2^2\Phi'_2 + \eta_1^2\eta_3^2\Phi'_3] = 0, \\ \partial\Phi/\partial\eta_3 &= 2\eta_3[\Phi'_1 + 2\eta_3^2\Phi'_2 + \eta_1^2\eta_2^2\Phi'_3] = 0 \end{aligned} \quad (19.9)$$

через производные от Φ по инвариантам I_1 , I_2 и I_3 :

$$\begin{aligned} \Phi'_1 &\equiv \partial\Phi/\partial I_1 = r + 2u_1I_1 + 3w_1I_1^2 + w_2I_2 + \dots, \\ \Phi'_2 &\equiv \partial\Phi/\partial I_2 = u_2 + w_2I_1 + \dots, \quad \Phi'_3 \equiv \partial\Phi/\partial I_3 = w_3 + \dots \end{aligned} \quad (19.10)$$

Перечень всех возможных типов решений для потенциала (19.8) приведен в § 18. Самой низкосимметричной фазе 6 (тип решения $(\eta_1\eta_2\eta_3)$) отвечает система уравнений

$$\Phi'_1 = 0, \quad \Phi'_2 = 0, \quad \Phi'_3 = 0. \quad (19.11)$$

Отметим, что в форме записи (19.9) уравнений состояния решение общего типа всегда сводится к требованию $\Phi'_i = 0$. Из выражений (19.10) для Φ'_i немедленно следует, что наименьшая степень, которую необходимо учесть в термодинамическом потенциале для получения решения общего типа $(\eta_1\eta_2\eta_3)$, — восьмая.

Уравнения состояния для фазы 4 (тип решения $(\eta_1\eta_2 0)$) сводятся к $\Phi'_1 = 0$ и $\Phi'_2 = 0$. Опять из выражений (19.10) сразу видно, что учет инвариантов только четвертой степени, как это было сделано в § 18, не дает однозначного решения для параметров η_1 , η_2 . Для получения соответствующего решения нужно, как минимум, учесть инварианты шестой степени.

Необходимо подчеркнуть, что, определив наименьшую степень, на которой надо оборвать ряд для Φ , чтобы получить интересные нас решения, мы еще не гарантированы от того, что данная фаза будет иметь конечную область устойчивости, как это было с фазой 3 ($\eta\eta 0$) в модели η^4 .

§ 20. ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОРЯДКА

Взаимодействие двух однокомпонентных параметров порядка. Известны примеры, когда наблюдаемый фазовый переход не может быть описан одним параметром порядка, преобразующимся по одному НП. Особенно много таких примеров в магнитных кристаллах, когда магнитная структура описывается двумя и более НП. Структурные фазовые переходы, которые требуют для описания нескольких параметров порядка, обнаружены в KMnF_3 [11], борацитах и других веществах. В таких соединениях необходимо строить термодинамический потенциал из степеней связанных параметров порядка, включая смешанные члены.

Аналогичная задача возникает, когда мы хотим проанализировать поведение в точке фазового перехода физических величин, не являющихся параметрами порядка. Примерами таких задач является анализ магнито-стрикции при магнитном фазовом переходе, анализ тензоров деформации и модулей упругости при структурных фазовых переходах, анализ смещений атомов кристалла при собственных (и поляризации при несобственных) сегнетоэлектрических переходах и т.д. Для выявления основных особенностей задачи с двумя параметрами порядка рассмотрим наиболее простую модель, которой отвечает потенциал вида [12]

$$\Phi = r_1 \eta^2 + r_2 \xi^2 + u_1 \eta^4 + u_2 \xi^4 + w \eta^2 \xi^2. \quad (20.1)$$

Уравнения состояния

$$r_1 + 2u_1 \eta^2 + w \xi^2 = 0, \quad r_2 + 2u_2 \xi^2 + w \eta^2 = 0 \quad (20.2)$$

допускают три типа решений:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \eta^2 = -r_1/2u_1, \quad \xi = 0; \\ 2) \quad & \eta = 0, \quad \xi^2 = -r_2/2u_2; \\ 3) \quad & \eta^2 = (r_2 w - 2u_2 r_1)/\Delta, \quad \xi^2 = (r_1 w - 2u_1 r_2)/\Delta, \end{aligned} \quad (20.3)$$

где $\Delta = 4u_1 u_2 - w^2$. Из выражений (20.3) находим области действительности решений (20.3) для фаз 1 – 3:

$$\begin{aligned} 1) \quad & r_1 < 0, \quad u_1 > 0; \\ 2) \quad & r_2 < 0, \quad u_2 > 0; \\ 3) \quad & r_2 w - 2u_2 r_1 > 0, \quad r_1 w - 2u_1 r_2 > 0 \quad (\Delta > 0); \\ & r_2 w - 2u_2 r_1 < 0, \quad r_1 w - 2u_1 r_2 < 0 \quad (\Delta < 0). \end{aligned} \quad (20.4)$$

Области устойчивости этих фаз определяются неравенствами

$$\Phi_{\eta\eta} \geq 0, \quad \begin{vmatrix} \Phi_{\eta\eta} & \Phi_{\eta\xi} \\ \Phi_{\xi\eta} & \Phi_{\xi\xi} \end{vmatrix} > 0. \quad (20.5)$$

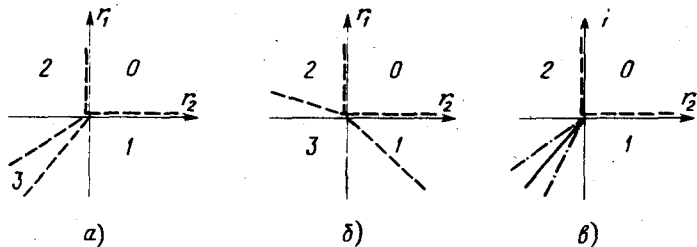


Рис. 5.17. Фазовая диаграмма в случае двух параметров порядка: а) $\Delta > 0$, $2(u_1u_2)^{1/2} > w > 0$; б) $\Delta > 0$, $-2(u_1u_2)^{1/2} < w < 0$; в) $w > 2(u_1u_2)^{1/2}$. Штрихпунктир – граница устойчивости фаз, штриховая – переходы второго рода, сплошная линия – переходы первого рода.

Совместно с условиями существования (20.4) они имеют вид:

$$\begin{aligned} 1) \quad r_1 \leq 0, \quad 2u_1r_2 - wr_1 \geq 0; \quad 2) \quad r_2 \leq 0, \quad 2u_2r_1 - wr_2 \geq 0; \\ 3) \quad \Delta > 0, \quad r_2w - 2u_2r_1 \geq 0, \quad r_1w - 2u_1r_2 \geq 0. \end{aligned} \quad (20.6)$$

Фазовые диаграммы на плоскости r_1, r_2 представлены на рис. 5.17. Фаза 3, как видно из (20.6), является устойчивой в интервале $-2(u_1u_2)^{1/2} < w < 2(u_1u_2)^{1/2}$. В этой области значений коэффициента взаимодействия w параметров η и ξ реализуется фазовая диаграмма с тетракритической точкой (рис. 5.17, а и б). В случае $\Delta < 0$, т.е. при больших значениях параметра взаимодействия, реализуется фазовая диаграмма с бикритической точкой, изображенная на рис. 5.17, в [13].

Отметим ряд особенностей полученных фазовых диаграмм. Как видно из рис. 5.17, в рамках рассмотренной модели, содержащей только инварианты четвертой степени, фазовые переходы $1 \leftrightarrow 3$ или $2 \leftrightarrow 3$ являются переходами второго рода. С другой стороны, есть экспериментальные данные, указывающие, что такие переходы иногда протекают как переходы первого рода. Отметим также, что фазовый переход второго рода $0 \leftrightarrow 3$ возможен только в точке на плоскости переменных (T, X) . В целом ряде веществ, однако, наблюдается линия переходов $0 \leftrightarrow 3$. Например, магнитный фазовый переход в окислах MnO , FeO и т.д. [14].

Для описания отмеченных выше экспериментальных фактов достаточно добавить к потенциалу (20.1) инварианты шестой степени:

$$\Phi = r_1\eta^2 + r_2\xi^2 + u_1\eta^4 + u_2\xi^4 + v_1\eta^6 + v_2\xi^6 + w\eta^2\xi^2. \quad (20.7)$$

Полный анализ потенциала (20.7) по методике § 15 (см. также [3]) показывает, что, как и в случае одного параметра порядка, учет инвариантов шестой степени позволяет описывать фазовые переходы первого рода из исходной фазы 0 в фазы 1, 2 и 3 (рис. 5.18). Добавление членов $v_1\eta^6$ и $v_2\xi^6$ приводит также к тому, что фаза 3 становится устойчивой при больших значениях параметра взаимодействия $w > 2(u_1u_2)^{1/2}$ (рис. 5.18). Конечно, наблюдаемые в экспериментах фазовые переходы первого рода вместо второго рода, предсказываемого теорией Ландау, могут быть объяснены в конкретных случаях и другими причинами, например взаимодействием параметра порядка с другой подсистемой кристалла, однако принци-

пиальную возможность объяснения этих явлений за счет инвариантов высших степеней также следует иметь в виду.

Фазовые переходы в MnAs. Выше было показано, что при определенных соотношениях для коэффициентов термодинамического потенциала реализуется фазовая диаграмма с бикритической точкой (рис. 5.17, в). Такой тип фазовой диаграммы отвечает ситуации, когда при изменении внешних параметров в кристалле происходит сначала переход $0 \leftrightarrow 2$, а затем $2 \leftrightarrow 1$. На эксперименте должно наблюдаться как бы вытеснение одного параметра порядка другим. Именно такая ситуация и реализуется в MnAs.

В MnAs при $T_f \approx 400$ K происходит структурный фазовый переход [15], при котором структура типа NiAs (пространственная группа D_{6h}^4) сменяется структурой типа MnP (D_{2h}^{16}). Затем при $T_c \approx 310$ K происходит магнитное упорядочение с образованием коллинеарной ферромагнитной структуры со спинами в базисной плоскости, при этом кристаллическая структура восстанавливается до исходной. Из анализа индексов сверхструктурных рефлексов видно, что структурный переход описывается волновым вектором $k_1 = b_1/2$ (звезда $\{k12\}$), а магнитный переход описывается волновым вектором $k = 0$.

Зная группу симметрии исходной фазы D_{6h}^4 , диссимметричной фазы D_{2h}^{16} и звезду волнового вектора, по которой происходит переход, легко найти стандартным теоретико-групповым методом, что структурный переход в MnAs описывается трехмерным НП τ_4 звезды $\{k12\}$. Магнитная структура, реализующаяся в MnAs, описывается двумерным НП τ_7 точки Γ зоны Бриллюэна.

Чтобы описать наблюдаемую последовательность переходов, построим потенциал Φ , соответствующий системе взаимодействующих параметров порядка η (структурный) и ξ (магнитный) [15]:

$$\Phi = r_1(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + r_2(\xi_1^2 + \xi_2^2) + u_1(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + u_2(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 + u_3(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2) + w(\xi_1^2 + \xi_2^2)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2). \quad (20.8)$$

Выпишем уравнения состояния $\partial\Phi/\partial\eta_\lambda = 0$ и $\partial\Phi/\partial\xi_\lambda = 0$:

$$\begin{aligned} 2\eta_1[r_1 + 2u_1\eta_1^2 + u_3(\eta_2^2 + \eta_3^2) + w(\xi_1^2 + \xi_2^2)] &= 0, \\ 2\xi_1[r_2 + 2u_2(\xi_1^2 + \xi_2^2) + w(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)] &= 0. \end{aligned} \quad (20.9)$$

Остальные уравнения получаются из (20.9) циклической перестановкой параметров η_λ и ξ_λ . Решения уравнений состояния описывают фазы 0–7

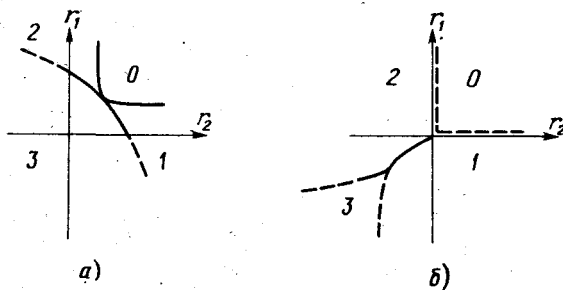


Рис. 5.18. Фазовые диаграммы в модели η^6 и ξ^6 для: а) $u_1 < 0, u_2 < 0, -2(u_1u_2)^{1/2} < w < 0$; б) $u_1 > 0, u_2 > 0, w > 2(u_1u_2)^{1/2}$.

различной симметрии:

$$0) \eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0, \quad \xi_1 = \xi_2 = 0;$$

$$1) \eta_1^2 = -r_1/2u_1, \quad \eta_2 = \eta_3 = 0, \quad \xi_1 = \xi_2 = 0;$$

$$2) \eta_1^2 = \eta_2^2 = -r_1/(2u_1 + u_3), \quad \xi_1 = \xi_2 = 0;$$

$$3) \eta_1^2 = \eta_2^2 = \eta_3^2 = -r_1/2(u_1 + u_3), \quad \xi_1 = \xi_2 = 0;$$

$$4) \eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0, \quad \xi_1^2 + \xi_2^2 = -r_2/2u_2;$$

$$5) \eta_1^2 = (-2u_2r_1 + wr_2)/\Delta, \quad \eta_2 = \eta_3 = 0,$$

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = (r_1w - 2u_1r_2)/\Delta;$$

$$6) \eta_1^2 = \eta_2^2 = (wr_2 - 2u_2r_1)/\Delta_1, \quad \eta_3 = 0,$$

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = [2wr_1 - (2u_1 + u_2)r_2]/\Delta_1;$$

$$7) \eta_1^2 = \eta_2^2 = \eta_3^2 = (r_2w - 2u_2r_1)/\Delta_2, \quad \xi_1^2 + \xi_2^2 = [3wr_1 - 2r_2(u_1 + u_3)]/\Delta_2,$$

(20.10)

где $\Delta = 4u_1u_2 - w^2$, $\Delta_1 = 2(2u_1 + u_3)u_2 - 2w^2$, $\Delta_2 = 4(u_1 + u_3)u_2 - 3w^2$.

В рассматриваемом примере реализуются три фазы 0, 1, 4. Фаза 4 и представляет магнитоупорядоченную фазу с восстановленной кристаллической структурой. Линия переходов первого рода $1 \leftrightarrow 4$ находится из условия равенства энергий и описывается уравнением

$$r_2^2 = r_1^2 u_2 / u_1. \quad (20.11)$$

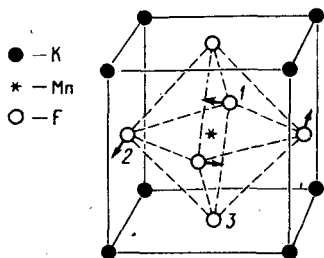
На этой линии происходит смена структурного параметра $\eta^2 = -r_1^0(T_f - T_c)/2u_1$ на магнитный. Скачок магнитного параметра порядка

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = r_1^0(T_f - T_c)(4u_1u_2)^{-1/2}. \quad (20.12)$$

Отношение структурного и магнитного параметров порядка на этой линии зависит лишь от отношения величин u_1/u_2 , которое может быть определено экспериментально.

В заключение сделаем еще одно замечание относительно рассматриваемого примера. Из экспериментальных данных о магнитном переходе в MnAs следует, что кристаллическая симметрия магнитоупорядоченного состояния совпадает с симметрией исходной фазы. Сама возможность существования магнитоупорядоченной фазы с той же кристаллической симметрией, что и у немагнитной, присутствует, как известно, только при магнитном переходе по одномерному представлению (по теореме Ниггли — Инденбома [16]). В то же время проведенный выше анализ показывает, что релевантным при магнитном переходе в MnAs является двумерное представление, а не одномерное (коллинеарный ферромагнетизм в базисной плоскости в одноосном кристалле всегда связан с двумерным представлением). Правда, потенциал Φ как функция двух компонент параметра порядка до членов четвертой степени включительно зависит лишь от суммы квадратов этих компонент $\xi_1^2 + \xi_2^2$, т.е. зависит как бы от одной величины ξ^2 . Это соответствует тому, что магнитная анизотропия в базисной плоскости в гексагональном кристалле описывается лишь инвариантами, начиная с шестой степени. Таким образом, однокомпонентность магнитного параметра порядка оправдана лишь в пределах инвариантов четвертого порядка. С другой стороны, сам факт восстановления кристаллической симметрии при магнитном переходе хотя и считается экспериментально установленным, но ясно,

Рис. 5.19. Движение атомов фтора в элементарной ячейке KMnF_3 .



что он верен лишь в пределах некоторой экспериментальной точности, а именно — опять-таки с точностью до анизотропных инвариантов шестого порядка. Точного восстановления симметрии здесь быть не может, так как речь идет о коллинеарном ферромагнетизме в базисной плоскости, а значит, по причине неизбежной подстройки решетки под возникающий магнитный порядок симметрия кристалла не может стать выше орторомбической.

Фазовые переходы в KMnF_3 . Рассмотрим теперь пример, в котором реализуется фазовая диаграмма с тетракритической точкой (рис. 5.17). Известный перовскитный кристалл KMnF_3 интересен, в частности, тем, что с понижением температуры в нем происходит серия последовательных структурных и магнитных фазовых переходов. Вначале при температуре $T_{c1} = 188,6$ К возникает тетрагональное искажение дисторсионного типа, которому предшествует появление мягкой моды, затем при $T_{c2} = 91,5$ К происходит дополнительное тетрагональное искажение. Вскоре после второго структурного перехода происходит магнитное упорядочение следующего типа. При температуре $T_{\parallel} = 88,3$ К возникает коллинеарная антиферромагнитная структура с ориентацией магнитных моментов вдоль ребра куба исходной фазы, параллельного оси четвертого порядка искаженного кристалла, а при температуре, равной 81,5 К, имеет место ориентационный магнитный переход, при котором магнитные моменты ложатся в базисную плоскость. Отмечается также появление поперечного слабого ферромагнетизма ниже температуры $T_{\perp}$ [17].

Кристаллическая структура KMnF_3 характеризуется атомными позициями K(1), Mn(1), F(3) группы O_h^1 (рис. 5.19). Экспериментально установлено, что при обоих структурных переходах сдвигаются в основном атомы фтора, образующие октаэдры, причем эти смещения в первом приближении описываются вращением октаэдров на некоторый угол вокруг одного ребра кубической элементарной ячейки. В соседних ячейках октаэдры вращаются (в первом переходе) в противоположные стороны (при $T_{c2} < T < T_{c1}$); во втором переходе соседние октаэдры вдоль оси вращения вращаются в одну сторону, а соседние октаэдры в направлениях, перпендикулярных оси вращения, вращаются в противоположные стороны. Таким образом, при $T_{c2} < T < T_{c1}$ возникает удвоение элементарной ячейки по всем трем направлениям, а при $T < T_{c2}$ к этому искажению добавляется новое, характеризующееся удвоением исходной ячейки в двух направлениях, перпендикулярных оси вращения.

Нетрудно показать, что описанные искажения характеризуются однолучевыми при T_{c1} и трехлучевыми при T_{c2} звездами волнового вектора [17]:

$k = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$; $k_1 = \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$, $k_2 = \frac{1}{2}(b_3 + b_1)$, $k_3 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, причем во втором переходе участвует лишь один луч звезды, например k_1 . Магнитные структуры, возникающие в точках $T_{\perp}$ и $T_{\parallel}$, также характеризуются звездой $\{k13\}$.

Чтобы построить потенциал, описывающий фазовые переходы в KMnF_3 , необходимо определить, по какому НП описывается каждый из переходов. Рассчитывая магнитные и структурные моды по формулам, приведенным в § 3, и опираясь на приведенное выше описание фазовых переходов, легко найти [11], что мягкая мода, приводящая к структурному переходу в точке T_{c1} , имеет симметрию τ_8 звезды $\{k13\}$. В точке T_{c2} возникает дополнительно к этому аналогичное движение октаэдров, описываемое базисной функцией одномерного НП τ_5 звезды $\{k11\}$ группы O_h^1 на луче k_1 . Магнитная структура, возникающая в точках $T_\perp$ и $T_\parallel$, описывается модами трехмерного представления τ_8 звезды $\{k13\}$. Рассмотрим сначала взаимодействие параметра порядка первого структурного фазового перехода с параметром порядка ξ_λ магнитного перехода. Нетрудно записать соответствующий термодинамический потенциал [17, 18]:

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} r_\eta (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{4} u_1 (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + \frac{1}{2} u_2 (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2) + \\ & + \frac{1}{2} r_\xi (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) + \frac{1}{4} v_1 (\xi_1^4 + \xi_2^4 + \xi_3^4) + \frac{1}{2} v_2 (\xi_1^2 \xi_2^2 + \xi_1^2 \xi_3^2 + \xi_2^2 \xi_3^2) + \\ & + \frac{1}{2} w_1 (\eta_1^2 \xi_1^2 + \eta_2^2 \xi_2^2 + \eta_3^2 \xi_3^2) + \frac{1}{2} w_2 [\eta_1^2 (\xi_2^2 + \xi_3^2) + \eta_2^2 (\xi_1^2 + \xi_3^2) + \\ & + \eta_3^2 (\xi_1^2 + \xi_2^2)] + w_3 (\eta_1 \eta_2 \xi_1 \xi_2 + \eta_2 \eta_3 \xi_2 \xi_3 + \eta_3 \eta_1 \xi_3 \xi_1), \end{aligned} \quad (20.13)$$

где $r_\eta = r'_\eta (T - T_{c1}^0)$ а $r_\xi = r'_\xi (T - T_m^0)$, причем T_c^0 и T_m^0 — "затравочные" температуры структурного и магнитного фазовых переходов при отсутствии связи между ними.

Каждая фаза характеризуется шестикомпонентным вектором $(\eta_1 \eta_2 \eta_3, \xi_1 \xi_2 \xi_3)$. Исследуем условия смены трех фаз (1–3), наблюдаемых на эксперименте:

- 1) $(\eta_{00}, 000)$, $T_\parallel < T < T_{c1}$;
- 2) $(\eta_\parallel 00, \xi_\parallel 00)$, $T_\perp < T < T_\parallel$;
- 3) $(\eta_\perp 00, 00 \xi_\perp)$, $T < T_\perp$.

Из минимизации потенциала (20.13) находим выражения для параметров порядка, температуры перехода, энергии и условия устойчивости каждой из этих трех фаз:

фаза 1

$$\eta^2 = -r_\eta / u_1, \quad (20.15)$$

$$T_{c1} = T_c^0, \quad \Phi_1 = -r_\eta^2 / 4u_1, \quad (20.16)$$

$$u_1 > 0, \quad u_2 - u_1 > 0; \quad (20.17)$$

фаза 2

$$\eta_\parallel^2 = (-r_\eta v_1 + r_\xi w_1) / (u_1 v_1 - w_1^2), \quad \xi_\parallel^2 = (-r_\xi u_1 + r_\eta w_1) / (u_1 v_1 - w_1^2), \quad (20.18)$$

$$T_\parallel = T_m^0 - D_\parallel (T_c^0 - T_m^0), \quad D_\parallel = r'_\eta w_1 / (r'_\xi u_1 - r'_\eta w_1), \quad (20.19)$$

$$\Phi_2 = -r_\eta^2 / 4u_1 - [r_\xi - r_\eta (w_1 / u_1)]^2 / 4(v_1 - w_1^2 / u_1), \quad (20.20)$$

$$\begin{aligned} u_1 > 0, \quad u_1 v_1 - w_1^2 > 0, \quad (u_2 - u_1) \eta_\parallel^2 + (w_2 - w_1) \xi_\parallel^2 > 0, \\ [(u_2 - u_1) \eta_\parallel^2 + (w_2 - w_1) \xi_\parallel^2] [(v_2 - v_1) \xi_\parallel^2 + (w_2 - w_1) \eta_\parallel^2] - \\ - w_3^2 \eta_\parallel^2 \xi_\parallel^2 > 0; \end{aligned} \quad (20.21)$$

фаза 3

$$\eta_1^2 = (-r_\eta v_1 + r_\xi w_2)/(u_1 v_1 - w_2^2), \quad \xi_1^2 = (-r_\xi u_1 + r_\eta w_2)/(u_1 v_1 - w_2^2); \quad (20.22)$$

$$T_1 = T_m^0 - D_1(T_c^0 - T_m^0), \quad D_1 = \frac{(w_1 - t w_2) r'_\eta}{(1-t) u_1 r'_\xi - (w_1 - t w_2) r'_\eta}, \quad (20.23)$$

$$t = \left(\frac{u_1 v_1 - w_1^2}{u_1 v_1 - w_2^2} \right)^{1/2};$$

$$\Phi_3 = -r_\xi^2/4u_1 - (r_\xi - r_\eta w_2/u_1)^2/4(v_1 - w_2^2/u_1); \quad (20.24)$$

$$u_1 > 0, \quad u_2 - u_1 > 0, \quad v_2 - v_1 > 0, \quad u_1 v_1 - w_2^2 > 0,$$

$$(u_2 - u_1) \eta_1^2 + (w_1 - w_2) \xi_1^2 > 0, \quad (20.25)$$

$$[(u_2 - u_1) \eta_1^2 + (w_1 - w_2) \xi_1^2] [(v_2 - v_1) \xi_1^2 + (w_1 - w_2) \eta_1^2] - w_2^2 \eta_1^2 \xi_1^2 > 0.$$

Условия экспериментально наблюдаемой последовательности температур фазовых переходов $T_1 < T_{||} < T_{c1}$ (при $T_m^0 < T_c^0$) сводятся к следующим:

$$w_1 < 0, \quad -w_2 < |w_1|. \quad (20.26)$$

Фазовый переход в точке T_{c1} , как видно из выражения (20.15), — второго рода, так же как переход $1 \leftrightarrow 2$ в точке $T_{||}$. Фазовый переход $2 \leftrightarrow 3$ в точке T_1 оказывается переходом первого рода. Температура перехода (20.23) находится из равенства термодинамических потенциалов Φ_2 и Φ_3 . Скачки параметров порядка при $T = T_1$ должны быть связаны соотношениями [17, 18]

$$\frac{\eta_{||}^2}{\eta_1^2} = \frac{1 - (1 + D_1^{-1})(w_1 r'_\eta)/(v_1 r'_\xi)}{1 - (1 + D_1^{-1})(w_2 r'_\eta)/(v_1 r'_\xi)} \frac{\xi_{||}^4}{\xi_1^4}, \quad (20.27)$$

$$\frac{\xi_{||}^4}{\xi_1^4} = \frac{u_1 v_1 - w_2^2}{u_1 v_1 - w_1^2} = t^{-2} < 1. \quad (20.28)$$

Это касается точки $T = T_1$. В точке $T = T_{||}$ магнитный параметр порядка возникает по второму роду, структурный же параметр непрерывен. Схематически температурное поведение параметров порядка в KMnF_3 показано на рис. 5.20. Скачки структурного параметра порядка в точке T_1 наблюдались в нейтронной дифракции на монокристалле KMnF_3 , где был также обнаружен гистерезис интенсивности магнитного пика, свидетельствующий о фазовом переходе первого рода в той же точке [17]. Изложенная теория взаимодействия двух параметров порядка позволяет понять наблюдаемые закономерности в структурном и магнитном фазовых переходах в KMnF_3 .

В проведенном анализе мы игнорировали второй структурный переход, наблюдаемый в точке T_{c2} , и исследовали взаимодействие первого струк-

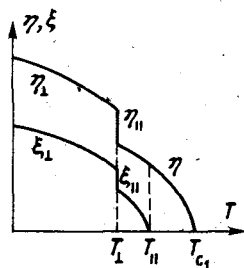


Рис. 5.20. Температурная зависимость структурного η и магнитного ξ параметров порядка в KMnF_3 (схематически).

турного перехода с магнитными. Теперь мы проиллюстрируем связь обоих структурных переходов, но, чтобы не загромождать анализа, пренебрежем магнитными фазовыми переходами.

Как уже говорилось, в точке T_{c1} в KMnF_3 возникают структурные искажения за счет смещения атомов F, характеризующиеся звездой $\{k13\}$ (точка R зоны Бриллюэна). Ниже, при температуре T_{c2} , появляется новое искажение кристалла за счет дополнительных смещений атомов F, описываемое звездой $\{k11\}$ (точка M зоны Бриллюэна). Необходимо записать термодинамический потенциал, зависящий от двух параметров порядка. Удобно записывать их в виде R_λ ($\lambda = 1, 2, 3$) и M_λ ($\lambda = 1, 2, 3$) соответственно. Нетрудно видеть, что из смешанных членов вида $R_\lambda^2 M_\lambda^2$ можно составить инварианты, потому что для таких членов выполняется закон сохранения импульса (с точностью до вектора обратной решетки исходного кристалла). Смещения атомов F могут вызвать смещения других легких атомов, прежде всего K. Они и были экспериментально обнаружены при $T < T_{c2}$ [19]. Пусть ему соответствует некоторый параметр порядка X_λ . Появление этих смещений в фазе, где конденсировались параметры порядка R_λ и M_λ , требует инвариантов типа RMX . Из закона сохранения импульсов вытекает, что параметр X должен описываться звездой $\{k10\}$:

$$k_1 = \frac{1}{2}b_1, \quad k_2 = \frac{1}{2}b_2, \quad k_3 = \frac{1}{2}b_3 \quad (20.29)$$

(точка X зоны Бриллюэна).

Возникает, таким образом, задача о взаимодействии трех параметров порядка R_λ , M_λ и X_λ (наблюдаемое смещение ионов K вдоль осей куба описывается одномерным НП τ_4 группы G_k [20], поэтому X_λ отвечает трехмерному НП и $\lambda = 1, 2, 3$). Описанная ситуация отвечает термодинамическому потенциалу [20]

$$\begin{aligned} \Phi = & r \sum_{\lambda} R_{\lambda}^2 + u_1 \sum_{\lambda} R_{\lambda}^4 + u_2 \sum_{\lambda < \mu} R_{\lambda}^2 R_{\mu}^2 + r' \sum_{\lambda} M_{\lambda}^2 + u'_1 \sum_{\lambda} M_{\lambda}^4 + \\ & + u'_2 \sum_{\lambda < \mu} M_{\lambda}^2 M_{\mu}^2 + K \sum_{\lambda} X_{\lambda}^2 + V \sum_{\lambda} R_{\lambda} M_{\lambda} X_{\lambda} + \dots, \end{aligned} \quad (20.30)$$

где $r \sim (T - T_{c1})$, $r' \sim (T - T_{c2})$, а все другие параметры слабо зависят от температуры. Минимизация Φ по X_λ приводит к соотношению

$$X_{\lambda} = -R_{\lambda} M_{\lambda} / 2, \quad (20.31)$$

показывающему, что смещение атомов K должно сопутствовать смещению атомов F в фазе $R + M$ при $T < T_{c2}$. Поскольку коэффициент K не зависит от температуры, параметр X_λ не является параметром порядка в строгом смысле слова; его можно назвать *сопутствующим* параметром порядка. Связанное с ним искажение кристалла не изменяет симметрии фазы при $T < T_{c2}$. Пространственные группы различных диссимметричных фаз следующие [20]:

$$D_{4h}^{18}(R), \quad D_{4h}^5(R + M), \quad D_{4h}^5(R + M + X). \quad (20.32)$$

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОРЯДКА

§ 21. ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

Физическая реализация макропараметров. Любой фазовый переход в кристалле сопровождается появлением в точке фазового перехода T_c целого набора физических величин, отсутствующих в исходной фазе. Эти величины можно разделить на две основные группы: на микроскопические и макроскопические параметры. Примерами микроскопических параметров могут служить атомные смещения или атомные спины, возникающие в точке фазового перехода T_c , а также изменения вероятности нахождения атома данного сорта в данном узле. Анализ этих величин и составлял содержание предыдущих глав.

Кроме перечисленных параметров, целый ряд важных физических свойств кристалла описывается макроскопическими переменными, к которым относятся компоненты вектора поляризации или намагниченности кристалла, компоненты тензора деформации и т.д. Измерение этих величин составляет основу различных экспериментальных методик исследования фазовых переходов в кристаллах. Последнее обстоятельство и определяет всю важность изучения поведения макроскопических переменных в окрестности фазового перехода. Помимо этих традиционных характеристик, в последние годы широко обсуждаются и исследуются экспериментально макроскопические свойства, описываемые тензорами высших рангов. Например, пьезомагнитные и пьезоэлектрические свойства описываются компонентами тензора третьего ранга, упругие постоянные, а также электро- и магнитострикционные постоянные описываются компонентами тензора четвертого ранга, квадратичный пьезоэлектрический эффект, влияние электрического поля на упругие константы, квадратичные коэффициенты упругости и т.д. описываются компонентами тензора пятого ранга.

Очевидно, что из полного набора различных переменных, возникающих в точке фазового перехода, только одна является истинным параметром порядка, который иногда называется [1] первичным параметром порядка. Трансформационные свойства первичного параметра порядка должны описывать наблюдаемое изменение симметрии при фазовом переходе и аномалии физических свойств. Остальные параметры будем называть *вторичными параметрами порядка* [2]. Вторичные параметры также должны описывать наблюдаемые аномалии физических свойств, но изменение симметрии они могут описывать не полностью. Например, в качестве первичного параметра порядка перехода $m3m \rightarrow 4mm$ в BaTiO_3 можно выбрать спонтанные смещения атомов из положений равновесия. Этот переход сопровождается так-

же тетрагональной деформацией кристаллической решетки, которую можно рассматривать как вторичный параметр порядка. Если теперь анализировать стандартными методами (§ 8) изменение симметрии кристалла при фазовом переходе, опираясь только на трансформационные свойства вторичного параметра, то в качестве группы симметрии новой фазы получим группу $4/mmm$ [1]. В большинстве случаев макроскопические величины, характеризующие фазовый переход, относятся ко вторичным параметрам порядка.

Рассмотрим трансформационные свойства макроскопических параметров порядка. Знание этих свойств необходимо, во-первых, для того, чтобы уметь определять из симметрии исходной и конечной фаз, какие макроскопические величины, отсутствующие в исходной фазе, могут спонтанно появиться в диссимметричной фазе. Во-вторых, в тех случаях, когда макроскопические параметры относятся ко вторичным, знание их трансформационных свойств необходимо для определения типа их взаимодействия с первичными параметрами порядка. Наконец, при конструировании термодинамических потенциалов необходимо уметь строить из компонент макроскопических тензоров полиномы, инвариантные к группе симметрии исходной фазы.

Все три перечисленные задачи для тензоров первого ранга (векторные параметры) и второго ранга (тензор деформации) подробно исследовались разными авторами [2–4], и результаты сведены в таблицы. Для тензоров высших рангов, свойства которых, как отмечалось выше, в последние годы стали интенсивно исследоваться, соответствующие таблицы находятся в стадии разработки. Ниже мы кратко сформулируем основные принципы решения трех сформулированных задач.

Пусть D_V — векторное представление, описывающее симметрию полярного вектора (тензора первого ранга). Тензор ранга r преобразуется как произведение компонент r векторов, и его трансформационные свойства поэтому описываются тензорным представлением $D_V^r \equiv D_V \times D_V \times \dots \times D_V$. Интересующие нас физические характеристики кристалла описываются тензорами, симметричными относительно перестановок некоторых индексов. Наиболее употребительные тензоры приведены в табл. 6.1.

Приведенные в табл. 6.1 тензоры называются материальными тензорами [2], так как они характеризуют свойства конкретных кристаллов, а следовательно, и зависят от симметрии этих кристаллов. При этом, поскольку материальные тензоры описывают макроскопические свойства кристаллов, во всех дальнейших рассуждениях достаточно ограничиться точечными кристаллографическими группами и их НП. Требование инвариантности компонент материального тензора к точечной группе симметрии кристалла определяет вид этого тензора. Следовательно, для того чтобы определить, какие макроскопические переменные могут спонтанно появиться при фазовом переходе, необходимо найти вид соответствующего материального тензора в исходной и диссимметричной фазах.

Инвариантный относительно точечной группы G^0 тензор можно получить, воспользовавшись методом усреднения по группе, суть которого выражается формулой

$$\langle A \rangle_{G^0} = \|G^0\|^{-1} \sum_h hA, \quad h \in G^0, \quad (21.1)$$

где A — полный тензор заданного ранга со всеми ненулевыми компонентами

Список тензоров, часто используемых в теории фазовых переходов [2]

Обозначения: $[D_V^2]$ – тензор второго ранга, симметричный по двум индексам;
 $D_V[D_V^2]$ – тензор третьего ранга, симметричный по двум индексам из трех;
 $[[D_V^2]^2]$ – тензор четвертого ранга, симметричный по первой паре индексов и по второй.

Тензорное представление	Физический смысл компонент	Тензорное представление	Физический смысл компонент
D_V	Поляризация P_α	$D_V'[D_V^2]$	Пьезомагнитные коэффициенты $b_{i\mu}$
D_V'	Намагниченность M_α	$[[D_V^2]^2]$	Коэффициенты упругости $C_{\lambda\mu}$
$[D_V^2]$	Деформация $\epsilon_{\alpha\beta}$	$[D_V^2]^2$	Коэффициенты электро- и магнитострикции $P_{\lambda\mu}$
	Напряжение $\sigma_{\alpha\beta}$	$D_V[[D_V^2]^2]$	Квадратичный пьезо-электрический эффект $Q_{i\mu\nu}$, влияние электрического поля на упругие константы
	Восприимчивость $\chi_{\alpha\beta}$		
$D_V[D_V^2]$	Пьезоэлектрические коэффициенты $d_{i\mu}$		

ми. В качестве примера найдем симметричный вид тензора деформации для группы $C_{2h}(2/m)$. Эта группа состоит из элементов

$$\epsilon(xyz), \quad C_{2z}(\bar{x}\bar{y}z), \quad I(\bar{x}\bar{y}\bar{z}), \quad m_z(xy\bar{z}),$$

где в скобках указано соответствующее элементу преобразование компонент радиус-вектора $r = (xyz)$. Тогда формула (21.1) дает

$$\langle \epsilon \rangle_{C_{2h}} = \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \bar{\epsilon}_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \bar{\epsilon}_{yz} \\ \bar{\epsilon}_{zx} & \bar{\epsilon}_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (21.2)$$

Пусть теперь происходит переход $O_h(m3m) \rightarrow C_{2h}(2/m)$. Тензор деформации, симметричный относительно группы O_h , имеет вид: $\langle \epsilon \rangle_{O_h} = I\epsilon_{xx}$, где I – единичная матрица. Сравнивая $\langle \epsilon \rangle_{O_h}$ и $\langle \epsilon \rangle_{C_{2h}}$ (21.2), видим, что переход $O_h \rightarrow C_{2h}$ должен сопровождаться появлением спонтанной деформации ϵ_{xy} .

Построение базисных функций. Для определения типа взаимодействия макропараметров с микропараметрами, а также вида вкладов макропараметров в термодинамические потенциалы, необходим теоретико-групповой анализ макроскопических переменных, который, как и в случае микропараметров, должен включать в себя нахождение состава тензорного представления, вычисление базисных функций и нахождение ЦРБИ.

Опишем сначала процедуру построения базисных функций из компонент материального тензора ранга r . В качестве примера будем рассматривать тензор деформации ($r = 2$). Согласно табл. 6.1 этот тензор преобразуется по представлению $[D_V^2]$. Характер этого представления выражается через

характер векторного представления по формуле

$$[\chi^2(h)] = [[\chi_V^2(h) + \chi_V(h^2)]/2. \quad (21.3)$$

Пользуясь этой формулой и таблицами НП пространственных групп для волнового вектора $k = 0$ (они совпадают с представлениями соответствующих точечных групп), легко найти состав тензорного представления, например, для группы O_h :

$$[D_V^2] = \tau_1(A_{1g}) + \tau_5(E_g) + \tau_7(T_{2g}). \quad (21.4)$$

В скобках показаны часто употребляемые обозначения представлений точечных групп. Теперь для представлений τ_1 и τ_5 можно найти тензорные базисные функции методом оператора проектирования. Исходя из общей формулы (2.11), запишем выражение для базисных функций φ_λ^ν , преобразующихся по НП точечной группы G^0 :

$$\varphi_\lambda^\nu = (l_\nu / \|G^0\|) \sum_{h \in G^0} \tau_{\lambda[\mu]}^{\ast \nu}(h) h \varphi. \quad (21.5)$$

Здесь φ — некоторая стартовая функция, μ — фиксированный индекс.

Построим сначала базисную функцию для одномерного единичного представления $\tau_1(A_{1g})$. Так как это представление единично, то для любого $h \in O_h$ $\tau_{11}^1(h) = 1$. В качестве стартовой функции выберем ϵ_{xx} . Тогда действие элементов $h \in O_h$ на ϵ_{xx} приводит к замене x на y и на z без изменения знака. В результате получим

$$\varphi^{\tau_1} = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/3. \quad (21.6)$$

Аналогично получаем базисные функции для двумерного $\tau_5(E_g)$ и трехмерного $\tau_7(T_{2g})$ НП группы O_h :

$$\begin{aligned} \varphi^{\tau_5} &= \sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}), & \varphi^{\tau_5} &= (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}), \\ \varphi^{\tau_7} &= \epsilon_{xy}, & \varphi^{\tau_7} &= \epsilon_{yz}, & \varphi^{\tau_7} &= \epsilon_{xz}. \end{aligned} \quad (21.7)$$

Полный перечень базисных функций, построенных из компонент полярного, аксиального векторов и тензоров второго ранга, приведен в табл. 6.2.

Конструирование термодинамического потенциала. Как прямой метод построения термодинамического потенциала, так и метод построения потенциала из элементов ЦРБИ, подробно описанные в гл. 4, не зависят от физического содержания переменных, из которых строятся инварианты, поэтому в техническом отношении случай макропараметров ничем не выделен. С физической точки зрения можно выделить две ситуации. Во-первых, для целого класса переходов макроскопические параметры можно рассматривать как параметры порядка. Это так называемые собственные переходы (см. также § 22). Во-вторых, как уже отмечалось, для каждого перехода, кроме истинного, первичного, параметра, представляет практический интерес анализ вторичных параметров, которые, как правило, описывают макроскопические свойства кристаллов.

В случае собственных переходов в литературе используются две формы записи потенциала в зависимости от того, используются ли в качестве переменных сами компоненты материального тензора или их симметризованные комбинации, преобразующиеся по НП точечных групп. Для примера построим потенциал, инвариантный относительно группы O_h , выбрав в

Макроскопические базисные функции из компонент полярного (r) и аксиального (S) векторов, а также тензора второго ранга $\epsilon_{\alpha\beta}$ для НП точечных групп [5]

Обозначения НП даны по Ковалеву (с $k=0$) и по Ландау—Лифшицу [14]; ось z направлена вдоль оси симметрии высшего порядка.

G	НП	Базисные функции	G	НП	Базисные функции
C_i	$\tau_2(A_u)$	x, y, z	D_{2d}	$\tau_2(A_2)$	S_z
C_2	$\tau_2(B)$	$x, y, S_x, S_y, \epsilon_{xz}, \epsilon_{yz}$		$\tau_4(B_1)$	$\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$
C_3	$\tau_2(A'')$	$z, S_x, S_y, \epsilon_{xz}, \epsilon_{yz}$		$\tau_3(B_2)$	z, ϵ_{xy}
C_{2h}	$\tau_2(A_u)$	z		$\tau_5(E)$	$(x, y), (S_x, -S_y),$ $(\epsilon_{yz}, \epsilon_{xz})$
	$\tau_3(B_g)$	$S_x, S_y, \epsilon_{xz}, \epsilon_{yz}$	D_{4h}	$\tau_3(A_{2g})$	S_z
	$\tau_4(B_u)$	x, y		$\tau_4(A_{2u})$	z
D_2	$\tau_2(B_3)$	x, S_x, ϵ_{yz}		$\tau_5(B_{1g})$	$\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$
	$\tau_3(B_2)$	y, S_y, ϵ_{xz}		$\tau_7(B_{2g})$	ϵ_{xy}
	$\tau_4(B_1)$	z, S_z, ϵ_{xy}		$\tau_9(E_g)$	$(S_x, S_y), (\epsilon_{yz}, -\epsilon_{xz})$
C_{2v}	$\tau_2(A_2)$	S_z, ϵ_{xy}		$\tau_{10}(E_u)$	(x, y)
	$\tau_3(B_2)$	y, S_x, ϵ_{yz}	C_3	$\tau_2 + \tau_3$	$(x, y), (S_x, S_y)$
	$\tau_4(B_1)$	x, S_y, ϵ_{xz}		(E)	$(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, -2\epsilon_{xy}),$ $(\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$
D_{2h}	$\tau_3(B_{3g})$	S_x, ϵ_{yz}	C_{3i}	$\tau_2(A_u)$	z
	$\tau_4(B_{3u})$	x		$\tau_3 + \tau_5$	$(S_x, S_y), (\epsilon_{xz}, -\epsilon_{yz})$
	$\tau_5(B_{2g})$	S_y, ϵ_{xz}		(E_g)	$(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, -2\epsilon_{xy})$
	$\tau_6(B_{2u})$	y		$\tau_4 + \tau_6$	(x, y)
	$\tau_7(B_{1g})$	S_z, ϵ_{xy}		(E_u)	
	$\tau_8(B_{1u})$	z	D_3	$\tau_2(A_2)$	z, S_z
C_4	$\tau_2 + \tau_4$	$(x, y), (S_x, S_y),$ $(\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$		$\tau_3(E)$	$(x, y), (S_x, S_y),$ $(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, -2\epsilon_{xy}),$ $(\epsilon_{yz}, -\epsilon_{xz}),$
	$\tau_3(B)$	$\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, \epsilon_{xy}$	C_{3v}	$\tau_2(A_2)$	S_z
S_4	$\tau_2 + \tau_4$	$(x, y), (S_y, S_x),$ $(\epsilon_{yz}, \epsilon_{xz})$		$\tau_3(E)$	$(x, y), (S_y, -S_x),$ $(2\epsilon_{xy}, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}),$ $(\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$
	$\tau_3(B)$	$z, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, \epsilon_{xy}$	D_{3d}	$\tau_3(A_{2g})$	S_z
C_{4h}	$\tau_2(A_u)$	z		$\tau_4(A_{2u})$	z
	$\tau_5(B_g)$	$\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, \epsilon_{xy}$		$\tau_5(E_g)$	$(S_x, S_y), (\epsilon_{yz}, -\epsilon_{xz}),$ $(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, -2\epsilon_{xy})$
	$\tau_3 + \tau_7$	$(S_x, S_y), (\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$		$\tau_6(E_u)$	(x, y)
	(E_g)		C_6	$\tau_3 + \tau_5$	$(2\epsilon_{xy}, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$
	$\tau_4 + \tau_8$	(x, y)		(E_1)	
	(E_u)			$\tau_2 + \tau_6$	$(x, y), (S_x, S_y),$ $(\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$
D_4	$\tau_2(A_2)$	z, S_z	C_{3h}	$\tau_2(A'')$	z
	$\tau_3(B_1)$	$\epsilon_{xx} - \epsilon_{xy}$		$\tau_4 + \tau_6$	$(x, y), (2\epsilon_{xy}, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}),$ (E')
	$\tau_4(B_2)$	ϵ_{xy}		(E')	
	$\tau_5(E)$	$(x, y), (S_x, S_y),$ $(\epsilon_{yz}, -\epsilon_{xz})$		$\tau_3 + \tau_5$	$(S_x, S_y), (\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$
				(E'')	
C_{4v}	$\tau_2(A_2)$	S_z			
	$\tau_3(B_1)$	$\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$			
	$\tau_4(B_2)$	ϵ_{xy}			
	$\tau_5(E)$	$(x, y), (S_y, -S_x),$ $(\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$			

G	НП	Базисные функции	G	НП	Базисные функции
C_{6h}	$\tau_2(A_u)$ $\tau_5 + \tau_9$ (E_{1g}) $\tau_3 + \tau_{11}$ (E_{2g}) $\tau_{11} + \tau_{12}$ (E_{2u})	z $(2\epsilon_{xy}, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$ $(S_x, S_y), (\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$ (x, y)	T	$\tau_2 + \tau_3$ (E) $\tau_4(T)$	$(\sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}),$ $2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$ $(x, y, z), (S_x, S_y, S_z),$ $(\epsilon_{yz}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{xy})$
D_6	$\tau_2(A_2)$ $\tau_5(E_1)$ $\tau_6(E_2)$	z, S_z $(x, y), (S_x, S_y),$ $(\epsilon_{yz}, -\epsilon_{xz})$ $(2\epsilon_{xy}, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$	T_h	$\tau_3 + \tau_5$ (E_g) τ_6	$(\sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}),$ $(2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$ (S_x, S_y, S_z) $(\epsilon_{yz}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{xy})$
C_{6v}	$\tau_2(A_2)$ $\tau_5(E_1)$ $\tau_6(E_2)$	S_z $(x, y), (S_y, -S_x),$ $(\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$ $(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, -2\epsilon_{xy})$	O	$\tau_8(T_u)$ $\tau_3(E)$ $\tau_4(T_2)$ $\tau_5(T_1)$	(x, y, z) $(\sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}),$ $2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$ $(\epsilon_{yz}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{xy})$ $(x, y, z), (S_x, S_y, S_z)$
D_{3h}	$\tau_3(A'_2)$ $\tau_4(A''_2)$ $\tau_5(E')$ $\tau_6(E'')$	S_z z $(x, y), (2\epsilon_{xy}, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$ $(-S_y, S_x), (\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz})$	T_d	$\tau_3(E)$ $\tau_4(T_2)$ $\tau_5(T_1)$	$(\sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}),$ $2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$ (x, y, z) $(\epsilon_{yz}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{xy})$ (S_x, S_y, S_z)
D_{6h}	$\tau_3(A_{2g})$ $\tau_4(A_{2u})$ $\tau_9(E_{1g})$ $\tau_{10}(E_{1u})$ $\tau_{11}(E_{2g})$	S_z z $(S_x, S_y), (\epsilon_{yz}, -\epsilon_{xz})$ (x, y) $(2\epsilon_{xy}, \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$	O_h	$\tau_5(E_g)$ $\tau_7(T_{2g})$ $\tau_9(T_{1g})$ $\tau_{10}(T_{1u})$	$(\sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}),$ $2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$ $(\epsilon_{yz}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{xy})$ (S_x, S_y, S_z) (x, y, z)

качестве переменных компоненты тензора деформации: $\epsilon_1 = \epsilon_{xx}$, $\epsilon_2 = \epsilon_{yy}$, $\epsilon_3 = \epsilon_{zz}$, $\epsilon_4 = \epsilon_{xy}$, $\epsilon_5 = \epsilon_{xz}$, $\epsilon_6 = \epsilon_{yz}$. В этом случае более удобным является прямой метод. Строим всевозможные квадратичные комбинации из переменных ϵ_i :

$$\Phi = \sum_i r_i \epsilon_i^2 + \sum_{ij} r_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \quad (i = 1, \dots, 6). \quad (21.8)$$

Действуя на Φ генераторами $I, C_{4z}, C_{3(111)}$ группы O_h и требуя инвариантности Φ , получаем

$$\Phi^{(2)} = r_1(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_3^2) + r_2(\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2) + r_{12}(\epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_1\epsilon_3 + \epsilon_2\epsilon_3). \quad (21.9)$$

Аналогично можно получить кубический вклад

$$\begin{aligned} \Phi^{(3)} = & v_1(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)^3 + v_2(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)(\epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_1\epsilon_3 + \epsilon_2\epsilon_3) + \\ & + v_3(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)(\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2) + v_4\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3 + v_5\epsilon_4\epsilon_5\epsilon_6 + \\ & + v_6[\epsilon_1(\epsilon_5^2 + \epsilon_6^2) + \epsilon_2(\epsilon_4^2 + \epsilon_6^2) + \epsilon_3(\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2)]. \end{aligned} \quad (21.10)$$

Другой способ построения этого же потенциала состоит в использовании техники ЦРБИ. Выше было показано, что симметризованные комбинации из величин ϵ_i преобразуются по НП τ_1, τ_5 и τ_7 группы O_h . Из этих представлений можно построить прямую сумму $\tau_1 \oplus \tau_5 \oplus \tau_7$. Соответствующая I -группа является одной из кубических групп и содержит 24 элемента, заданные шестимерными матрицами приводимого представления $\tau_1 \oplus \tau_5 \oplus \tau_7$. Пользуясь теоремами § 12, можно построить ЦРБИ из переменных $\varphi_1^{\tau_1}, \{\varphi_1^{\tau_5}, \varphi_2^{\tau_5}\}, \{\varphi_1^{\tau_7}, \varphi_2^{\tau_7}, \varphi_3^{\tau_7}\}$, задаваемых формулами (21.6) и (21.7), и тогда выражения (21.9) и (21.10) переписутся в виде

$$\Phi^{(2)} = \tilde{r}_1 \varphi_1^{\tau_1^2} + \tilde{r}_2 (\varphi_1^{\tau_5^2} + \varphi_2^{\tau_5^2}) + \tilde{r}_3 (\varphi_1^{\tau_7^2} + \varphi_2^{\tau_7^2} + \varphi_3^{\tau_7^2}), \quad (21.11)$$

$$\begin{aligned} \Phi^{(3)} = & v_1 \varphi_1^{\tau_1^3} + v_2 \varphi_1^{\tau_1} (\varphi_1^{\tau_5^2} + \varphi_2^{\tau_5^2}) + v_3 \varphi_2^{\tau_1} (\varphi_1^{\tau_7^2} + \varphi_2^{\tau_7^2} + \varphi_3^{\tau_7^2}) + \\ & + v_4 \varphi_2^{\tau_5} (\varphi_2^{\tau_5^2} - 3\varphi_1^{\tau_5^2}) + v_5 \varphi_1^{\tau_7} \varphi_2^{\tau_7} \varphi_3^{\tau_7} + \\ & + v_6 [\sqrt{3} \varphi_1^{\tau_5} (\varphi_2^{\tau_7^2} - \varphi_1^{\tau_7^2}) + \varphi_2^{\tau_5} (2\varphi_3^{\tau_7^2} - \varphi_1^{\tau_7^2} - \varphi_2^{\tau_7^2})], \end{aligned} \quad (21.12)$$

где подчеркнутые слагаемые являются элементами ЦРБИ.

Если мы, например, хотим исследовать переход $O_h \rightarrow D_{4h}$, то достаточно ограничиться только переменными $\varphi_1^{\tau_5}$ и $\varphi_2^{\tau_5}$, преобразующимися по представлению τ_5 , и вид термодинамического потенциала совпадет с полученным в § 13.

В тех случаях, когда макропараметры являются вторичными параметрами порядка (а это всегда так при переходах с $k \neq 0$), термодинамический потенциал должен строиться по следующей схеме. Выделяется НП $D^{k\nu}$ пространственной группы исходной фазы, ответственное за переход. Находится НП точечной группы исходной фазы (или представление пространственной группы с $k = 0$), по которому преобразуются интересующие нас вторичные переменные. Строится приводимое представление $D^{k\nu} \oplus D^{k=0}$, и по его матрицам находится I -группа и соответствующее ей ЦРБИ.

§ 22. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРО- И МАКРОПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА

Конструирование термодинамического потенциала. Рассмотрим схему построения потенциалов, когда имеется два параметра (в общем случае многокомпонентных). Допустим, что один из этих параметров микроскопический и его трансформационные свойства описываются неприводимыми представлениями пространственной группы, другой параметр макроскопический и его трансформационные свойства описываются неприводимыми представлениями точечной группы.

При построении потенциала могут встретиться два случая, а именно: микро- и макропараметры могут иметь одинаковые трансформационные свойства и различные. Будем обозначать компоненты микроскопического параметра η_λ , а компоненты макроскопического параметра x_α или x_i ($x_\alpha = P_\alpha, M_\alpha$; $x_i = \epsilon_i$). В термодинамическом потенциале будут содержаться два члена, квадратичных по параметрам η_λ и x_α : $r_1 \sum_\lambda \eta_\lambda^2$ и $K \sum_\alpha x_\alpha^2$.

В соответствии с теорией Ландау (§ 1) будем считать, что только r_1 и K зависят от температуры: $r_1 = r_{10}(T - T_{01})$, $K = K_0(T - T_{02})$. Вид остальных

ных слагаемых в термодинамическом потенциале определяется видом инвариантов, содержащихся в соответствующем ЦРБИ. Чтобы найти это ЦРБИ, необходимо построить приводимое представление $D \oplus D_0$, по которому преобразуются переменные η_λ и x_α , и в дальнейшем поступать согласно рекомендациям § 12. Полученный в результате соответствующих вычислений термодинамический потенциал можно записать в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_\eta + \Phi_x + \Phi_{\text{int}}, \quad (22.1)$$

$$\Phi_\eta = r_1 \sum_\lambda \eta_\lambda^2 + \Phi_\eta(\eta_\lambda^3) + \Phi_\eta(\eta_\lambda^4) + \dots, \quad (22.2)$$

$$\Phi_x = K \sum_\alpha x_\alpha^2 + \Phi_x(x_\alpha^3) + \dots, \quad (22.3)$$

$$\Phi_{\text{int}} = a_{\lambda\alpha} \eta_\lambda x_\alpha + b_{\lambda\mu\alpha} \eta_\lambda \eta_\mu x_\alpha + c_{\lambda\mu\alpha\beta} \eta_\lambda \eta_\mu x_\alpha x_\beta + \dots \quad (22.4)$$

или в упрощенной форме:

$$\Phi_{\text{int}} = x g_1(\eta) + x g_2(\eta) x + \dots \quad (22.5)$$

Здесь $g_1(\eta)$ и $g_2(\eta)$ — полиномы относительно компонент параметра η , и так как η не должен преобразовываться по единичному представлению, что означало бы отсутствие перехода, то первое слагаемое в полиноме $g_2(\eta)$ квадратично по η .

Как правило, практическая реализация изложенной процедуры построения ЦРБИ из переменных η и x достаточно трудоемка. С другой стороны, с большинстве случаев можно ограничиться только первыми слагаемыми в Φ_{int} , поэтому при построении можно использовать более простой подход. Суть его состоит в следующем. Необходимо найти такую наименьшую степень n , чтобы разложение представления $(D^{k\nu})^n$ на неприводимые содержало представление $D^{k=0}$. Тогда члены, описывающие взаимодействие параметров η_λ и x_α в потенциале Φ , будут иметь вид $\eta_\lambda^n x_\alpha$.

Несобственные переходы. Наличие связи между параметрами η_λ и x_α обуславливает возникновение ниже точки фазового перехода новых макроскопических свойств, описываемых величинами x_α . Такие переходы принято называть несобственными переходами (§ 27). В последние годы такие переходы интенсивно исследуются в связи с их использованием в приборостроении. Определим, какой вид должен иметь простейший модельный потенциал, описывающий несобственный переход. Рассмотрим сначала случай, когда микро- и макропараметры (η и x) однокомпонентные. В зависимости от трансформационных свойств этих параметров их взаимодействие может описываться членами вида ηx , $\eta^2 x$, ηx^2 , $\eta^2 x^2$. Взаимодействие вида ηx реализуется в тех случаях, когда параметры η и x преобразуются одинаковым образом. Такие переходы называются псевдособственными [6], и они будут рассмотрены отдельно в § 27. Взаимодействие вида $\eta^2 x$ реализуется в тех случаях, когда величина x сама является инвариантом к группе симметрии исходной фазы, и поэтому такой вид взаимодействия не подходит к описанию несобственных переходов. Остальные типы взаимодействия квадратичны по параметру x , и, следовательно, случай однокомпонентного параметра η непригоден для описания несобственного перехода, описываемого взаимодействием, линейным по макроскопической переменной x .

Простейший потенциал, пригодный для описания несобственных переходов, можно построить, предположив, что микроскопический параметр двухкомпонентный $\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$. Если трансформационные свойства переменных η_1 и η_2 таковы, что произведение $\eta_1 \eta_2$ преобразуется либо как компонента полярного или аксиального вектора, либо как компонента тензора деформации, то простейший модельный потенциал для несобственных переходов можно записать в виде

$$\Phi = r_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^4 + \eta_2^4) + u_2 \eta_1^2 \eta_2^2 + Kx^2 + \gamma \eta_1 \eta_2 x.$$

Такой потенциал подробно исследован в работе [6].

Примеры структурных переходов в кристаллах типа перовскита. В кристаллах KMnF_3 , CsPbBr_3 , CsPbCl_3 наблюдается последовательность из двух структурных переходов, описание которых можно найти в § 20. Один из структурных переходов описывается модами точки M (звезда $\{k11\}$) зоны Брюллюэна, другой — модами точки R (звезда $\{k13\}$). В KMnF_3 сначала наблюдается переход по звезде $\{k13\}$ ($T_{c1} = 191 \text{ K}$), затем переход по звезде $\{k11\}$ ($T_{c2} = 90 \text{ K}$). В соединениях CsPbBr_3 и CsPbCl_3 наблюдается обратная последовательность структурных переходов: при понижении температуры первыми смягчаются моды точки M ($\{k11\}$), затем моды точки R ($\{k13\}$). И в том и другом случае последовательность структурных переходов может быть описана одним потенциалом вида

$$\Phi_\eta = r_2(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + u_{1\eta}(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + u_{2\eta}(\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2) + v_\eta(\eta_1^6 + \eta_2^6 + \eta_3^6), \quad (22.6)$$

$$\Phi_\xi = r_1(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) + u_{1\xi}(\xi_1^4 + \xi_2^4 + \xi_3^4) + u_{2\xi}(\xi_1^2 \xi_2^2 + \xi_1^2 \xi_3^2 + \xi_2^2 \xi_3^2) + v_\xi(\xi_1^6 + \xi_2^6 + \xi_3^6), \quad (22.7)$$

$$\Phi_{\eta\xi} = \gamma_1(\eta_1^2 \xi_1^2 + \eta_2^2 \xi_2^2 + \eta_3^2 \xi_3^2) + \gamma_2[\xi_1^2(\eta_2^2 + \eta_3^2) + \xi_2^2(\eta_1^2 + \eta_3^2) + \xi_3^2(\eta_1^2 + \eta_2^2)], \quad (22.8)$$

где параметры η_λ описывают переход в точке M , а ξ_λ — в точке R [7]. В рассматриваемых примерах CsBrCl_3 и CsPbCl_3 первый структурный переход является переходом первого рода, поэтому в потенциалах (22.6) и (22.7) необходимо учесть члены шестой степени по параметрам η_λ и ξ_λ . Так как ниже будет анализироваться не вся фазовая диаграмма, а только конкретный переход, то для упрощения расчетов в разложениях (22.6) и (22.7) учтены не все инварианты шестой степени. Имея потенциал (22.6) — (22.8), можно изучать эффекты взаимодействия двух структурных переходов. Мы, однако, сосредоточимся на эффектах взаимодействия микро- и макропараметров вблизи одного из структурных переходов.

В исследовании структурных переходов большую роль играют ультразвуковые измерения, поскольку анализ аномалий скоростей звука в окрестности фазовых переходов дает информацию о поведении параметров порядка. Чтобы иметь возможность теоретического описания такого рода экспериментов, необходимо добавить к потенциалам (22.6) — (22.8) члены,

описывающие упругую энергию кристалла:

$$\begin{aligned} \Phi_x = & \frac{1}{2} C_{11}^0 (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) + C_{12}^0 (x_1 x_2 + x_1 x_3 + x_2 x_3) + \\ & + \frac{1}{2} C_{44}^0 (x_4^2 + x_5^2 + x_6^2) \end{aligned} \quad (22.9)$$

и энергию взаимодействия тензора деформации с параметрами порядка [7]:

$$\begin{aligned} \Phi_{x\eta\xi} = & \delta_1 (x_1 \eta_1^2 + x_2 \eta_2^2 + x_3 \eta_3^2) + \delta_2 [x_1 (\eta_2^2 + \eta_3^2) + \\ & + x_2 (\eta_1^2 + \eta_3^2) + x_3 (\eta_1^2 + \eta_2^2)] + \delta_3 (x_1 \xi_1^2 + x_2 \xi_2^2 + x_3 \xi_3^2) + \\ & + \delta_4 [x_1 (\xi_2^2 + \xi_3^2) + x_2 (\xi_1^2 + \xi_3^2) + x_3 (\xi_1^2 + \xi_2^2)] + \\ & + \delta_5 (x_4 \xi_2 \xi_3 + x_5 \xi_1 \xi_3 + x_6 \xi_1 \xi_2), \end{aligned} \quad (22.10)$$

где x_i — стандартное обозначение компонент тензора деформации (§ 21). Выражение (22.10) легко конструируется прямым методом, который описан в § 11.

Рассмотрим первый структурный переход, описываемый модами точки $M(\{k11\})$. Группа симметрии диссимметричной фазы, согласно [7], — D_{4h}^5 . Этих данных достаточно, чтобы определить тип решения (00η) , отвечающий переходу $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^5$. Интересуясь только этим конкретным переходом, запишем на основании формул (22.6)–(22.10) эффективный потенциал:

$$\Phi_{\text{эфф}} = r_1 \eta^2 + u_{1\eta} \eta^4 + v_{\eta} \eta^6 + \delta_1 x_3 \eta^2 + \delta_2 (x_1 + x_2) \eta^2 + \Phi_x, \quad (22.11)$$

или, исключая переменные x_i из условия $\partial \Phi / \partial x_i = 0$, потенциал

$$\Phi_{\text{эфф}} = r_1 \eta^2 + u'_{1\eta} \eta^4 + v_{\eta} \eta^6, \quad (22.12)$$

$$u'_{1\eta} = u_{1\eta} - \frac{(C_{11}^0 + C_{12}^0) \delta_1^2 + 2C_{11}^0 \delta_2^2 - 4C_{12}^0 \delta_1 \delta_2}{2(C_{11}^0 + 2C_{12}^0)(C_{11}^0 - C_{12}^0)} \quad (22.13)$$

Потенциал типа (22.12) подробно исследован в § 16, где было показано, что в случае $u'_{1\eta} < 0$ уравнение состояния допускает решение, описывающее переход первого рода. Температура перехода T_{c2} и скачок параметра порядка в T_{c2} описываются выражениями

$$T_{c2} = T_{c2}^0 + u_{1\eta}'^2 / 4r_{20} v_{\eta}, \quad (22.14)$$

$$\Delta \eta = \eta_s |_{T=T_{c2}} = -u'_{1\eta} / 2v_{\eta}. \quad (22.15)$$

Используя эти результаты, легко вычислить аномалии модулей упругости в точке перехода, которые считаются по формуле [8]

$$C_{ij} = C_{ij}^0 - \sum_{\lambda\mu} \Phi_{\lambda\mu}^{-1} (\partial^2 \Phi_{\text{эфф}} / \partial \eta_{\lambda} \partial x_i)_s (\partial^2 \Phi_{\text{эфф}} / \partial \eta_{\mu} \partial x_j)_s, \quad (22.16)$$

$$\Phi_{\lambda\mu} = \partial^2 \Phi_{\text{эфф}} / \partial \eta_{\lambda} \partial \eta_{\mu}. \quad (22.17)$$

В результате можно записать значения модулей упругости выше температуры перехода ($T > T_{c2}$):

$$C_{ij} = C_{ij}^0, \quad (22.18)$$

и ниже температуры перехода ($T < T_{c2}$):

$$C_{11} = C_{11}^0 - \delta_2^2 / (2u_{1\eta} + 6v_{\eta}\eta_s^2), \quad C_{44} = C_{44}^0, \\ C_{12} = C_{12}^0 - \delta_2^2 / (2u_{1\eta} + 6v_{\eta}\eta_s^2), \quad C_{33} = C_{33}^0 - \delta_1^2 / (2u_{1\eta} + 6v_{\eta}\eta_s^2). \quad (22.19)$$

Зависимость η_s от температуры определяется из условия $\partial\Phi_{\text{эфф}}/\partial\eta = 0$. Заменяя η_s на $\Delta\eta$, получаем скачки модулей упругости в точке фазового перехода. Аналогично можно описать второй структурный переход.

Сравнивая полученные зависимости модулей C_{ij} от температуры с экспериментальными данными, полученными из измерений аномалий скоростей звука, можно получить информацию о феноменологических параметрах, входящих в потенциал (22.6) – (22.10).

§ 23. ФЕРРОИКИ

Классификация диссимметричных фаз по макросвойствам. Материал предыдущих глав был посвящен различным аспектам симметричного и термодинамического описания фазовых переходов, основанного на анализе трансформационных свойств микроскопического параметра порядка. Было, в частности, установлено (§ 9), что понижение симметрии кристалла при фазовом переходе приводит к образованию доменной структуры, в которой можно выделить поворотные, лучевые и трансляционные домены. Наличие поворотных и лучевых доменов обусловлено понижением поворотной симметрии кристалла, а наличие трансляционных доменов связано с изменением трансляционной симметрии. Соответственно все фазовые переходы можно разбить на два типа. К первому типу можно отнести переходы, в которых точечная группа диссимметричной фазы G_D^0 не совпадает с точечной группой исходной фазы G^0 ($G_D^0 \subset G^0$). Ко второму типу (подробное обсуждение в § 24) принадлежат переходы, для которых точечные группы исходной и диссимметричной фаз совпадают ($G_D^0 = G^0$). Для кристаллов, испытывающих переходы первого типа, часто используется название *ферроиков* [9]. Очевидно, что вследствие понижения точечной симметрии диссимметричная фаза в ферроиках, помимо микроскопических параметров порядка, должна описываться макроскопическими переменными. Например, если в кристалле наблюдается фазовый переход с $k = 0$ из исходной фазы с кубической симметрией в тетрагональную диссимметричную фазу, то диссимметричная фаза должна состоять из трех доменов. Каждый домен отличается от остальных тензором деформации, описывающим спонтанную деформацию исходной кубической ячейки вдоль одного из ребер x, y, z . Физическая природа спонтанной микроскопической переменной, возникающей при фазовом переходе, лежит в основе классификации кристаллов, претерпевающих фазовые переходы. Так, ферроэлектриком или ферромагнетиком называются вещества, в которых при фазовом переходе возникает вектор спонтанной поляризации или намагниченности. Ферроэластиком называется

Классификация ферроиков [10]

Тип ферроика	Макропеременные, характеризующие домены	Поле переключения доменов	Примеры
Ферроэлектрик	Спонтанная поляризация	Электрическое поле	BaTiO_3
Ферроэластик	Спонтанная деформация	Механические напряжения	$\beta\text{-Au}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}$
Ферромагнетик	Спонтанная намагниченность	Магнитное поле	Fe_3O_4
Ферробизелектрик	Диэлектрическая восприимчивость	Электрическое поле	
Ферробимагнетик	Магнитная восприимчивость	Магнитное поле	NiO
Ферробизластик	Коэффициенты упругости	Механические напряжения	SiO_2
Ферроэластоэлектрик	Пьезоэлектрические коэффициенты	Электрическое поле или механические напряжения	
Ферромагнетоэластик	Пьезомагнитные коэффициенты	Магнитное поле или механические напряжения	CoF_2
Ферромагнетоэлектрик	Магнитоэлектрические коэффициенты	Магнитное поле или электрическое поле	Cr_2O_3

кристалл, в котором диссимметричная фаза описывается тензором спонтанной деформации, и т.д. Основанная на этих принципах классификация кристаллов приведена в табл. 6.3. Для того чтобы определить, к какому разделу табл. 6.3 относится конкретный фазовый переход $G^0 \rightarrow G_D^0$, необходимо найти представление D_0^0 точечной группы G^0 , описывающее изменение симметрии $G^0 \rightarrow G_D^0$, и затем вычислить его базисные функции из компонент материального тензора. Если можно составить базисные функции из компонент вектора поляризации, то имеем ферроэлектрический переход. Если же отличные от нуля базисные функции представления D_0^0 строятся из компонент полярного тензора четвертого ранга, то фазовый переход является ферробизластическим, и т.д.

Экспериментально определение типа ферроика сводится к нахождению комбинации внешних полей, переключающих домены. Так, например, если доменная структура не наблюдается в поляризованном свете, а внешние напряжения переключают домены, то кристалл, в котором реализуется эта доменная структура, является ферробизластиком. Если же доменная структура наблюдается в поляризованном свете, то имеет место ферроэластический переход.

Ферроики, в которых все домены различаются спонтанными макропеременными (как это было в рассмотренном выше примере), называются полными ферроиками. Если же не все домены, а только часть имеет разные

спонтанные макропеременные, то соответствующий кристалл называется частичным ферроиком [9]. Например, пусть переход $G^0 = O_h \rightarrow G_D^0 = D_{4h}$ сопровождается удвоением исходной элементарной ячейки. Тогда при переходе должно возникнуть шесть типов доменов, которые можно разбить на три пары. Каждая пара отличается от остальных деформацией исходной кубической ячейки. Домены внутри пары имеют одинаковую деформацию и отличаются сдвигом на соответствующую трансляцию. Кристалл, испытывающий такой переход, относится к классу частичных ферроиков. Следует отметить, что классификация на полные и частичные ферроики основана на симметричных принципах, тогда как подразделение на собственные и несобственные переходы основано на трансформационных свойствах соответствующих параметров (§ 22).

Рассмотрим кратко основные типы ферроиков.

Ферроэлектрики. Это — наиболее исследованный класс ферроиков. Как видно из табл. 6.3, макроскопической переменной, описывающей ферроэлектрические переходы, является полярный вектор — тензор первого ранга. Поскольку вектор преобразуется по представлению с размерностью не выше трех, любой собственный ферроэлектрический переход должен описываться одним из двенадцати типов термодинамических потенциалов, отвечающих кристаллографическим точечным I -группам (§ 14). ЦРБИ этих групп приведены в § 14.

В случае несобственных ферроэлектриков процедура построения потенциала несколько усложняется. А именно, необходимо, анализируя соотношения пространственных групп исходной и конечной фаз, найти релевантное НП D^v . Затем, анализируя изменение точечной симметрии при переходе, находим представление D_0^v , описывающее трансформационные свойства вектора поляризации. ЦРБИ строится по описанной в § 12 методике для представления $D^v \oplus D_0^v$. Подробный анализ несобственных ферроэлектриков, которые не являются одновременно ферроэластиками, содержится в работе [11]. Оказалось, что переходы такого рода описываются тремя потенциалами:

$$\Phi_1 = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_2\eta_1^2\eta_2^2 + KP^2 + f(\eta_1, \eta_2, P), \quad (23.1)$$

где

$$f(\eta_1, \eta_2, P) = (\vec{\delta}P)\eta_1\eta_2 \quad \text{или} \quad f(\eta_1, \eta_2, P) = (\vec{\delta}P)(\eta_1^2 - \eta_2^2),$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & r(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)^2 + \\ & + u_2(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2) + KP^2 + (\vec{\delta}P)\eta_1\eta_2\eta_3, \end{aligned} \quad (23.2)$$

$$\begin{aligned} \Phi_3 = & r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^3 + u_2(\eta_1^2 - \eta_2^2)^3 + \\ & + KP^2 + (\vec{\delta}P)\eta_1(\eta_1^2 - 3\eta_2^2). \end{aligned} \quad (23.3)$$

Первый потенциал (23.1) описывает несобственные ферроэлектрические переходы в орторомбических и тетрагональных кристаллах и отвечает различным двумерным НП пространственных групп для разных точек зон Бриллюэна.

Второй потенциал (23.2) относится к несобственным переходам в гексагональных кристаллах по трехмерным НП точки M зоны Бриллюэна.

Примеры соединений, испытывающих ферроэластический переход

Соединения	Исходная фаза	Диссимметричная фаза	T_c (K)
собственные			
V_3Si	O_h^1	D_{3h}^2	21
$InTl$	O_h^1	D_{4h}^{17}	320
KNO_3	O_h^1	D_{3d}^2	295
$TbVO_4$	D_{4h}^{19}	D_{2h}^2	33
несобственные			
$SrTiO_3$	O_h^1	D_{4h}^{18}	196
$SmAlO_3$	O_h^1	D_{4h}^{18}	653
$CuAu$	O_h^1	D_{2h}^{18}	—
VO_2	D_{4h}^{18}	C_{2h}^5	343
Hg_2Cl_2	D_{4h}^{18}	D_{2h}^{18}	185

Двумерные НП точки K гексагональной зоны Бриллюэна приводят к потенциалу (23.3). В этом потенциале, в отличие от потенциалов (23.1) и (23.2), включены инварианты шестой степени по параметрам η_1 и η_2 , так как среди инвариантов четвертой степени в этом случае нет анизотропных.

Ферроэластики. В качестве макроскопической переменной, описывающей фазовые переходы в ферроэластиках, выступает тензор деформации — тензор второго ранга. Ферроэластики можно рассматривать как механический аналог ферромагнетиков. Так, в ферроэластиках наблюдаются гистерезисные петли в переменных деформация — напряжение. Доменная структура в ферроэластиках, возникающая при переходе, может наблюдаться в поляризованном свете. В табл. 6.4 приведены некоторые примеры собственных и несобственных ферроэластиков.

Термодинамическое описание и симметричный анализ фазовых переходов в ферроэластиках проводится по такой же схеме, что и в случае ферроэлектриков. Исчерпывающие таблицы, в которых для каждого перехода, задаваемого изменением симметрии, указано релевантное НП, I -группа, ЦРБИ и вид потенциала, содержатся в работе [12].

Ферробизлектрики и ферробимагнетики. По определению к классу ферробизлектриков и ферробимагнетиков должны относиться сегнетоэлектрики (ферромагнетики) и антисегнетоэлектрики (антиферромагнетики). Однако в сегнетоэлектриках и ферромагнетиках наличие спонтанного вектора поляризации и намагниченности маскирует ферробизлектрические (ферробимагнитные) свойства, которые должны описываться вектором поляризации или намагниченности, индуцируемым внешним полем. Как уже отмечалось, одним из экспериментальных методов определения типа, к которому принадлежит фазовый переход, является переключение доменов внешним полем за счет различия макроскопических характеристик разных доменов. Отсюда следует, что проявление ферробизлектрических и ферробимагнитных эффектов следует ожидать у антисегнетоэлектриков (антифер-

ромагнетиков) с сильной анизотропией тензора диэлектрической (магнитной) восприимчивости [10].

Так как тензор диэлектрической и магнитной восприимчивости является тензором второго ранга, то симметричные свойства ферробизлектриков (ферробимагнетиков) должны быть такими же, как у ферроэластиков. Таким образом, все ферроэластики должны обладать также ферробизлектрическими (магнитными) свойствами. Например, NiO является ферроэластиком, что подтверждается прямым наблюдением доменной структуры и смещением доменных границ под действием внешних напряжений. Помещая кристаллы NiO в магнитное поле, также наблюдают смещение доменных границ, что позволяет отнести кристаллы NiO к классу ферробимагнетиков.

Ферроики высшего порядка. В соответствии с описанной выше классификацией ферроиков к ферроикам высшего порядка относятся кристаллы, в которых фазовые переходы сопровождаются появлением спонтанных тензорных величин ранга три и выше. В зависимости от природы этих величин ферроики высшего порядка подразделяются на ферроэластоэлектрики, которые характеризуются появлением спонтанных компонент пьезоэлектрического тензора d , ферробизластики, которые характеризуются появлением спонтанных компонент тензора упругости C_{ij} , и собственно ферроики высшего порядка.

Так же как и в случае ферроэлектриков и ферроэластиков, можно перечислить все типы изменения точечной симметрии для ферроиков высшего порядка (табл. 6.5). В левой колонке табл. 6.5 дано название ферроика и указано физическое представление, по которому преобразуются соответствующие тензорные компоненты. Отличные от нуля спонтанные компоненты тензоров, которые могут возникнуть при конкретном фазовом переходе, указаны в последней колонке табл. 6.5.

С помощью табл. 6.5 можно перечислить все пространственные группы, которые могут иметь ферроики высшего порядка. Как показано в работе [13], таких групп 147. Анализ НП этих 147 пространственных групп и их базисных функций, построенных из компонент тензоров третьего, четвертого и высшего рангов, показал (см. также [14]), что собственные ферроики высшего порядка описываются одномерными НП с $k = 0$; при этом должно происходить понижение точечной симметрии кристалла в два раза, т.е. $\|G_D\|/\|G\| = 2$. А несобственные ферроики высшего порядка могут описываться как многомерными НП с $k = 0$, так и НП с $k \neq 0$.

Конкретных примеров ферроиков высшего порядка в настоящее время известно мало. Это связано с трудностью их идентификации. Обычные ферроики, такие как ферроэластики, легко распознаются по оптическим индикатрисам, которые различны для разных доменов [3]. В ферроиках высших порядков различные двойники уже не отличаются ни спонтанной деформацией $\epsilon_{\alpha\beta}$, ни оптическими индикатрисами, в силу чего их довольно трудно обнаружить. Например, в случае ферробизластиков двойники, появляющиеся в низкосимметричной фазе, под влиянием внешних сил испытывают эффекты только второго порядка. А именно, смена знака прикладываемого напряжения не меняет направления смещения доменных границ [3]. Такой эффект обнаружен при $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходе в кварце, который является одновременно ферробизластиком и ферроэластоэлектриком.

Типы изменения точечной симметрии для ферроиков высшего порядка [13]

Обозначения: $d_{i\mu}$ — пьезоэлектрический тензор, $C_{\lambda\mu}$ — коэффициент упругости, $L_{\lambda\mu\nu}$ — полярный тензор шестого ранга, I — ферроэластоэлектрик, II — ферробизластик, III — ферроэластоэлектрик и ферробизластик, IV — ферроики высшего порядка.

Тип ферроика	Изменение симметрии		Спонтанные компоненты тензоров
I $\vec{D}_V \times [D_V]^2$	mmm	$\overline{222}$	d_{14}, d_{25}, d_{36}
	$4/m$	$\overline{4}$	$d_{14}, d_{15}, d_{31}, d_{36}$
	$4/mmm$	$\overline{422}$	d_{14}
	$\overline{4/mmm}$	$\overline{42m}$	d_{14}, d_{36}
	$\overline{3m}$	$\overline{32}$	d_{14}, d_{11}
	$6/m$	$\overline{6}$	d_{11}, d_{22}
	$\overline{6}m2$	$\overline{6}$	d_{11}
	$6mm$	$\overline{6}$	d_{14}
	$6/mmm$	$\overline{6}$	d_{11}, d_{22}
	$6/mmm$	$\overline{6}m2$	d_{22}
	$6/mmm$	$\overline{622}$	d_{14}
	$m3$	$\overline{23}$	d_{14}
	$\overline{432}$	$\overline{23}$	d_{14}
	$m3m$	$\overline{43m}$	d_{14}
	$m3m$	$\overline{23}$	d_{14}
II $[[D_V]^2]^2$	$4/mmm$	$\overline{4/m}$	C_{16}
	$\overline{3m}$	$\overline{3}$	C_{15}
	$6/m$	$\overline{3}$	C_{14}, C_{25}
	$6/mmm$	$\overline{3m}$	C_{14}
	$6/mmm$	$\overline{3}$	C_{14}, C_{25}
III $D_V \times [D_V]^2$ и $[[D_V]^2]^2$	$\overline{42m}$	$\overline{4}$	d_{15}, d_{31}, C_{16}
	$4mm$	$\overline{4}$	d_{14}, C_{16}
	$4/mmm$	$\overline{4}$	$d_{14}, d_{15}, d_{31}, d_{36}, C_{16}$
	$3m$	$\overline{3}$	d_{11}, d_{14}, C_{15}
	$\overline{6}$	$\overline{3}$	$d_{11}, d_{22}, C_{14}, C_{25}$
	$\overline{6}m2$	$\overline{32}$	d_{14}, C_{14}
	$\overline{622}$	$\overline{32}$	d_{11}, C_{14}
	$6mm$	$\overline{3m}$	d_{11}, C_{14}
	$6mm$	$\overline{3}$	$d_{11}, d_{22}, d_{14}, C_{14}, C_{25}$
	$6/mmm$	$\overline{32}$	d_{11}, d_{14}, C_{14}
IV	$6/mmm$	$\overline{6/m}$	L_{116}, L_{145}
	$\overline{43m}$	$\overline{23}$	$L_{113} - L_{112}, L_{166} - L_{155}$
	$m3m$	$m3$	$L_{113} - L_{112}, L_{166} - L_{155}$
	$m3m$	$\overline{432}$	полярный тензор 9-го ранга

Список соединений, в которых можно ожидать фазовых переходов, сопровождающихся спонтанным появлением тензоров высокого ранга ($r > 3$) [13]

Обозначения: P — собственный переход, I — несобственный переход.

Тип	Соединение	Прафаза	Диссимметричная фаза	Тип перехода
Ферробизластики	$K_2OsO_2(OH)_4$	$I4/mmm$	$I4/m$	P
	AsI_3	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$	P
	$FeSiF_6 \cdot 6H_2O$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}$	P
Ферроэластоэлектрики	PNb_2O_5	$I4/m$	$I\bar{4}$	P
	$CuCr_2O_4$	$I4_1/amd$	$I\bar{4}2d$	P
	$Cs_3As_2Cl_9$	$P\bar{3}m1$	$P321$	P
	N_2	$Pa3$	$P2_13$	P
	$KAlO_2$	$Fd3m$	$P2_13$	I
	BiF_3	$Fm3m$	$P\bar{4}3m$	I
Ферроэластоэлектрики и ферробизластики	Na_2ThF_6	$P\bar{6}2m$	$P321$	P
Феррики высшего порядка	$K_3W_2Cl_9$	$P6_3/mmc$	$P6_3/m$	P
	K_2NaAlF_6	$Fm3m$	$Pa3$	I
	$N_2H_6Cl_2$	$Fm3m$	$Pa3$	I

Приведем примеры ферроиков высших порядков. Сульфат железа FeS является представителем несобственного ферроэластоэлектрика. При $T = 410$ К происходит переход $P6_3/mmc \rightarrow P\bar{6}2c$, который описывается шестикомпонентным параметром порядка, преобразующимся по НП точки H зоны Бриллюэна.

Собственный ферроэластоэлектрический переход $Pm3m \rightarrow P\bar{4}3m$ наблюдается в NH_4Cl при $T = 243$ К.

Представителем ферробизластиков, испытывающих собственный переход $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}$ при $T = 648$ К, является $LaCoO_3$.

В табл. 6.6 приведены вещества, которые на основе их структурных данных могут быть ферроиками высших порядков [13]. Принцип отбора этих соединений состоит в том, что структуру каждого соединения можно рассматривать как слабоискаженный вариант более симметричной гипотетической структуры G_0 . Соотношение точечных групп G^0 и G_0^0 при этом не должно противоречить данным табл. 6.5. Принципы поиска групп G_0 такие же, как при выборе прафазы (§ 10).

В заключение отметим, что, кроме рассмотренной в данном параграфе классификации фазовых переходов, существуют другие способы классификации, основанные на других принципах [15]. Так, различают дисторсионные сегнетоэлектрические фазовые переходы и переходы типа упорядочения. Дисторсионные сегнетоэлектрические переходы подразделяются на ферродисторсионные (переходы с $k = 0$) и антиферродисторсионные ($k \neq 0$) переходы, и т.д.

Фазовые переходы с сохранением кристаллического класса. Как было отмечено выше, сам факт появления при фазовом переходе спонтанной макроскопической величины вне зависимости от ее физического содержания может служить основой для классификации фазовых переходов. Так было введено понятие *ферроик*, обозначающее обширный класс кристаллических веществ, в которых фазовый переход может сопровождаться возникновением спонтанных макроскопических переменных. Очевидно, что к противоположному классу "неферроиков" должны относиться все остальные вещества.

Основным теоретико-групповым признаком ферроиков является обязательное изменение при фазовом переходе точечной симметрии кристалла, так как именно симметрия конечной и исходной фаз определяет природу спонтанных макроскопических величин. Основным теоретико-групповым признаком неферроиков является обязательное сохранение при фазовом переходе точечной симметрии кристалла и изменение трансляционной симметрии. Поэтому наряду с термином неферроик, введенным в работе [16], мы будем также говорить о трансляционном фазовом переходе.

Все возможные трансляционные фазовые переходы фактически перечислены в таблицах подгрупп пространственных групп [17]. Из этих таблиц видно, что большинство возможных трансляционных переходов описывается однолучевыми звездами. В случае многолучевых звезд трансляционный переход описывается полнолучевым каналом.

Для исчерпывающего описания всех потенциальных неферроиков необходимо для каждого трансляционного перехода из таблиц [17] найти релевантное НП, его образ (*I*-группу) и построить ЦРБИ. Эта программа полностью выполнена в работе [16], но только для случая трансляционных фазовых переходов второго рода. Из результатов этой работы следует, что по численности трансляционные переходы сравнимы с таким обширным классом ферроиков, как ферроэластики (§ 23). Оказывается, что из 230 пространственных групп 167 могут быть взяты в качестве группы симметрии исходной фазы неферроиков. Для этих 167 групп выявлено 1800 возможных трансляционных переходов, которые описываются 1713 активными НП 65 точек зон Бриллюэна. Из них 1191 НП одномерно и относится к случаю однолучевой звезды. Фазовые переходы в этих случаях сопровождаются удвоением примитивной ячейки. Для двухлучевых звезд 13 точек зон Бриллюэна найдено 330 активных НП. Соответствующие переходы должны сопровождаться учетверением примитивной ячейки кристалла. Остальные случаи относятся к трех-, четырех- и шестимерным НП.

Все 1713 активных НП сводятся к 15 *I*-группам: одна одномерная — C_i , четыре двумерные — C_{4v} , C_4 , C_{6v} , C_6 , две трехмерные — T_h , O , пять четырехмерных и три шестимерных. При анализе физических свойств вместо 15 различных потенциалов можно воспользоваться девятью, если при конструировании потенциалов из элементов ЦРБИ для шестимерных *I*-групп и *I*-групп C_6 и C_{6v} ограничиться инвариантами шестой степени, а в остальных случаях инвариантами четвертой степени.

Наконец, опираясь на определение неферроиков, можно сделать следующие выводы о поведении различных физических свойств неферроиков в окрестности трансляционного фазового перехода. Во-первых, так как тран-

сляционные переходы не сопровождаются изменением точечной симметрии, то в низкосимметричных фазах должны наблюдаться только антифазные домены. Отсутствие поворотных доменов ниже точки фазового перехода может служить экспериментальным указанием на принадлежность исследуемого соединения к классу неферроиков. Во-вторых, из-за сохранения точечной симметрии в неферроиках не будут спонтанно появляться в точке фазового перехода макроскопические переменные x . Различные аномалии физических характеристик неферроиков будут проявляться как аномалии макроскопических величин, существующих в исходной фазе.

Перечисленные особенности трансляционных фазовых переходов усложняют экспериментальное их обнаружение. Одним из факторов, по которому можно судить о происшедшем трансляционном переходе, является наличие сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах. При этом рефлексy, отвечающие исходной фазе, в точке перехода не должны расщепляться, что является следствием сохранения точечной симметрии при таких переходах.

Примеры неферроиков. В заключение перечислим несколько соединений, которые, как установлено, являются неферроиками. В упорядочивающемся сплаве Cu_3Au /при 394°C происходит трансляционный фазовый переход $Fm3m \rightarrow Pm3m$. Он описывается НП τ , точки X группы $Fm3m$. В переходе участвуют все три луча звезды $\{k10\}$. Это же представление описывает структурные переходы в соединениях PrTe , EuS , EuSe , EuTe , в которых исходная фаза $Fm3m$ имеет структуру NaCl , а диссимметричная фаза $Pm3m$ — структуру CsCl . В соединениях SmTe и EuO также наблюдается переход типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$, но он сопровождается электронным переходом. Все перечисленные переходы типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ могут индуцироваться и давлением. Так, например, структурный переход в EuO наблюдается при 400 кбар, в EuS — при 215 кбар, в EuSe — при 145 кбар и т.д. [18, 19].

Среди представителей орторомбического класса наиболее интересными представителями неферроиков являются соединения типа KMnF_4 [16]: KFeF_4 , KVF_4 , KTiF_4 . В KFeF_4 , например, при 290°C происходит трансляционный фазовый переход $Ammm \rightarrow Amma$. Он описывается НП точки Z . В этом же соединении при 95°C наблюдается еще один трансляционный переход $Amma \rightarrow Pmmn$, который описывается НП точки Y . Последний переход наблюдается также в KVF_4 при 255°C и в KTiF_4 — при 215°C [20, 21].

Трансляционный фазовый переход $R3m \rightarrow R3c$ обнаружен при 275°C в NaNO_3 , который описывается представлением точки Z . В YMnO_3 при 1000°C был обнаружен трансляционный переход $P6_3/mmc \rightarrow P6_3/mcm$ с утроением ячейки, описывающийся волновым вектором $k = (2/3, -1/3, 0)$ (точка K). Этот переход оказывается переходом первого рода, так как НП не удовлетворяет условию Ландау. В соединениях типа AB_3 (Mg_3Gd и Ti_3Al) обнаружен переход $P6_3/mmc \rightarrow P6_3/mmc$ с учетверением ячейки. Переход описывается НП точки M ($k = (1/2, 0, 0)$). Так же как и в предыдущем примере, этот переход первого рода, так как НП является пассивным. Более полный список неферроиков приведен в работе [16].

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

§ 25. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Конструирование потенциала для системы во внешнем поле. При построении термодинамического потенциала Φ , описывающего влияние внешнего поля X на фазовый переход, следует различать две ситуации. Первая возникает, когда роль параметра порядка играет макроскопическая величина x (например, поляризация, намагниченность, деформация). В этом случае учет внешнего поля сводится либо к добавлению к термодинамическому потенциалу члена xX , где x — обобщенная переменная, а X — сопряженное ей поле (уравнение состояния тогда имеет обычный вид $\partial\Phi/\partial x = 0$), либо потенциал остается неизменным, а уравнение состояния принимает вид $X = \partial\Phi/\partial x$.

В тех случаях, когда роль параметра порядка играют микроскопические переменные η , внешнее поле X может оказывать только косвенное влияние на эти переменные через их связь с макроскопическими переменными x , сопряженными данному полю X . При этом термодинамический потенциал строится в соответствии с рекомендациями § 21, а внешнее поле вводится либо в виде члена xX , либо учитывается в форме записи уравнений состояния.

Запись термодинамического потенциала в виде (22.1) — (22.5) предполагает, что переменные x являются независимыми термодинамическими переменными. В ряде случаев удобнее в качестве независимых переменных выбирать обобщенные силы X ($X = E, P, H$), так как практически на эксперименте эти величины легче варьировать, чем обобщенные термодинамические переменные x ($x = P, \epsilon_{ij}, m$). Поскольку обобщенные термодинамические переменные x и сопряженные им обобщенные силы X имеют одинаковую симметрию, то потенциал Φ для η и x можно записать в виде, аналогичном (22.1) — (22.5):

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_\eta + \Phi_X + \Phi_{\text{int}}, \quad (25.1)$$

$$\Phi_\eta = r_1 \sum_\lambda \eta_\lambda^2 + \Phi_\eta(\eta_\lambda^3) + \Phi_\eta(\eta_\lambda^4) + \dots, \quad (25.2)$$

$$\Phi_X = L \sum_\alpha X_\alpha^2 + \Phi_X(X_\alpha^3) + \dots, \quad (25.3)$$

$$\Phi_{\text{int}} = Xg_1(\eta) + Xg_2(\eta)X + \dots \quad (25.4)$$

Обобщенная переменная x при такой записи потенциала описывается выражением

$$x = (\partial\Phi/\partial X)_\eta. \quad (25.5)$$

Фазовая диаграмма для модели η^4 . На простых моделях с однокомпонентным параметром порядка проиллюстрируем основные принципы построения фазовых диаграмм в переменных T, X . Начнем с потенциала вида

$$\Phi = rx^2 + ux^4 - Xx. \quad (25.6)$$

Связь параметра порядка x с полем X описывается уравнением состояния

$$2rx + 4ux^3 = X. \quad (25.7)$$

Функция $x(X)$ для разных значений $r = r'_0(T - T_0)$ изображена на рис. 7.1. Анализ уравнения состояния (25.7) позволяет построить график зависимости параметра x от температуры T (коэффициента r) при разных значениях поля X (рис. 7.2). Участки 3–4 и 7–6 кривой $x(X)$ на рис. 7.1 отвечают метастабильным состояниям. Участки 4–5 и 5–6 отвечают неустойчивым состояниям с отрицательными значениями второй производной ($\partial^2 \Phi / \partial x^2 < 0$) или с отрицательной обратной восприимчивостью χ^{-1} , поскольку имеет место соотношение

$$\chi^{-1} = (\partial X / \partial x)_s = (\partial^2 \Phi / \partial x^2)_s. \quad (25.8)$$

Символ s указывает, что соответствующая величина берется при $X = 0$.

Анализ кривых $x(X)$, приведенных на рис. 7.1, позволяет построить зависимость потенциала Φ от поля X при $T < T_0$, которая представлена на рис. 7.3.

Из графиков $x(X)$ и $\Phi(X)$ видно, что при изменении поля X параметр порядка x и энергия системы должны испытывать скачки между состояниями, отвечающими точкам 4–8 и 2–6. На эксперименте должна наблюдаться петля гистерезиса 2–3–4–8–7–6. Коэрцитивное поле равно $(1/2)(X_6 - X_4)$.

Анализируя графики $x(X)$ (рис. 7.1) и $\Phi(X)$ (рис. 7.3), можно построить фазовую диаграмму, которая изображена на рис. 7.4. Как видно из рис. 7.4, в точке O меняется род фазового перехода (трикритическая точка).

Фазовая диаграмма для модели η^6 . В целом ряде соединений экспериментально наблюдаются фазовые переходы первого рода, а трансформацион-

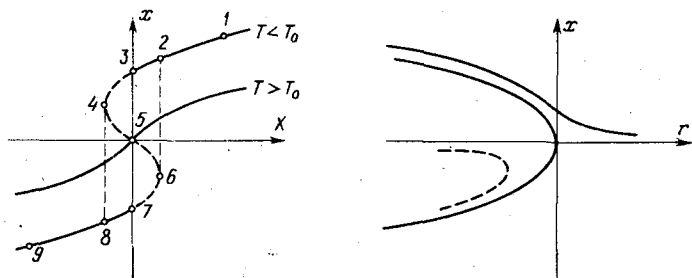
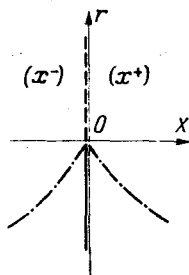
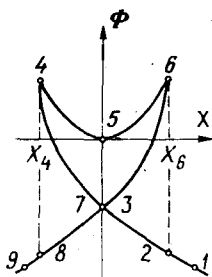


Рис. 7.1. Полевая зависимость параметра x при $T > T_0$ и $T < T_0$ для потенциала (25.6). Сплошные линии – устойчивые состояния системы, штриховые линии – неустойчивые состояния.

Рис. 7.2. Зависимость параметра порядка x от температуры ($r = r'_0(T - T_0)$) при $X > 0$. Сплошные линии – устойчивые состояния системы, штриховая линия – неустойчивые состояния.



Р и с. 7.3. Зависимость минимизированного потенциала Φ от поля X при $T < T_0$.

Р и с. 7.4. Фазовая диаграмма для системы с потенциалом (25.6). Штриховая линия – фазовые переходы второго рода, сплошная линия – фазовые переходы первого рода, штрихпунктир – граница устойчивости фаз (x^+) и (x^-) .

ные свойства параметра порядка исключают кубические инварианты. Для описания таких переходов в термодинамическом потенциале учитываются инварианты шестой степени, а коэффициент при инварианте четвертой степени считается отрицательным (§ 16, а также [1,2]). Рассмотрим влияние внешнего поля на такие переходы, исходя из выражения для потенциала

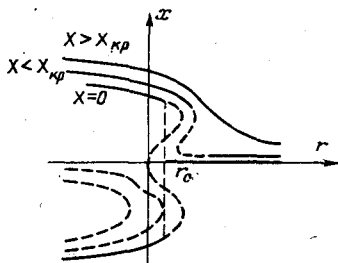
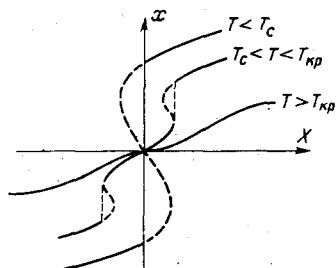
$$\Phi = rx^2 + ux^4 + vx^6 - xX, \quad (25.9)$$

где $v > 0$, а $u < 0$ [1].

Уравнение состояния

$$2rx + 4ux^3 + 6vx^5 = X \quad (25.10)$$

позволяет построить графики зависимости параметра порядка x от температуры $r = r'_0(T - T_0)$ и от поля X , которые представлены на рис. 7.5 и 7.6. Анализ графиков $x(X)$ и $x(r)$ позволяет выделить три температурных интервала, а именно: первый интервал определяется неравенством $T > T_{кр}$, где $T_{кр}$ является температурой, при которой появляется перегиб на функции $\Phi(x)$. В этом интервале температур величина x плавно меняется при



Р и с. 7.5. Зависимость параметра x от внешнего поля X для потенциала (25.9). Сплошные линии – устойчивые состояния, штриховые линии – неустойчивые состояния.

Р и с. 7.6. Температурная зависимость параметра x для различных значений поля X ($X > 0$). Сплошные линии – устойчивые состояния, штриховые линии – неустойчивые состояния.

изменении поля X (рис. 7.5) и фазовый переход невозможен ни при каких значениях X . Второй интервал задается неравенством $T_c < T < T_{кр}$, где T_c — температура фазового перехода первого рода в отсутствие поля (§ 16). В этом температурном интервале на графиках $x(X)$ появляются участки с отрицательной восприимчивостью, что отвечает неустойчивым состояниям. Следовательно, в интервале $T_c < T < T_{кр}$ при достижении некоторого значения внешнего поля X будет наблюдаться переход первого рода. Наконец, при $T < T_c$ скачок параметра x наблюдается в нулевом поле. Значения параметров $r_{кр}$ и $X_{кр}$ находятся из условий

$$\partial^2 \Phi / \partial x^2 = 0, \quad \partial^3 \Phi / \partial x^3 = 0, \quad (25.11)$$

которые отвечают появлению точки перегиба на кривой $\Phi(x)$. Эти два уравнения вместе с уравнением состояния (25.10) дают систему для нахождения $r_{кр}$ и $X_{кр}$, из которой легко получаются следующие значения [1]:

$$X_{кр} = 16 v (|u| / 5v)^{5/2}, \quad (25.12)$$

$$r_{кр} = 3 |u|^2 / 5v, \quad (25.13)$$

$$x_{кр}^2 = |u| / 5v. \quad (25.14)$$

Для того чтобы построить фазовую диаграмму в переменных r, X , запишем выражение для потенциала Φ и уравнение состояния (25.10), пользуясь выражениями (25.12) — (25.14), в безразмерном виде:

$$\tilde{\Phi} = 15 \tilde{r} \tilde{x}^2 - 5 \tilde{x}^4 + \tilde{x}^6 - 16 \tilde{x} \tilde{X}, \quad (25.15)$$

$$15 \tilde{r} \tilde{x} - 10 \tilde{x}^3 + 3 \tilde{x}^5 = 8 \tilde{X}, \quad (25.16)$$

$$\tilde{\Phi} = \Phi / 5 (5v)^2 / |u|^3, \quad \tilde{x} = x / x_{кр}, \quad \tilde{r} = r / r_{кр}, \quad \tilde{X} = X / X_{кр}. \quad (25.17)$$

Задавая разные значения параметра $\tilde{x}$, можно построить набор кривых $\tilde{r}(\tilde{X})$, пользуясь уравнением состояния (25.16) (рис. 7.7). Из выражения (25.16) видно, что при малых $\tilde{x}$ пересечение кривой $\tilde{r}(\tilde{X})$ с осью $\tilde{X} = 0$ происходит вблизи точки $\tilde{r} = 0$. С ростом параметра $\tilde{x}$ точка пересечения кривой $\tilde{r}(\tilde{X})$ с осью $\tilde{X} = 0$ поднимается вверх (рис. 7.7) до тех пор, пока слагаемое $-10\tilde{x}^3$ в выражении (25.16) дает больший вклад, чем $3\tilde{x}^5$. Наконец, при определенных значениях параметра $\tilde{x}$ вклад слагаемого $3\tilde{x}^5$ становится доминирующим, и точка пересечения $\tilde{r}(\tilde{X})$ с осью $\tilde{X} = 0$ начинает опускаться вниз. Анализируя для каждого значения параметра $\tilde{x}$ изменение потенциала $\tilde{\Phi}$, можно на соответствующих кривых $\tilde{r}(\tilde{X})$ отметить границы существования исходной фазы, сосуществования нескольких фаз, точки фазового перехода [3]. Таким способом были найдены области существования фаз (области перекрытия устойчивости фаз), ограниченные штрихпунктиром на рис. 7.7, и линия фазовых переходов первого рода, показанная сплошной жирной линией. Эта линия кончается в критической точке D с координатами $\tilde{r} = 1, \tilde{X} = 1$. Список различных фаз и области их существования указаны в табл. 7.1 [3].

Особые точки на фазовой диаграмме. В случае $u > 0$ критические значения, определенные из условий (25.11), $r_{кр} = x_{кр} = X_{кр} = 0$. Принято называть эту точку центральной критической точкой [3]. Критические точки в случае $u < 0$ (точки типа D), значения которых задаются выражениями (25.12) — (25.14), будем называть критическими точками крыльев фазо-

Перечень областей существования различных фаз на фазовой диаграмме модели η^6 (рис. 7.7)

Обозначения: S — стабильная фаза, M — метастабильная фаза.

Область	Исходная фаза	Фазы		Область	Исходная фаза	Фазы	
BDG	S	M	—	$AFGC$	M	S	M
CDG	M	S	—	ACE	—	S	M
BGF	S	M	M				

вой диаграммы. Предполагая, что параметры r и u потенциала (25.9) зависят от T и внешнего поля X_{ext} (каковым может быть давление P), можно построить фазовую диаграмму в пространстве T, X, X_{ext} , где X — поле, сопряженное параметру порядка (рис. 7.8) [3]. Диаграмму, изображенную на рис. 7.7, можно рассматривать как одно из сечений $X_{\text{ext}} = \text{const}$ диаграммы рис. 7.8. Точка t на рис. 7.8, в которой сходятся три линии фазовых переходов второго рода, называется *трикритической* точкой. Линия Ft и ее продолжение лежат в плоскости (T, X_{ext}) ; поверхность, натянутая на линии Ft и tD , и ей симметричная являются поверхностью переходов первого рода.

В плоскости r, X_{ext} точка t может быть получена из условия $r(T, X_{\text{ext}}) = u(T, X_{\text{ext}}) = 0$ [2].

Многокомпонентный параметр порядка. Проведенное исследование относится к однокомпонентному параметру порядка. В качестве примера фазового перехода, описываемого многокомпонентным параметром порядка, рассмотрим структурный фазовый переход в соединениях типа $A-15$, в частности влияние давления t . Сам структурный переход, наблюдаемый в этих соединениях, и его симметричный анализ были описаны в § 13. Там было сказано, что в соединениях Nb_3Sn и V_3Si происходит спонтанное превращение кубического кристалла в тетрагональный с изменением симметрии $O_h^3 \rightarrow D_{4h}$. Переход описывается двумерным НП τ_5 с $k=0$ группы O_h^3 . Так как при переходе не изменяется трансляционная симметрия

кристалла, то в качестве макроскопических переменных можно выбрать компоненты тензора деформации $\epsilon_{\alpha\beta}$. В § 21 было показано, что из компонент тензора деформации можно построить базисные функции двумерного представления τ_5 группы O_h в виде

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}), \\ \varphi_2 &= (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}).\end{aligned}\quad (25.18)$$

Рис. 7.7. Фазовая диаграмма в переменных (T, X) [3] для модели η^6 . Сплошные линии — переход первого рода, штрихпунктир — границы областей сосуществования фаз (см. табл. 7.1).

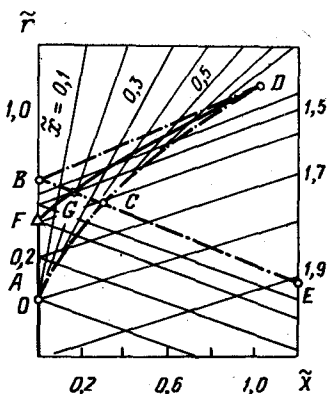
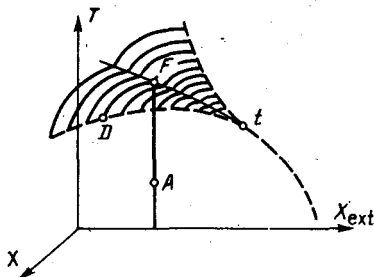


Рис. 7.8. Фазовая диаграмма в пространстве параметров T , X , X_{ext} для модели η^6 . Штриховая линия — фазовый переход второго рода; жирной линией показано сечение фазовой диаграммы, соответствующее рис. 7.7.



Термодинамический потенциал для этого представления был построен методом ЦРБИ в § 13 и имеет вид (см. (11.19))

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + v\eta_1(\eta_1^2 - 3\eta_2^2) + u(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2. \quad (25.19)$$

Фазовые переходы, отвечающие потенциалу (25.19), были исследованы детально в § 17, где было показано, что имеются три диссимметричные устойчивые фазы, характеризующиеся значениями двухкомпонентного параметра порядка:

$$(\eta, 0), (-\eta/2, \sqrt{3}\eta/2), (-\eta/2, -\sqrt{3}\eta/2). \quad (25.20)$$

Эти три фазы имеют одинаковые энергии, как нетрудно убедиться, подставляя соответствующие значения η_1 и η_2 в (25.19), и соответствуют трем различным доменам одной и той же фазы, например $(\eta, 0)$.

Приложенное давление, однако, должно снять это вырождение. Действительно, добавим к выражению (25.19) член

$$\Phi_p = -\eta_1 \sigma_1 - \eta_2 \sigma_2, \quad (25.21)$$

где σ_1 и σ_2 — сопряженные параметру порядка внешние силы. Их величины строятся на основании выражений (25.19) из компонент тензора напряжений $\sigma_{\alpha\beta}$:

$$\sigma_1 = \sqrt{3}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}), \quad \sigma_2 = (2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}). \quad (25.22)$$

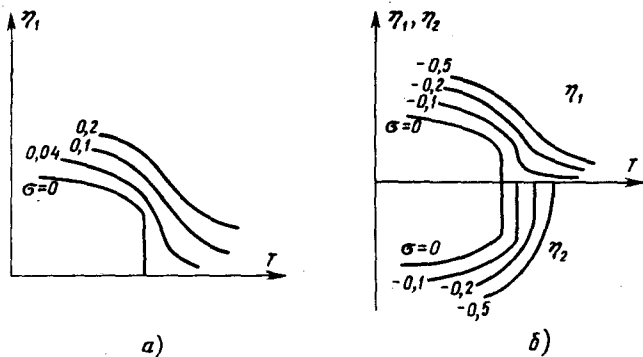
Рассмотрим одноосное давление, задаваемое выражениями: $\sigma_1 = (2/\sqrt{3})\sigma$, $\sigma_2 = 0$. Фаза типа $(\eta, 0)$ определяется теперь из уравнения состояния $\partial\Phi/\partial\eta_1 = 0$:

$$2r\eta_1 + 3v\eta_1 + 4u\eta_1^3 = \sigma_1, \quad (25.23)$$

а фаза типа (η_1, η_2) определяется из системы уравнений состояния $\partial\Phi/\partial\eta_1 = 0$ и $\partial\Phi/\partial\eta_2 = 0$, которые можно переписать в виде

$$r - 3v\eta_1 + 2u(4\eta_1^2 - \sigma_1/3v) = 0, \quad \eta_2^2 = 3\eta_1^2 - \sigma_1/3v. \quad (25.24)$$

Анализ уравнений (25.23) и (25.24) проводился численным методом в работе [5], и результат представлен на рис. 7.9. На плоскости (σ, T) существует точка t_1 , в которой переход второго рода из фазы $(\eta, 0)$ в фазу (η_1, η_2) меняется на переход первого рода. Точка t_1 , следовательно, является трикритической точкой. Фазовая диаграмма на плоскости (σ, T) показана на рис. 7.10.

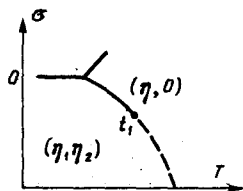


Р и с. 7.9. Зависимость параметров порядка от температуры и давления для структурного фазового перехода в соединениях А-15 [5] для фазы $(\eta, 0)$ (а) и для фазы (η_1, η_2) (б).

Фазовую диаграмму, изображенную на рис. 7.10 (одноосное напряжение $\sigma_2 = 0$), можно рассматривать как сечение более общей фазовой диаграммы (рис. 7.11), отвечающей произвольным напряжениям $\sigma_1 \neq 0$ и $\sigma_2 \neq 0$ [6]. Диаграмму, представленную на рис. 7.11, можно рассматривать как три фазовые диаграммы, изображенные на рис. 7.10 и расположенные друг относительно друга под углом 120° . Такая симметрия диаграммы является следствием того, что исходная фаза кубическая, и, следовательно, должна иметь место симметрия относительно перестановки x, y и z .

В качестве общего итога исследования фазовой диаграммы в случае многокомпонентных параметров порядка имеем: равные по энергии фазы, отвечающие разным доменам, расщепляются внешним полем. Расщепление происходит тогда, когда каждый домен характеризуется спонтанной макроскопической величиной, по-разному ориентированной относительно внешнего поля, сопряженного этой макроскопической величине. В зависимости от величины поля кристалл можно перевести в однодоменное состояние. Этот вопрос детально будет рассмотрен в последнем параграфе этой главы.

Расщепление фазового перехода, описываемого микропараметром порядка во внешнем поле. В предыдущем разделе было проанализировано влияние поля, сопряженного макроскопическому параметру порядка, на фазовый переход. Рассмотрим теперь случай косвенного воздействия поля на микропараметр порядка через связанный с ним макропараметр, сопряженный внешнему полю. Рассмотрим ситуацию на примере двухкомпонентного параметра порядка (η_1, η_2) , связанного с макроскопическими переменными x_1 и x_2 , сопряженными внешнему полю X_1, X_2 .



Р и с. 7.10. Фазовая диаграмма состояний тетрагонально деформированного кристалла типа А-15 при одноосном напряжении вдоль $[001]$. Сплошная линия — переходы первого рода, штриховая линия — переходы второго рода.

Потенциал выбираем в виде

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1 \eta_1^2 \eta_2^2 + u_2 (\eta_1^2 - \eta_2^2)^2 + K_1 x_1^2 + K_2 x_2^2 + \delta_1 \eta_1 \eta_2 x_1 + \delta_2 (\eta_1^2 - \eta_2^2) x_2 - x_1 X_1 - x_2 X_2. \quad (25.25)$$

Эффект расщепления фазового перехода можно увидеть, если перейти к эффективному потенциалу только от параметров η_1 и η_2 . Для этого минимизируем потенциал (25.25) по x_1 и x_2 . Из уравнений $\partial\Phi/\partial x_1 = 0$ и $\partial\Phi/\partial x_2 = 0$ выразим x_1 и x_2 через η_1 и η_2 и X_1 и X_2 . После подстановки полученных выражений в (25.25) приходим к эффективному потенциалу

$$\tilde{\Phi} = r_1 \eta_1^2 + r_2 \eta_2^2 + u'_1 \eta_1^2 \eta_2^2 + u'_2 (\eta_1^2 - \eta_2^2)^2 - X_2^2 / 4 K_2, \quad (25.26)$$

в котором положено $X_1 = 0$ и введены обозначения

$$r_1 = r + X_2 \delta_2 / 2 K_2, \quad r_2 = r - X_2 \delta_2 / 2 K_2, \quad u'_1 = u_1 - \delta_1^2 / 4 K_1, \\ u'_2 = u_2 - \delta_2^2 / 4 K_2. \quad (25.27)$$

В эффективном потенциале содержится два квадратичных инварианта $r_1 \eta_1^2$ и $r_2 \eta_2^2$. Это означает, что под влиянием внешнего поля X_2 в результате понижения симметрии системы "кристалл плюс поле" произошло расщепление двумерного релевантного НП на два одномерных представления. Таким образом, мы перешли к задаче двух взаимодействующих параметров порядка, которая детально рассмотрена в § 20. При определенных значениях поля X_2 , а также остальных коэффициентов потенциала, (25.26) может реализоваться фазовая диаграмма с тетракритической точкой (рис. 5.1). В результате при понижении температуры должна сначала появиться фаза типа $(\eta_1, 0)$ или $(0, \eta_2)$ и только при дальнейшем понижении температуры реализуется фаза (η_1, η_2) . С другой стороны, в отсутствие полей, $X_1 = X_2 = 0$, фазы типа $(\eta_1, 0)$ и $(0, \eta_2)$, как различные решения уравнений состояния, граничат с исходной фазой (§ 17). Таким образом, косвенное воздействие внешнего поля на параметры порядка может привести к расщеплению фазового перехода на два перехода с близкими температурами этих переходов. Фазовые диаграммы при различных значениях поля X_2 построены в работе [7].

Из приведенных рассуждений очевидно, что эффект расщепления фазового перехода под влиянием внешних воздействий может наблюдаться при выполнении следующих условий. НП, описывающее переход, должно быть многомерным. Трансформационные свойства многокомпонентного параметра порядка должны быть таковы, чтобы соответствующий термодинамический потенциал допускал существование нескольких диссимметричных фаз. Переход в каждую из этих фаз должен сопровождаться появлением спонтанных макроско-

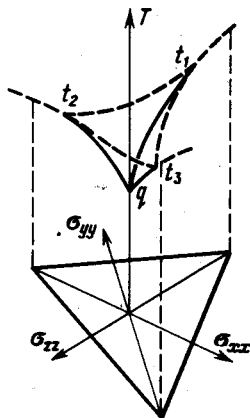


Рис. 7.11. Фазовая диаграмма в случае произвольной деформации в соединениях типа А-15. q — квадратупольная точка, t_1 , t_2 , t_3 — трикритические точки.

пических свойств, разных для разных фаз. Эти свойства должны допускать воздействие на них сопряженных им обобщенных сил, например давления, магнитного поля, электрического поля.

В качестве еще одного примера расщепления фазового перехода можно привести рассмотренные в § 20 структурные и магнитные фазовые переходы в KMnF_3 . Роль внешнего поля здесь играет искажение кристалла, возникающее в результате структурного перехода, которое и приводит к расщеплению магнитного перехода на два: при 88,3 К возникает коллинеарная антиферромагнитная структура с ориентацией магнитных моментов вдоль ребра куба исходной фазы, параллельного оси четвертого порядка искаженного кристалла, а при температуре 81,5 К имеет место ориентационный переход, при котором магнитные моменты ложатся в базисную плоскость.

§ 26. ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

Классификация особенностей по индексам Айзу. Важным этапом изучения фазовых переходов в кристаллах является анализ аномалий физических величин в окрестности фазового перехода, в частности восприимчивостей. Как показал Айзу [8], некоторые важные выводы о температурной зависимости обобщенных восприимчивостей можно сделать, опираясь на конкретный вид взаимодействия параметра порядка с макроскопическими переменными и не проводя детальных вычислений. Для того чтобы выявить общие закономерности температурного поведения обобщенных восприимчивостей, перепишем потенциал (22.1) — (22.5) в упрощенном, символическом виде:

$$\Phi = \Phi_0(T) + \Phi_\eta + \Phi_X + \Phi_{\text{int}}, \quad (26.1)$$

$$\Phi_\eta = r\eta^2 + P(\eta^4) + P(\eta^6) + \dots, \quad (26.2)$$

$$\Phi_X = -KX - \frac{1}{2}LX^2 - \dots, \quad (26.3)$$

$$\Phi_{\text{int}} = -Xg_1(\eta) - \frac{1}{2}Xg_2(\eta)X - \dots, \quad (26.4)$$

где $\eta \equiv \{\eta_1, \eta_2, \dots\}$, $X \equiv \{X_1, X_2, \dots\}$ — сокращенная запись параметра порядка и обобщенной силы, действующей на систему. Отправным пунктом для анализа является уравнение состояния для параметра порядка ($\partial\Phi/\partial\eta = 0$)

$$\partial\Phi_\eta/\partial\eta - X\partial g_1(\eta)/\partial\eta - \frac{1}{2}X^2 \partial g_2(\eta)/\partial\eta = 0, \quad (26.5)$$

и выражение для обобщенной координаты

$$x = K + LX + g_1(\eta) + Xg_2(\eta), \quad (26.6)$$

получаемое из определения (25.5).

Дифференцируя (25.5) по обобщенной силе X , находим выражение для обобщенной восприимчивости

$$\chi = (dx/dX)_s = L + (dg_1(\eta)/dX)_s + g_2(\eta), \quad (26.7)$$

где символом s отмечен тот факт, что в качестве η должно подставляться значение η_s , удовлетворяющее уравнению состояния. Преобразуем вто-

рое слагаемое в (26.7), записав его сначала в следующем виде:

$$(dg_1(\eta)/dX)_s = \sum_{\lambda} (dg_1(\eta)/d\eta_{\lambda})_s (d\eta_{\lambda}/dX)_s. \quad (26.8)$$

Связь между переменными η_{λ} и X задается уравнением состояния (26.5), которое будем записывать в виде $\psi(\eta, X) = 0$. Отсюда немедленно следует

$$\partial\psi/\partial X + \sum_{\lambda} (\partial\psi/\partial\eta_{\lambda})/(\partial\eta_{\lambda}/\partial X) = 0. \quad (26.9)$$

Подставив явное выражение для $\psi(\eta, X)$ в это соотношение, получаем уравнение для величины $(\partial\eta_{\lambda}/\partial X)_s$

$$-(\partial g_1(\eta)/\partial\eta_{\mu})_s + \sum_{\lambda} (\partial^2\Phi_{\eta}/\partial\eta_{\lambda}\partial\eta_{\mu})_s (\partial\eta_{\lambda}/\partial X)_s = 0. \quad (26.10)$$

Разрешая это уравнение, находим

$$(\partial\eta_{\lambda}/\partial X)_s = \sum_{\mu} \Phi_{\lambda\mu}^{-1}(\eta_s) (\partial g_1(\eta)/\partial\eta_{\mu})_s, \quad (26.11)$$

где введена матрица

$$\Phi_{\lambda\mu}(\eta_s) = (\partial^2\Phi_{\eta}/\partial\eta_{\lambda}\partial\eta_{\mu})_s.$$

Наконец, подставляя (26.11) и (26.8) в (26.7), получаем окончательное выражение для обобщенной восприимчивости χ

$$\chi = L + \sum_{\lambda\mu} \Phi_{\lambda\mu}^{-1}(\eta_s) (\partial g_1(\eta)/\partial\eta_{\mu})_s (\partial g_1(\eta)/\partial\eta_{\lambda})_s + g_2(\eta_s). \quad (26.12)$$

Из него видно, что особенности в температурной зависимости обобщенных восприимчивостей определяются явным видом полиномов $g_1(\eta)$, $g_2(\eta)$ и матрицей вторых производных $\Phi_{\lambda\mu}(\eta)$.

Явный вид полинома $g_1(\eta)$ зависит от симметрии исходной фазы и вида обобщенных сил, рассматриваемых в данной задаче. Введем индекс n_M , равный наименьшей степени компонент параметра порядка, содержащихся в полиноме $g_1(\eta)$:

$$g_1(\eta) \sim \eta^{n_M}. \quad (26.13)$$

При подстановке спонтанных значений параметра η в полиноме $g_1(\eta_s)$ в случае многокомпонентного параметра порядка часть слагаемых может исчезнуть. Введем индекс n_F , равный наименьшей степени компонент параметра порядка, содержащейся в полиноме $g_1(\eta_s)$. Следуя Айзу, назовем эти индексы скрытыми индексами. Если в силу симметрии конкретной задачи полином $g_1(\eta) \equiv 0$, то, согласно Айзу, будем полагать $n_F = \infty$, $n_M = \infty$.

Так как рассматриваемая классификация восприимчивостей относится к фазовым переходам второго рода, то будем считать, как обычно, что только один коэффициент r в потенциале (26.1) — (26.4) зависит от температуры: $r = r'_0(T - T_0)$. Тогда, очевидно, имеют место следующие

соотношения:

$$\eta_s \approx (T_0 - T)^{1/2}, \quad (26.14)$$

$$\varphi_i(\eta_s) \approx (T - T_0)^{p_i}, \quad (26.15)$$

где $\varphi_i(\eta_s)$ – собственные значения матрицы $\Phi_{\lambda\mu}(\eta_s)$. Снова следуя Айзу [9], индексы p_i будем называть *индексами катастрофы*. Наконец, как было показано в § 25, наименьшая степень компонент η_i , входящих в $g_2(\eta)$, равна двум, поэтому вблизи фазового перехода можно положить

$$g_2(\eta_s) \approx \eta_s^2 \approx (T_0 - T). \quad (26.16)$$

Проанализируем температурную зависимость второго слагаемого в обобщенной восприимчивости (26.12). С учетом (26.14), (26.15) и (26.7) получаем

$$(dg_1(\eta)/dX)_s \approx (T_0 - T)^{n_M - p - 1}, \quad (26.17)$$

где p – наименьший из индексов p_i в (26.15).

Исследуем сначала восприимчивость (26.12) в исходной фазе вблизи температуры перехода ($T \rightarrow T_0$). Если $n_M > 1$, то второе и третье слагаемые в (26.12) в исходной фазе ($\eta_s = 0$) равны нулю, и обобщенная восприимчивость χ не зависит от температуры:

$$\chi = L \quad (n_M > 1). \quad (26.18)$$

В случае $n_M = 1$, очевидно, имеет место соотношение

$$\chi - L \approx (T - T_0)^{-p} \quad (n_M = 1). \quad (26.19)$$

Для индексов $p = 1$ (26.19) совпадает с законом Кюри–Вейсса.

Пусть теперь $T < T_0$. Из выражений (26.12), (26.16) и (26.17) получаем

$$\chi - L \approx (T_0 - T)^{-1}, \quad (n_M - p = 0), \quad (26.20)$$

т.е. в диссимметричной фазе имеет место закон Кюри–Вейсса. При этом, если $n_M = 1$, то в исходной фазе, согласно (26.19), также имеет место закон Кюри–Вейсса, а при $n_M > 1$ восприимчивость в исходной фазе, согласно (26.17), не зависит от температуры. Из выражений (26.16) и (26.17) также следует

$$\chi - L \approx (T_0 - T) \quad (n_M - p = 2). \quad (26.21)$$

Наконец, при $n_M - p \geq 3$ основной вклад в восприимчивость дает только третье слагаемое в (26.12) $g_2(\eta)$, и снова имеет место выражение (26.21).

Во всех вышеперечисленных ситуациях при анализе обобщенной восприимчивости (26.12) можно ограничиться первыми слагаемыми в полиномах $g_1(\eta)$ и $g_2(\eta)$. И только в случае $n_M - p = 1$ возникает необходимость учета высших степеней в $g_1(\eta)$.

Легко показать (см. также § 27), что, ограничиваясь моделью четвертой степени в Φ_η , первым слагаемым в $g_1(\eta)$ и отбрасывая $g_2(\eta)$, получаем, что восприимчивость χ при $T < T_0$ в случае $n_M - p = 1$ не зависит от температуры. Следовательно, температурное поведение восприимчивости χ в этом случае определяется членами высших порядков.

Индексы катастрофы. Рассмотрим возможные значения индексов катастрофы p_i . В исходной фазе ($T > T_0$) в силу того, что $\eta_s = 0$, имеет место $\Phi_{\lambda\mu}(\eta_s) = \varphi \delta_{\lambda\mu}$ и для любого i $p_i = 1$, поэтому температурные особенности обобщенной восприимчивости при $T \rightarrow T_0 + 0$ определяются только значением скрытого индекса n_M и не зависят от индексов катастрофы. Легко убедиться, что в диссимметричной фазе $T < T_0$ вблизи точки фазового перехода второго рода ($T \rightarrow T_0 - 0$), в случае, когда фазовый переход описывается одномерным НП, индекс катастрофы равен единице: $p = 1$. Таким образом, только в случае фазовых переходов с многокомпонентным параметром порядка могут реализоваться неединичные индексы катастрофы.

В качестве примера найдем индексы катастрофы для двухкомпонентного параметра порядка $\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$, трансформационные свойства которого отвечают потенциалу

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + v_1 \eta_1^2 (\eta_1^2 - 3\eta_2^2) + v_2 \eta_2^2 (\eta_2^2 - 3\eta_1^2)^2. \quad (26.22)$$

Матрица $\Phi_{\lambda\mu}$ для решения типа $\eta_1 = \eta, \eta_2 = 0$ имеет вид

$$\Phi_{11} = -8(r + u\eta^2), \quad \Phi_{12}(\eta) = \Phi_{21}(\eta) = 0, \quad \Phi_{22}(\eta) = 18(v_2 - v_1)\eta^4. \quad (26.23)$$

Параметр η находится из уравнения состояния $r + 2u\eta^2 + 3v_1\eta^4 = 0$, откуда вблизи точки перехода получаем $\eta^2 \approx -r/2u$. Подставляя это выражение в (26.23), находим, что

$$\Phi_{11}(\eta) \propto r, \quad \Phi_{22}(\eta) \propto r^2, \quad (26.24)$$

т.е. индексы катастрофы $p_1 = 1, p_2 = 2$.

Необходимо подчеркнуть, что значения для индексов катастрофы зависят от выбора переменных. Действительно, пусть потенциал Φ имеет вид

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_2 \eta_1^2 \eta_2^2. \quad (26.25)$$

Матрица вторых производных для решения типа $(\eta, 0)$ диагональна:

$$\Phi_{11}(\eta) = 2r + 12u_1\eta^2, \quad \Phi_{12}(\eta) = \Phi_{21}(\eta) = 0, \quad \Phi_{22}(\eta) = 2u_2\eta^2 \quad (26.26)$$

и определяет индексы катастрофы $p_1 = p_2 = 1$.

Введем теперь тригонометрические переменные $\eta_1 = \eta \cos \varphi$ и $\eta_2 = \eta \sin \varphi$, в которых потенциал (26.25) принимает вид

$$\Phi = r\eta^2 + u_1\eta^4 + u_2\eta^4 \cos 4\varphi. \quad (26.27)$$

Матрица вторых производных в этом случае имеет вид

$$\Phi_{\eta\eta} = 2[r + 6u_1\eta^2 + 6u_2\eta^2 \cos 4\varphi], \quad (26.28)$$

$$\Phi_{\eta\varphi} = \Phi_{\varphi\eta} = -16u_2\eta^3 \sin 4\varphi, \quad \Phi_{\varphi\varphi} = -16u_2\eta^4 \cos 4\varphi.$$

Типу решения $(\eta, 0)$ отвечают условия $\sin 4\varphi = 0, \cos 4\varphi = 1$ и $\eta^2 = -r/2(u_1 + u_2)$. Подставляя все это в (26.26), находим

$$\Phi_{11} = -4r, \quad \Phi_{12} = \Phi_{21} = 0, \quad \Phi_{22} = -4u_2r^2/(u_1 + u_2)^2, \quad (26.29)$$

т.е. индексы катастрофы $p_1 = 1, p_2 = 2$.

Анализируя различные примеры, можно убедиться, что для фазовых переходов второго рода одно из собственных значений матрицы $\Phi_{\lambda\mu}(\eta)$ есть $-4r + 0(r^2)$. Айзу сформулировал этот факт в виде теоремы [10] и доказал ее для общего вида потенциала Φ_η в модели η^4 .

Анализ НП точечных групп [11] показал, что максимальное значение индекса катастрофы для точечных групп равно двум ($p_{\max} = 2$). Все одномерные НП имеют индекс $p = 1$. Для двумерных НП, удовлетворяющих условию Ландау, тригональных, гексагональных и кубических точечных групп индексы катастрофы $p_1 = 1, p_2 = 2$. Двумерные НП тетрагональных групп имеют индексы $p_1 = p_2 = 1$. Наконец, для трехмерных НП кубических групп, удовлетворяющих условию Ландау, все индексы p_i равны единице ($p_1 = p_2 = p_3 = 1$).

Таким образом, анализ общего вида термодинамического потенциала показал, что аномалии в температурной зависимости обобщенных восприимчивостей определяются видом взаимодействия параметра порядка с обобщенными силами (или обобщенными координатами). Температурное поведение восприимчивости определяется скрытым индексом λ_M и минимальным индексом катастрофы p .

§ 27. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ ДЛЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

Собственные фазовые переходы. Измерение обобщенной восприимчивости $\chi = (\partial x / \partial X)$ в окрестности точки фазового перехода является одним из основных источников информации о наличии перехода в данном соединении, роде перехода, трансформационных свойствах параметра порядка и значении коэффициентов в термодинамическом потенциале. Проиллюстрируем основные приемы вычисления восприимчивостей на простых моделях потенциала Φ .

Вычислим восприимчивость в окрестности точки фазового перехода второго рода. Возьмем потенциал простейшего вида:

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4, \quad (27.1)$$

где $u > 0$. При такой записи Φ наличие внешнего поля, как было отмечено в § 25, учитывается выписыванием уравнения состояния

$$\chi = \partial\Phi/\partial\eta = 2r\eta + 4u\eta^3. \quad (27.2)$$

Из выражения (27.2) сразу же находится обратная восприимчивость:

$$\chi^{-1} = \partial X / \partial\eta = 2r + 12u\eta^2. \quad (27.3)$$

Условие устойчивости диссимметричной фазы $\partial^2\Phi/\partial\eta^2 > 0$ сводится к требованию положительности обратной восприимчивости:

$$\chi^{-1} = \partial X / \partial\eta = \partial^2\Phi/\partial\eta^2. \quad (27.4)$$

Подставляя в (27.3) спонтанный параметр η_s (т.е. равновесное значение параметра η в нулевом поле), легко найти изотермическую обратную восприимчивость ($T < T_0$):

$$\chi^{-1} = -4r = -4r'_0(T - T_0). \quad (27.5)$$

Выше температуры перехода ($T > T_0$) в исходной фазе (где $\eta = 0$) имеем

$$\chi^{-1} = 2r = 2r'_0(T - T_0). \quad (27.6)$$

Из полученных выражений следует "закон двойки" Ландау [12], который означает, что на одинаковом расстоянии от температуры перехода восприимчивость в симметричной фазе вдвое больше, чем в диссимметричной. Температурная зависимость восприимчивости χ удовлетворяет закону Кюри – Вейсса по обе стороны перехода.

Несобственные фазовые переходы. Рассмотренные в предыдущем разделе модели относятся к собственным переходам, для описания которых можно ограничиться одним параметром порядка. Рассмотрим теперь несколько наиболее важных моделей потенциалов, описывающих системы с двумя параметрами. Один из этих параметров играет роль параметра порядка (обозначим его η), другой является макроскопической величиной x , измеряемой на эксперименте.

Рассмотрим потенциал [13]

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + Kx^2 + \delta\eta^2 x \quad (27.7)$$

и будем считать, что от температуры зависит только коэффициент $r = r'_0(T - T_0)$.

Уравнение состояния для переменной x имеет вид

$$X = (\partial\Phi/\partial x)_{\eta, T} = 2Kx + \delta\eta^2. \quad (27.8)$$

В отсутствие поля спонтанные значения параметров η_s и x_s описываются выражениями

$$x_s = -\delta\eta_s^2/2K, \quad (27.9)$$

$$\eta_s^2 = -r/2u, \quad (27.10)$$

откуда следует, что переменная x_s линейно зависит от температуры (рис. 7.12).

Определим индекс катастрофы p , т.е. условие потери устойчивости диссимметричной фазы в нулевом поле X :

$$\partial^2\Phi/\partial\eta^2 = -4r'_0(T - T_0). \quad (27.11)$$

Из выражения (27.11) и определения индекса p (§ 26) следует, что $p = 1$.

Из формулы (27.8) легко найти обратную восприимчивость:

$$\chi^{-1} = (\partial X/\partial x)_s = 2K + 2\delta\eta_s(\partial\eta/\partial x)_s. \quad (27.12)$$

Таким образом, если трансформационные свойства параметров η и x таковы, что реализуется взаимодействие типа $\eta^2 x$, то восприимчивость χ относительно величины x в рамках модели (27.7) в точке перехода испытывает скачок:

$$\chi^{-1} = 2K \quad (T > T_0), \quad \chi^{-1} = 2K - \delta^2/2u \quad (T < T_0) \quad (27.13)$$

и в диссимметричной фазе не зависит от температуры (рис. 7.13).

Введем теперь поле X_η , сопряженное параметру η , и вычислим восприимчивость χ_η . Поле X_η определяется соотношением

$$X_\eta = (\partial \Phi / \partial \eta)_{x, T} = 2r\eta + 4u\eta^3 + 2\delta\eta x, \quad (27.14)$$

откуда следует выражение для обратной восприимчивости

$$\chi_\eta^{-1} = 2r + 12u\eta^2 + 2\delta x_s. \quad (27.15)$$

Выше точки перехода ($T > T_0$) $\eta_s = 0$, $x_s = 0$, и восприимчивость удовлетворяет закону Кюри – Вейсса

$$\chi_\eta^{-1} = 2r'_0(T - T_0). \quad (27.16)$$

В диссимметричной фазе ($T < T_0$) также выполняется закон Кюри – Вейсса, но закон двойки уже не соблюдается:

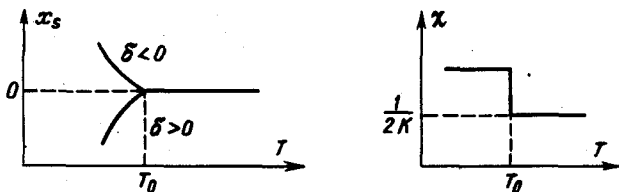
$$\chi_\eta^{-1} = 4r'_0(T_0 - T)(1 - \delta^2/8Ku). \quad (27.17)$$

Таким образом, из полученных результатов видно, что восприимчивость, соответствующая параметру η , который считается первичным параметром (§ 21), в точке перехода T_0 расходится, тогда как восприимчивость, соответствующая вторичному или несобственному параметру x , остается конечной в рамках модели (27.7).

Взаимодействие типа $\eta^2 x$ (или $\eta^2 X$), которое содержит потенциал (27.7), рассмотренный выше, возникает в тех случаях, когда симметрия исходной фазы допускает линейный инвариант x . Такая ситуация может встретиться, например, в кубических кристаллах, когда учитывается взаимодействие деформации ($x = \epsilon_{\alpha\beta}$) с параметром порядка η .

Из всех случаев, которые могут быть описаны потенциалом (27.7), наиболее интересным является случай трансляционных переходов. Как уже отмечалось в § 24, особенность трансляционных переходов состоит в том, что изменение симметрии в точке фазового перехода происходит только за счет изменения трансляционной симметрии кристалла, тогда как точечная симметрия остается неизменной. Как следствие, такие переходы не сопровождаются появлением новых макроскопических спонтанных переменных x , поэтому температурные аномалии макроскопических переменных x , допускаемых симметрией в каждом конкретном случае, а также обобщенных восприимчивостей χ являются важными источниками информации при исследовании трансляционных переходов.

В рассмотренном примере при записи потенциала (27.7) считалось, что обобщенная термодинамическая переменная x является независимой

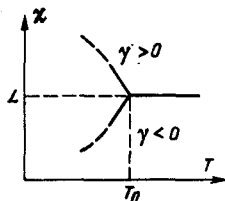


Р и с. 7.12. Температурная зависимость спонтанной обобщенной координаты x_s в случае фазового перехода второго рода ($u > 0$) и $n_F = 2$.

Р и с. 7.13. Температурная зависимость восприимчивости $\chi(T)$ для переходов второго рода, описываемых потенциалом (27.7).

переменной. Такая форма записи потенциала, как видно из приведенных расчетов, удобна для нахождения обратных восприимчивостей. В § 25 отмечалось, что в некоторых случаях удобнее в качестве независимых переменных выбирать обобщенные силы X , сопряженные переменным x . Как будет видно из следующего примера, эта форма записи потенциала Φ естественна при вычислении восприимчивостей χ .

Рис. 7.14. Обобщенная восприимчивость $\chi(T)$ в случае фазовых переходов второго рода ($u > 0$). Штриховая линия — вклад высших степеней.



Рассмотрим теперь другой характерный тип потенциала:

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6 - \frac{1}{2}LX^2 - \frac{1}{2}\eta^2 X^2, \quad (27.18)$$

где $u > 0$ и $v > 0$. Взаимодействие типа $\eta^2 X^2$ отвечает индексам $n_M = n_F = \infty$. Индекс катастрофы, как и в предыдущем примере (потенциал (27.7)), равен единице.

Из формулы (26.6) видно, что в рассматриваемом случае в диссимметричной фазе $x_s = 0$. Восприимчивость описывается выражением

$$\chi = L + g_2(\eta_s), \quad (27.19)$$

где $g_2(\eta_s) = \eta_s^2$. Подставляя в (27.19) величину η_s , которая определяется из уравнения состояния, находим температурную зависимость восприимчивости χ [13]:

$$\chi = L - (2u\gamma/3v)[1 - (1 - 3v/u^2)^{1/2}]. \quad (27.20)$$

Функция $\chi(T)$ изображена на рис. 7.14.

Взаимодействие типа $\eta^2 x^2$ существует во всех случаях, когда отсутствует линейный инвариант x . Так же как и в предыдущем примере, полученные результаты особенно важны в случае трансляционных переходов.

Выше были рассмотрены две модели потенциалов (27.7) и (27.18), описывающих несобственные переходы с однокомпонентным параметром порядка η и одним параметром x , а также с двумя типами взаимодействия $\eta^2 x$ и $\eta^2 x^2$ соответственно. Эти две модели можно использовать для описания несобственных ферроэластиков. Однако, как показано в [14], они непригодны в случае несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов. Действительно, если в качестве параметра x выбираются компоненты вектора поляризации, то взаимодействие типа $\eta^2 x$, которое подразумевает, что величина x инвариантна относительно исходной фазы, невозможна в паразлектриках. Взаимодействие типа $\eta^2 x^2$ возможно всегда, но, как было показано выше, соответствующие уравнения состояния не содержат решений с $x_s \neq 0$. Согласно работе [14] несобственные сегнетоэлектрические переходы могут быть описаны в модели с двухкомпонентным собственным параметром порядка $\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$, допускающим вза-

имодействие типа $\eta_1 \eta_2 x$, т.е. в рамках потенциала

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^4 + \eta_2^4) + u_2\eta_1^2\eta_2^2 + LX^2 + \gamma\eta_1\eta_2X, \quad (27.21)$$

где величина X совпадает с одной из компонент электрического поля E .

В отсутствие поля уравнение состояния допускает три решения:

$$0) \eta_{1s} = \eta_{2s} = 0,$$

$$1) \eta_{1s} = 0, \eta_{2s}^2 = -r/2u_1, \quad (27.22)$$

$$2) \eta_{1s}^2 = \eta_{2s}^2 = -r/(4u_1 + u_2).$$

Легко убедиться, что только в фазе 2 наряду с ненулевыми параметрами η_{1s} и η_{2s} возможно появление спонтанной величины:

$$x_s = \gamma\eta_{1s}\eta_{2s}. \quad (27.23)$$

Как и в случае модели (27.7), спонтанная переменная x_s линейно зависит от температуры.

Температурные аномалии восприимчивости $\chi = \partial x / \partial X$ при переходе $0 \leftrightarrow 2$, так же как и в модели (27.7), сводятся к скачку восприимчивости в точке перехода:

$$\chi = L \quad (T > T_0); \quad (27.24)$$

$$\chi = L + \gamma^2/(4u_1 + u_2) \quad (T < T_0).$$

При $T < T_0$ восприимчивости не зависят от температуры.

Псевдособственные фазовые переходы. Возвращаясь к анализу различных типов взаимодействий параметров η и x , рассмотрим еще один случай, когда трансформационные свойства обоих параметров одинаковы, т.е. рассмотрим потенциал вида

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 - \frac{1}{2}LX^2 - \gamma\eta X. \quad (27.25)$$

Потенциал (27.25) отвечает индексам $n_M = 1$ и $p = 1$. Величина x_s в диссимметричной фазе оказывается пропорциональной параметру порядка η_s :

$$x_s = \gamma\eta_s. \quad (27.26)$$

Восприимчивость χ выше и ниже перехода подчиняется закону Кюри — Вейсса:

$$\chi = L + \gamma^2/2r \quad (T > T_0); \quad (27.27)$$

$$\chi = L - \gamma^2/4r \quad (T < T_0).$$

Фазовые переходы, описываемые в рамках модели (27.25), называются псевдособственными [1]. В качестве примера можно привести ферроэластический переход $m \rightarrow 2/m$, который происходит при $T = -62^\circ\text{C}$ в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [15].

Классификация переходов первого рода. Как уже отмечалось в § 16, в качестве простой модели потенциала Φ , описывающего переходы первого рода, можно взять потенциал вида

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6, \quad (28.1)$$

где $u < 0$, $v > 0$. Уравнение состояния допускает два решения (см. (16.5) и (16.6)):

$$\eta_1^2 = -(u/3v) [1 - (1 - 3vr/u^2)^{1/2}], \quad (28.2)$$

$$\eta_2^2 = -(u/3v) [1 + (1 - 3vr/u^2)^{1/2}]. \quad (28.3)$$

Как было показано в § 16, первое решение является аналитическим продолжением единственного решения в модели η^4 ($v = 0$) и описывает переход второго рода. Второе решение (28.3) в модели η^4 отсутствует и впервые появляется в модели η^6 . Оно описывает переход первого рода. Очевидно, что при добавлении инвариантов более высоких степеней число решений уравнения состояния будет увеличиваться, при этом часть решений будет являться аналитическим продолжением предшествующих моделей, но будут также и "новые" решения. Естественно, что все решения можно классифицировать по типам, положив в основу классификации очередность их появления при добавлении в потенциал инвариантов более высоких степеней. Впервые эта программа была реализована Айзу [16], который ввел понятие типа переходов первого рода (§ 16). В соответствии с определением Айзу, как было показано в § 16, решение (28.2) описывает переход 1s-типа (переход второго рода), а решение (28.3) описывает переход 2s-типа (переход первого рода). Чтобы получить решение 3s-типа, надо рассматривать уже модель η^8 .

Для того чтобы выработать практические рекомендации по экспериментальной идентификации типа фазовых переходов первого рода, необходимо рассмотреть особенности температурного поведения восприимчивостей для различных типов переходов.

Классификация особенностей восприимчивостей. Чтобы учесть возможность переходов первого рода двух разных типов, рассмотрим потенциал с учетом членов η^8 [16]:

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6 + w\eta^8. \quad (28.4)$$

Уравнение состояния тогда сводится к кубическому уравнению

$$y^3 - 3py - 2q = 0, \quad (28.5)$$

где

$$y = \eta^2 + v/4w, \quad p = \left(\frac{v}{4w}\right)^2 \left(1 - \frac{8uw}{3v^2}\right),$$

$$q = -\left(\frac{v}{4w}\right)^3 \left(1 - \frac{4uw}{v^2} + 8\frac{rw^2}{v^3}\right). \quad (28.6)$$

Уравнение (28.5) имеет три решения, если $p^3 - q^3 > 0$. Эти решения можно записать в следующем виде:

$$\eta_{sn}^2 = -\frac{v}{4w} - \frac{v}{4w} \left(1 - \frac{8uw}{3v^2}\right)^{1/2} \cos \frac{\alpha + 2n\pi}{3}, \quad (28.7)$$

где $n = 0, 1, 2$ и $-\pi < \alpha < \pi$ [16]. Причем

$$\begin{aligned} \sin \alpha &= \frac{4uw}{\sqrt{3}v^2} \left(1 - \frac{8uw}{3v^2}\right)^{-3/2} \times \\ &\times \left(1 - \frac{3rv}{u^2} - \frac{32uw}{9v^2} + \frac{12rw}{uv} - \frac{12r^2w^2}{u^2v^2}\right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (28.8)$$

$$\cos \alpha = \left(1 - \frac{8uw}{3v^2}\right)^{-3/2} \left(1 - \frac{4uw}{v^2} + \frac{8rw^2}{v^2}\right). \quad (28.9)$$

Пользуясь определением типа перехода (§ 16), можно определить, что решение с $n = 1$ есть решение 1s-типа и описывает переход второго рода; решение с $n = 2$ есть решение 2s-типа и решение с $n = 3$ есть решение 3s-типа.

Вычислим восприимчивости для переходов 2s- и 3s-типов. Восприимчивость в исходной фазе χ_0 определяется выражением:

$$\chi_0^{-1} = (\partial^2 \Phi / \partial \eta^2)_{s, T > T_c} = 2r, \quad (28.10)$$

где $r = r'_0 (T - T_0)$. Точка T_c фазового перехода первого рода определяется из условия $\Phi = 0$. При $T = T_c$ решения $\eta_{s,0,2}^2$ принимают значения

$$\eta_{s,2}^2 = -(v/3w) [1 - (1 - 3uw/v^2)^{1/2}], \quad (28.11)$$

$$\eta_{s,0}^2 = -(v/3w) [1 + (1 - 3uw/v^2)^{1/2}]. \quad (28.12)$$

После подстановки (28.11) или (28.12) в уравнение $\Phi = 0$ получаем значение r в точке $T = T_c$:

$$r_c = -(2v^3/27w^2) [1 - 9uw/2v^2 \mp (1 - 3uw/v^2)^{3/2}]. \quad (28.13)$$

Подставляя (28.13) в (28.10), находим обратную восприимчивость:

$$\chi_0^{-1} = -(4v^3/27w^2) [1 - 9uw/2v^2 \mp (1 - 3uw/v^2)^{3/2}]. \quad (28.14)$$

Вычислим восприимчивость χ_d в диссимметричной фазе. Для этого выпишем выражение для второй производной от Φ и подставим в него выражения (28.11) и (28.12) для $\eta_{s,0,2}^2$. Полученный результат для χ_d^{-1} , а также выражение (28.14) для χ_0^{-1} представим в виде

$$\chi_d^{-1} = (8v^3/9w^2) (\pm R) (1 \mp R)^2, \quad (28.15)$$

$$\chi_0^{-1} = (2v^3/27w^2) (1 \pm 2R) (1 \mp R)^2, \quad (28.16)$$

где $R = (1 - 3uw/v^2)^{1/2}$ [16]. Скачок восприимчивости в точке перехода

$$\chi_0/\chi_d = 12R/(2R \pm 1). \quad (28.17)$$

Исследуем теперь, при каких значениях параметров u, v, w будет происходить переход 2s-типа, а при каких — 3s-типа. Начнем с перехода 2s-ти-

па. Из выражения для R следует, что должно выполняться неравенство

$$1 - 3uw/v^2 > 0 \quad (28.18)$$

наряду с условием устойчивости фазы

$$(\partial^2 \Phi / \partial \eta^2)_s \geq 0. \quad (28.19)$$

На линии перехода $\Phi = 0$ это неравенство для переходов 2s- и 3s-типов принимает вид:

$$2s) (32v^3/9w^2) R(1 - R) \geq 0, \quad (28.20)$$

$$3s) (8v^3/9w^2) R(1 + R)^2 \geq 0. \quad (28.21)$$

Тогда из условия $\eta_{s2}^2 > 0$ при $T = T_c$ и условий (28.18)–(28.21) следует, что переход 2s-типа возможен при $u < 0$ и $v > 0$. Для перехода 3s-типа область существования ограничена неравенством (28.18) и $v < 0$.

Рассмотрим более детально случай $v < 0$. Температура фазового перехода 1s-типа (переход второго рода) определяется условием $r = 0$. Температура перехода 3s-типа определяется уравнением (28.13), в котором необходимо оставить знак плюс. Отсюда сразу же следует, что если выражение в скобках в уравнении (28.13) больше нуля при $v < 0$, то температура T_c для 3s-перехода выше температуры T_0 для 1s-перехода, и наоборот. В результате можно выписать следующие ограничения на коэффициенты u , v , w для переходов 1s-, 2s- и 3s-типов:

$$1s) v > 0, u > 0 \text{ и } v < 0, u > v^2/4w; \quad (28.22)$$

$$2s) v > 0, u < 0; \quad 3s) v < 0, u < v^2/4w.$$

Из этих неравенств следует, что величина R для переходов 2s-типа должна лежать в пределах $1 < R < \infty$, а для переходов 3s-типа в пределах $1/2 < R < \infty$. Тогда на основании (28.17) можно записать пределы изменения отношения χ_0/χ_d :

$$2s) 4 < \chi_0/\chi_d < 6, \quad (28.23)$$

$$3s) 6 < \chi_0/\chi_d < \infty. \quad (28.24)$$

В результате получен очень простой критерий, по которому можно из измерений восприимчивости определять тип перехода первого рода. Полученные результаты относятся к восприимчивости относительно собственных параметров η .

Вычисление восприимчивостей. В заключение найдем вид температурной зависимости восприимчивостей относительно вторичных (несобственных) переменных x для двух типов взаимодействия $\eta^2 x$ и $\eta^2 x^2$. Так как мы исследуем случай переходов первого рода, будем исходить из потенциала

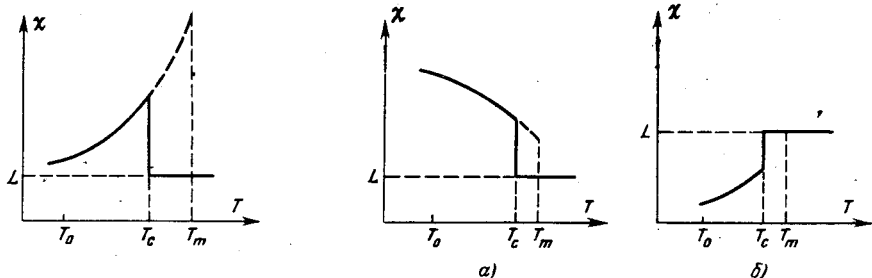
$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6 - LX^2/2 - \gamma\eta^2 X, \quad (28.25)$$

полагая $u < 0$.

Выражение для восприимчивости $\chi = -\partial^2 \Phi / \partial X^2$ имеет вид

$$\chi = L + \gamma^2/2(u + 3v\eta_s^2), \quad (28.26)$$

где η_s^2 описывается формулой (28.3).



Р и с. 7.15. Температурная зависимость восприимчивости вблизи точки фазового перехода первого рода ($u < 0$) в случае отсутствия взаимодействия типа $\eta^2 \chi$.

Р и с. 7.16. Аномалия восприимчивости в точке перехода первого рода в случае взаимодействия типа $\eta^2 \chi^2$ при $\gamma > 0$ (а) и $\gamma < 0$ (б).

Как можно видеть из § 16, при $T_m = T_0 + u^2 / 3\nu r'_0$ появляется отличный от нуля спонтанный параметр порядка $\eta_s^2(T = T_m) = -u/3\nu$, который отвечает метастабильной фазе вплоть до температуры $T_c = T_0 + u^2 / 3\nu r'_0$. В точке $T = T_c$ происходит фазовый переход первого рода. Скачок параметра порядка при переходе равен $\eta_s^2(T = T_c) = -u/2\nu$. Из этих рассуждений видно, что в точке перехода T_c восприимчивость χ (28.26) испытывает скачок $\Delta\chi = = \gamma^2 / |u|$ (рис. 7.15). Температурная зависимость $\chi(T)$ определяется выражениями (28.25) и (28.3) и представлена на рис. 7.15.

Второй тип взаимодействия приводит к потенциалу вида

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + \nu\eta^6 - L\chi^2/2 - \gamma\eta^2\chi^2, \quad (28.27)$$

где по-прежнему полагаем $u < 0$. Восприимчивость в этой модели описывается выражением

$$\chi = L + 2\gamma\eta_s^2. \quad (28.28)$$

Температурная же зависимость χ определяется функцией $\eta_s^2(T)$, которая имеет вид (28.3). На рис. 7.16 представлен график $\chi(T)$ при положительных и отрицательных значениях γ .

§ 29. ДОМЕНЫ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Термодинамическое описание доменов. Выше при анализе низкосимметричных фаз доменная структура этих фаз не анализировалась. Однако, как уже было отмечено в § 23, экспериментальное исследование доменной структуры кристалла, влияние внешнего поля на доменную структуру является важным источником информации о протекающих в кристаллах фазовых переходах. Из всех различных аспектов теоретического описания доменной структуры кристалла остановимся на анализе поведения доменов во внешнем поле в рамках феноменологической теории фазовых переходов.

В качестве примера исследуем гипотетический переход, описанный в § 10, в сульфате аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ из гипотетической прафазы D_{6h}^4 в фазу D_{2h}^{16} [17, 18]. Для построения потенциала Φ необходимо найти НП, ответственное за переход $D_{6h}^4 \rightarrow D_{2h}^{16}$.

Стандартными методами, описанными в § 8, легко найти, что искомым НП является одномерное представление τ_4 звезды волнового вектора $k_1 = b_1/2$ (звезда $\{k_{12}\}$). Звезда $\{k_{12}\}$ имеет три луча, следовательно, переход $D_{6h}^4 \rightarrow D_{2h}^{16}$ описывается трехкомпонентным параметром порядка $\{\eta_1, \eta_2, \eta_3\}$. Трансформационные свойства параметра порядка описываются трехмерными матрицами представления D , индуцированного из представления τ_4 . Построив матрицы представления D , нетрудно убедиться, что набор различных матриц этого представления образует I -группу, изоморфную точечной группе O . Следовательно, можно сразу выписать потенциал в виде

$$\Phi_\eta = r(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + u_1(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + u_2(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2). \quad (29.1)$$

Параметр порядка $\{\eta_1, \eta_2, \eta_3\}$ отвечает переходу с $k \neq 0$, поэтому он не описывает макроскопические свойства диссимметричной фазы. Для того чтобы проанализировать влияние внешнего поля на домены, необходимо включить в потенциал макроскопические переменные, в качестве которых выберем компоненты тензора деформации x_i . Для гексагональных кристаллов деформационный вклад описывается потенциалом вида

$$\Phi_x = (C_{11}/2)(x_1^2 + x_2^2) + (C_{33}/2)x_3^2 + (C_{66}/2)x_6^2 + C_{12}x_1x_2 + C_{13}(x_1 + x_2)x_3, \quad (29.2)$$

где C_{ij} — модули упругости и $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ [19].

Для определения вида взаимодействия параметров x_i с параметрами η_λ найдем состав симметризованного квадрата представления D , по которому преобразуются компоненты параметра порядка:

$$[D^2] = \tau_1 + \tau_{11}. \quad (29.3)$$

По представлению $\tau_1 (A_{1g})$ преобразуется комбинация $\sum_\lambda \eta_\lambda^2$, а базисные функции представления $\tau_{11} (E_g)$ имеют вид $\eta_1^2 + \eta_2^2 - 2\eta_3^2$ и $\sqrt{3}(\eta_1^2 - \eta_2^2)$. Для нахождения симметризованных комбинаций, составленных из компонент тензора деформации x_i , найдем базисные функции симметризованного квадрата векторного представления V :

$$[V^2] = 2\tau_1 + \tau_9 + \tau_{11}. \quad (29.4)$$

Симметризованные комбинации представлений $\tau_1 (A_{1g})$, $\tau_9 (E_{1g})$ и $\tau_{11} (E_{2g})$ имеют вид соответственно:

$$\begin{aligned} \tau_1) & x_1 + x_2, \text{ или } x_3; \\ \tau_9) & x_4, x_5; \\ \tau_{11}) & x_1 - x_2, x_6. \end{aligned} \quad (29.5)$$

Полученные данные позволяют записать вид взаимодействия параметров x_i и η_λ :

$$\Phi_{\text{int}} = \delta_1(x_1 + x_2)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \delta_2x_3(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \delta_3[(x_1 - x_2)(\eta_1^2 + \eta_2^2 - 2\eta_3^2) + \sqrt{3}x_6(\eta_1^2 - \eta_2^2)]. \quad (29.6)$$

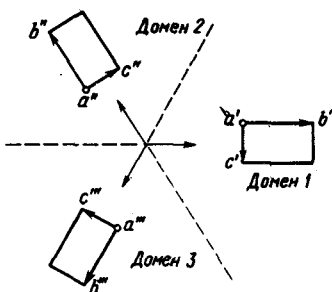


Рис. 7.17. Взаимное расположение поворотных доменов (число поворотных доменов совпадает с числом лучевых доменов) в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [17, 18].

Прежде чем приступить к исследованию уравнений состояния, определим число доменов и типы решений, отвечающие каждому домену. Как было показано в § 9, число доменов определяется отношением индекса исходной группы D_{6h}^4 к индексу группы диссимметричной фазы D_{2h}^{16} и равно шести. Эти шесть доменов разбиваются на три пары в соответствии с различной выборкой осей второго порядка в базисной плоскости. Взаимное расположение этих пар показано на рис. 7.17. Каждая пара состоит из домена определенной ориентации и трансляционного (антифазного) к нему домена.

Чтобы определить, какой вид должны иметь решения уравнений состояний для различных доменов, воспользуемся условием инвариантности функции плотности $\delta\rho$ к группе симметрии низкосимметричной фазы. Выбирая три кристаллографически эквивалентными способами подгруппы D_{2h}^{16} группы D_{6h}^4 , что соответствует трем парам доменов (рис. 7.17), из условия $g\delta\rho = \delta\rho$, где $g \in D_{2h}^{16}$, получаем уравнение состояния для компонент параметра порядка, из которого следует вид решений для различных доменов:

- 1) $\eta_1 = \pm \eta$, $\eta_2 = \eta_3 = 0$;
- 2) $\eta_1 = 0$, $\eta_2 = \pm \eta$, $\eta_3 = 0$;
- 3) $\eta_1 = \eta_2 = 0$, $\eta_3 = \pm \eta$.

(29.7)

Знак плюс или минус относится к паре: домен—трансляционный домен.

Ниже ограничимся исследованием решений (29.7). Подставляя соотношения (29.7) в уравнения состояния $\partial\Phi/\partial\eta_\lambda = 0$, $\partial\Phi/\partial x_i = 0$, находим выражения для спонтанных параметров порядка η_λ и деформаций x_i для каждого из доменов 1–3 [17, 18]:

$$\begin{aligned} 1) \quad x'_1 &= (C_1 + C_2)\eta^2/2, \quad x'_2 = (C_1 - C_2)\eta^2/2, \\ x'_3 &= C_3\eta^2, \quad x'_6 = \sqrt{3}C_2\eta^2; \end{aligned} \quad (29.8)$$

$$\begin{aligned} 2) \quad x''_1 &= (C_1 + C_2)\eta^2/2, \quad x''_2 = (C_1 - C_2)\eta^2/2, \\ x''_3 &= C_3\eta^2, \quad x''_6 = -\sqrt{3}C_2\eta^2; \end{aligned} \quad (29.9)$$

$$\begin{aligned} 3) \quad x'''_1 &= (C_1 - 2C_2)\eta^2/2, \quad x'''_2 = (C_1 + 2C_2)\eta^2/2, \\ x'''_3 &= C_3\eta^2, \quad x'''_6 = 0; \end{aligned} \quad (29.10)$$

где коэффициенты C_1 , C_2 , C_3 и параметр η^2 имеют вид

$$\begin{aligned} C_1 &= 2(\delta_2 C_{13} - \delta_1 C_{33}) [(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2]^{-1}, \quad C_2 = -\delta_3/C_{66}, \\ C_3 &= [2\delta_1 C_{13} - \delta_2 (C_{11} + C_{12})] [(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2]^{-1}, \end{aligned} \quad (29.11)$$

$$\eta^2 = -r(2u_1 + \delta_1 C_1 + 4\delta_3 C_2 + \delta_2 C_3)^{-1}. \quad (29.12)$$

Влияние внешнего поля на домены. Из выражений (29.8)–(29.10) видно, что домены отличаются спонтанными деформациями. Именно это отличие и обуславливает различное влияние внешнего поля на них. Чтобы учесть в явном виде внешнее поле, к потенциалу (29.1), (29.2), (29.6) необходимо добавить слагаемое Φ_{int} в виде

$$\Phi_{\text{int}} \equiv \Phi'_{\text{int}} + \Phi''_{\text{int}} + \Phi'''_{\text{int}} = -X_1(x'_1 + x''_1 + x'''_1) - \\ - X(x'_2 + x''_2 + x'''_2) - X_3(x'_3 + x''_3 + x'''_3) - X_6(x'_6 + x''_6 + x'''_6), \quad (29.13)$$

которое описывает энергию взаимодействия всех трех доменов с внешними полями X_i (в данном примере X_i – компоненты тензора внешних напряжений).

Рассмотрим случай одноосного давления: $X_1 < 0$, $X_2 = X_3 = X_6 = 0$. Из выражений (29.8)–(29.10) и (29.13) следует, что $\Phi'''_{\text{int}} < \Phi''_{\text{int}} = \Phi'_{\text{int}}$. Следовательно, в случае одноосного давления следует ожидать, что в кристалле будет наблюдаться сдвиг доменных границ таким образом, что домены 1 и 2 будут исчезать и в результате можно достичь однодоменного состояния (коэффициент C_2 предполагается положительным [17, 18]).

Прикладывая одноосное давление вдоль другой оси в базисной плоскости исходной фазы D_{6h}^4 ($X_2 < 0$, $X_1 = X_3 = X_6 = 0$), получаем $\Phi'''_{\text{int}} > \Phi''_{\text{int}} = \Phi'_{\text{int}}$, т.е. в этом случае должен исчезать домен 3, а домены 1 и 2 должны занимать равные объемы образца.

Результаты экспериментальных исследований влияния давления на доменную структуру в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ находятся в хорошем согласии с описанной выше картиной, что является еще одним подтверждением правильности выбора прафазы D_{6h}^4 в этих соединениях (§ 10).

Из разобранных примера ясно, чего следует ожидать в общем случае. Очевидно, что внешнее поле будет приводить к сдвигу доменных границ и к переводу образца в однодоменное состояние во всех случаях, когда изменение точечной симметрии кристалла при переходе допускает появление спонтанных макроскопических величин: деформации, поляризации, намагнитченности [19, 20]. Тогда за счет различия этих величин в разных доменах можно направленно влиять на доменную структуру, прикладывая к образцу сопряженное этим величинам внешнее поле: давление, электрическое поле, магнитное поле. Сказанное выше справедливо и для ферроикнов высшего порядка, когда низкосимметричная фаза характеризуется появлением макроскопических свойств, описываемых тензорами высокого ранга (§ 23). В этом случае, чтобы воздействовать на доменную структуру, необходимо прилагать к образцу определенные комбинации внешних полей разной природы: давление и электрическое поле, давление и магнитное поле и т.д.

ФАЗЫ С НЕСОИЗМЕРИМОЙ ПЕРИОДИЧНОСТЬЮ

§ 30. ОБЩИЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ

Соизмеримые и несоизмеримые фазы. До сих пор рассматривались фазовые переходы, характеризуемые НП пространственных групп с волновыми векторами, лежащими в симметричных точках зоны Бриллюэна (лифшицевские звезды). В результате таких переходов в исходном кристалле возникают структуры, периодичность которых строго соизмерима с периодичностью исходного кристалла. Так, например, в результате магнитного упорядочения по лифшицевским звездам появляются магнитные структуры с решетками черно-белой (шубниковской) симметрии, периоды которых кратны периодам решетки Браве парамагнитного кристалла с кратностью 1, 2, 3, ... (максимальное увеличение объема элементарной ячейки — в 32 раза).

При фазовых переходах по нелифшицевским звездам модуль волнового вектора может меняться непрерывно без изменения симметрии, поэтому период возникающей при таких переходах структуры может быть любым по отношению к периоду исходной структуры. С формальной точки зрения эти периоды могут быть несоизмеримы, поэтому фазы, характеризующиеся нелифшицевскими волновыми векторами, получили название *несоизмеримых*. Известно огромное количество подобных структур, возникающих при структурных или магнитных фазовых переходах. Примерами могут служить различного типа геликоидальные (спиральные) магнитные структуры или структуры типа спиновой волны. На основе чисто структурного исследования решить вопрос об их соизмеримости или несоизмеримости очень трудно ввиду ограниченной экспериментальной точности при определении волнового вектора, поэтому правильнее было бы говорить пока не о *несоизмеримых*, а о *модулированных* или *длиннопериодических* структурах, имея в виду, что на практике их волновые векторы мало отличаются от волновых векторов, лежащих в симметричных точках зоны Бриллюэна, включая и точку $k = 0$. Такую структуру можно рассматривать как длинноволновую модуляцию некоторой простой соизмеримой лифшицевской структуры. Вопрос о несоизмеримости подобных структур является чрезвычайно сложным, и ряд его аспектов будет рассмотрен ниже. При последующем изложении (кроме специального раздела в § 32) термин *несоизмеримая структура* мы будем употреблять в качестве синонима модулированной структуры.

Термодинамика фазовых переходов с образованием модулированных структур обладает рядом особенностей. Одной из самых ярких особеннос-

тей является существование так называемой точки Лифшица на линии фазовой диаграммы, в которой сходятся сразу три фазы: исходная, соизмеримая и несоизмеримая. Другими особенностями являются температурная зависимость волнового вектора модулированной структуры и появление фаз с некоторыми "хорошими" (соизмеримыми) значениями волнового вектора. Эти особенности в большей или меньшей степени связаны с симметрией системы, и их анализу мы уделим основное внимание.

Разложение термодинамического потенциала с непрерывными параметрами порядка. Существование модулированных фаз означает, что термодинамические потенциалы могут иметь минимумы, лежащие не в симметричных (лифшицевских) точках зоны Бриллюэна, но где-то в общих положениях или, чаще, на симметричных направлениях вблизи лифшицевской точки. Движение точки, в которой находится волновой вектор, вдоль выбранного направления не меняет симметрию системы (ниже это положение будет уточнено!), но энергия зависит от положения этой точки, и реализуется, естественно, то значение волнового вектора, при котором энергия системы (его термодинамический потенциал) имеет минимум.

Поскольку симметрия вдоль выбранного направления волнового вектора q не меняется, коэффициенты разложения термодинамического потенциала по степеням параметра порядка должны зависеть от q , как от непрерывного параметра. В случае однокомпонентного параметра порядка термодинамический потенциал должен иметь вид

$$\Phi = \int dq A(q) \eta(q) \eta(-q) + \Phi_{\text{int}}(\eta^4). \quad (30.1)$$

Фазовый переход будет происходить при такой температуре $T = T_0$ и таком волновом векторе $q = k_0$, для которых

$$\min A(q) = 0. \quad (30.2)$$

Удобно отсчитывать волновой вектор от ближайшей симметричной точки, тогда можно разложить $A(q)$ в ряд по степеням малого вектора q . Вид этого разложения зависит от симметрии самой лифшицевской точки. Могут встретиться два различного вида разложения $A(q)$ в окрестности лифшицевской точки:

$$A(q) = r + \gamma q^2 + \beta q^4, \quad (30.3)$$

$$A(q) = r + \sigma q + \gamma q^2. \quad (30.4)$$

Для изучения минимума выражения $A(q)$ необходимо, чтобы коэффициент при старшей степени q был положительным: $\beta > 0$ в случае (30.3) и $\gamma > 0$ в случае (30.4). Выражение (30.3) при $\gamma < 0$ имеет минимум при $q = k_0 = \pm(-\gamma/2\beta)^{1/2}$, тогда как выражение (30.4) имеет минимум при $q = k_0 = -\sigma/2\gamma$ и любом знаке σ . Обе ситуации показаны на рис. 8.1.

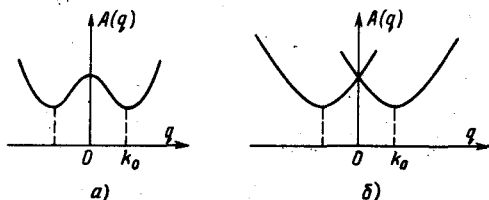


Рис. 8.1. Поведение коэффициента $A(q)$ вблизи лифшицевской точки зоны Бриллюэна в отсутствие линейных по градиентам инвариантов (а) и при наличии линейных инвариантов (б).

В координатном пространстве волновому вектору q следует сопоставить градиент ∇ , поэтому наличие в (30.1) линейного члена по q означает существование в окрестности симметричной точки зоны Бриллюэна линейных по производным инвариантов Лифшица. Термодинамика фазового перехода в модулированную фазу будет различной при наличии инвариантов Лифшица и без них. Обе ситуации будут рассмотрены детально в следующих двух параграфах книги.

Заметим, что при анализе модулированных фаз удобно исходить из выражений термодинамических потенциалов в координатном пространстве. Для получения потенциалов, пригодных в окрестности некоторой лифшицевской точки, можно использовать следующий прием. Вначале следует сконструировать потенциал из компонент параметра порядка в самой лифшицевской точке для некоторого НП, описывающего основную (не модулированную) структуру. Затем следует добавить к этому выражению градиентные члены (первой, второй и т.д. степени), инвариантные относительно группы симметрии исходной фазы. Они и расширяют область применимости потенциала с исходной точки на некоторую ее окрестность. Теоретико-групповая номенклатура параметра порядка для этой окрестности становится уже не актуальной, поскольку дальнейший анализ фаз, получающихся минимизацией функционала, переносится на решение соответствующего дифференциального уравнения.

§ 31. АНАЛИЗ ПОТЕНЦИАЛОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ЛИНЕЙНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ЧЛЕНОВ

Однокомпонентный параметр порядка. Модулированные фазы, как решение задачи о минимизации термодинамического потенциала Φ , могут появиться при включении в Φ членов с производными от параметра порядка. Рассмотрим простейший функционал вида

$$\Phi = \int dr \{ r\eta^2 + u\eta^4 + \gamma(\eta')^2 + \beta(\eta'')^2 \}, \quad (31.1)$$

где η' означает производную по координате z [1]. Такой функционал может описывать структуры, модулированные лишь вдоль одного направления z . Будем полагать, что

$$r = r_0(T - T_0), \quad u > 0, \quad \beta > 0, \quad (31.2)$$

а знак γ может быть произвольным. Ясно, что при $\gamma > 0$ появление неоднородностей в системе энергетически невыгодно, и функционал (31.1) описывает фазовый переход при $T = T_0$ в состояние с однородным параметром порядка (фаза 1, или "соизмеримая" фаза). При $\gamma < 0$ минимуму Φ отвечает фаза с неоднородным параметром порядка $\eta(z)$ (фаза 2, или "несоизмеримая" фаза).

Удобно разложить $\eta(z)$ в ряд Фурье:

$$\eta(z) = \sum_q \eta_q e^{iqz} \quad (\eta_q = \eta_{-q}^*), \quad (31.3)$$

после чего Φ принимает вид

$$\Phi = \sum_q A(q) |\eta_q|^2 + u \sum_q \eta_{q_1} \eta_{q_2} \eta_{q_3} \eta_{q_4} \delta(q_1 + \dots + q_4), \quad (31.4)$$

где

$$A(q) = r + \gamma q^2 + \beta q^4 \quad (31.5)$$

имеет минимум при $q = 0$, если $\gamma > 0$, и при

$$q = k_0 = (-\gamma/2\beta)^{1/2}, \quad (31.6)$$

если $\gamma < 0$. Фазовый переход будет происходить при температуре, когда $\min A(q) = 0$. Эта температура определяется, таким образом, из уравнений

$$A(q) \equiv r = 0 \quad (\gamma > 0); \quad (31.7)$$

$$A(k_0) \equiv r - \gamma^2/4\beta = 0 \quad (\gamma < 0). \quad (31.8)$$

Первое из этих уравнений определяет температуру T_0 перехода из исходной фазы 0 в фазу 1, второе — температуру T_m перехода из фазы 0 в фазу 2.

Распределение параметра порядка $\eta(z)$ в фазах 1 и 2 при $T < T_0$ и $T < T_m$ находим из уравнения минимизации функционала (31.1). В случае произвольного функционала вида

$$\Phi = \int dr \varphi(\eta, \eta', \eta'') \quad (31.9)$$

минимизирующее уравнение находится из соотношения

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \eta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta'} + \frac{d^2}{dz^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta''} = 0. \quad (31.10)$$

Для конкретного функционала (31.1) уравнение (31.10) является дифференциальным уравнением четвертого порядка с кубической нелинейностью:

$$\beta \eta'''' - \gamma \eta'' + r \eta + 2u \eta^3 = 0. \quad (31.11)$$

При $\gamma > 0$, как мы уже отметили, выгодно однородное распределение параметра порядка, величина которого находится из уравнения $r \eta + 2u \eta^3 = 0$, откуда

$$\eta = (-r/2u)^{1/2}. \quad (31.12)$$

При $\gamma < 0$ следует решать уравнение (31.11). Не имея точного решения этого нелинейного уравнения, исследуем асимптотику решения при малом η , т.е. вблизи точки перехода T_m . Запишем решение линеаризованного уравнения

$$\beta \eta'''' - \gamma \eta'' + r \eta = 0 \quad (31.13)$$

в виде

$$\eta(z) = \frac{1}{2}(\eta_q e^{iqz} + \eta_q^* e^{-iqz}). \quad (31.14)$$

Левая часть уравнения (31.13) при этом становится равной $A(q)$, откуда видно, что уравнение удовлетворяется при $A(k_0) = 0$, т.е. в самой точке перехода, и параметр порядка $\eta(z)$ содержит лишь одну гармонику с $q = k_0$. Оставим в выражении (31.4) только фурье-компоненту η_k с $q = k_0$ и запишем термодинамический потенциал вблизи T_m в виде

$$\Phi = \frac{1}{2} A(k_0) \eta_{k_0} \eta_{k_0}^* + \frac{3}{8} u \eta_{k_0}^2 \eta_{k_0}^{*2}. \quad (31.15)$$

Минимизируя по η_{k_0} , получаем равновесное значение $|\eta_{k_0}| = (-2A(k_0)/3u)^{1/2}$. Таким образом, вблизи T_m

$$\eta(z) = (-2A(k_0)/3u)^{1/2} \cos(k_0 z + \varphi), \quad (31.16)$$

где φ — произвольная фаза. Полученное решение описывает синусоидальную структуру с амплитудой, пропорциональной $(-A(k_0))^{1/2} \sim (T_m - T)^{1/2}$, где

$$T_m = T_0 + \gamma^2/4\beta r_0. \quad (31.17)$$

По мере удаления T от T_m становится важным нелинейный член в уравнении (31.11) и в решениях начинают присутствовать другие гармоники. Благодаря кубической нелинейности возникают нечетные гармоники, и решение следует искать в виде ряда

$$\eta(z) = \frac{1}{2}(\eta_{k_0} \exp(ik_0 z) + \eta_{3k_0} \exp(i3k_0 z) + \dots) + \text{к.с.}$$

Амплитуды $\eta_{k_0}, \eta_{3k_0}, \dots$ связаны друг с другом соотношениями

$$A(k_0)\eta_{k_0} + (u/4)(3|\eta_{k_0}|^2\eta_{k_0} + 6|\eta_{3k_0}|^2\eta_{k_0}) = 0,$$

$$A(3k_0)\eta_{3k_0} + (u/4)(\eta_{k_0}^3 + 6|\eta_{k_0}|^2\eta_{3k_0} + 3|\eta_{3k_0}|^2\eta_{3k_0}) = 0.$$

Найдем связь между этими амплитудами в области, где $|\eta_{3k_0}| \ll |\eta_{k_0}|$. Отбрасывая последние члены в написанных выше соотношениях, находим

$$|\eta_{k_0}| = (2|A(k_0)|/3u)^{1/2}, \quad (31.18)$$

$$\eta_{3k_0} = |A(k_0)|\eta_{k_0}(3|A(k_0)| + 48\gamma^2/\beta)^{-1},$$

где мы воспользовались определениями (31.5) и (31.6) для $A(q)$ и k_0 и тем фактом, что при $T < T_m$ $A(k_0) < 0$. Таким образом, условием для малости η_{3k_0} является неравенство

$$|A(k_0)| \ll 48\gamma^2/\beta. \quad (31.19)$$

Можно проверить, что при этом условии $|\eta_{5k_0}| \ll |\eta_{3k_0}|$ и т.д., так что неравенство (31.19), которое можно переписать в форме

$$r_0(T - T_m) \ll 48\gamma^2/\beta,$$

определяет температурный интервал, где справедливо асимптотическое решение (31.16) нелинейного уравнения минимизации термодинамического потенциала.

Запишем в заключение энергии Φ_1 и Φ_2 однородной и модулированной фаз. Подставив равновесное значение параметра порядка в выражения (31.1) и (31.15), находим

$$\Phi_1 = -r^2/4u, \quad (31.20)$$

$$\Phi_2 = -A^2(k_0)/6u = -(r - \gamma^2/4\beta)^2/6u. \quad (31.21)$$

Полученные выражения позволяют построить фазовую диаграмму системы, что и будет сделано в конце этого параграфа. Сейчас мы перейдем к аналогичному рассмотрению случая многокомпонентного параметра.

Двухкомпонентный параметр порядка. Однокомпонентный параметр порядка может описывать синусоидальную модулированную структуру. Таковой является, например, волна зарядовой плотности или магнитная структура типа продольной или поперечной спиновой волны. Геликоидальные структуры в магнетиках описываются по крайней мере двухкомпонентным параметром порядка. Рассмотрим простейший функционал с двухкомпонентным параметром порядка [2]:

$$\Phi = \int dr \{ r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_2\eta_1^2\eta_2^2 + \\ + \gamma(\eta_1'^2 + \eta_2'^2) + \beta(\eta_1''^2 + \eta_2''^2) \}. \quad (31.22)$$

Он является весьма общим функционалом модели η^4 для двумерного НП и может рассматриваться, с другой стороны, как обобщение функционала (31.1). Здесь штрих означает производную по координате z . Условия устойчивости для него выражаются неравенствами (§ 17)

$$u_1 > 0, \quad 4u_1 + u_2 > 0, \quad \beta > 0. \quad (31.23)$$

Выпишем уравнения минимизации Φ , которые можно получить из общего уравнения (31.10), записав его для каждой компоненты η_1 и η_2 :

$$\begin{aligned} \beta\eta_1'''' - \gamma\eta_1'' + r\eta_1 + 2u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)\eta_1 + u_2\eta_2^2\eta_1 &= 0, \\ \beta\eta_2'''' - \gamma\eta_2'' + r\eta_2 + 2u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)\eta_2 + u_2\eta_1^2\eta_2 &= 0. \end{aligned} \quad (31.24)$$

Так же как для случая однокомпонентного параметра, уравнения могут быть решены вблизи точки фазового перехода, где их можно линеаризовать. Нетрудно проверить, что эти решения есть

$$\eta_\lambda = \eta_\lambda^0 \cos(k_0 z + \varphi_\lambda) \quad (\lambda = 1, 2), \quad (31.25)$$

где η_λ^0 и φ_λ — произвольные константы, которые следует выбрать из условия минимизации термодинамического потенциала. Волновой вектор k_0 определяется при этом соотношением (31.6).

Подставим решения (31.25) в выражение (31.22); после выполнения интегрирования получаем выражение для потенциала в соответствующей фазе

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{1}{2} A(k_0) (\eta_1^{0^2} + \eta_2^{0^2}) + \frac{3}{8} u_1 (\eta_1^{0^4} + \eta_2^{0^4}) + \\ + \frac{1}{8} (2u_1 + u_2) [2 + \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2)] \eta_1^{0^2} \eta_2^{0^2}, \end{aligned} \quad (31.26)$$

где $A(k_0)$ определяется соотношениями (31.5) и (31.6) или соотношением (31.8).

Проминимизируем полученное выражение по величине $(\varphi_1 - \varphi_2)$. Минимум потенциала (31.26) достигается при

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \pi/2 + n\pi \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (31.27)$$

причем в точке минимума

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{1}{2} A(k_0) (\eta_1^{0^2} + \eta_2^{0^2}) + \frac{3}{8} u_1 (\eta_1^{0^2} + \eta_2^{0^2})^2 + \\ + \frac{1}{8} (u_2 - 4u_1) \eta_1^{0^2} \eta_2^{0^2}. \end{aligned} \quad (31.28)$$

Остается теперь проминимизировать по величинам η_1^0 и η_2^0 . Возникают при этом два типа решений:

$$\eta_1^0 = 0, \quad \eta_2^0 = (-2A(k_0)/3u_1)^{1/2}; \quad (31.29)$$

$$\eta_1^{0^2} = \eta_2^{0^2}, \quad \eta_1^0 = (-A(k_0)/(u_1/2 + u_2/4))^{1/2} \quad (31.30)$$

(наряду с решением (31.29) есть, разумеется, и симметричное решение $\eta_1 \leftrightarrow \eta_2$).

Для обоих решений (31.29) и (31.30) пространственная зависимость параметра порядка определяется выражением (31.25) при условии (31.27). Таким образом, вблизи точки фазового перехода T_m , определяющей уравнением (31.8), возникает неоднородная структура с компонентами параметра порядка

$$\eta_1 = \eta_1^0 \cos(k_0 z + \varphi), \quad \eta_2 = \eta_2^0 \sin(k_0 z + \varphi). \quad (31.31)$$

Вид амплитуд η_1^0 и η_2^0 определяется знаком анизотропного члена в (31.28). При $u_2 - 4u_1 > 0$ энергетически выгодно состояние (31.29) с одной гармоникой, соответствующее продольной синусоидальной структуре. В противоположном случае $u_2 - 4u_1 < 0$ выгодно состояние (31.30) с двумя сдвинутыми по фазе гармониками. Это состояние отвечает либо геликоидальной структуре, либо поперечной синусоидальной структуре. Последнее определяется выражением спиновой плотности в данном кристалле через базисные функции соответствующего двумерного представления. Как видно из выражений (31.29) и (31.30), параметр порядка меняется непрерывно в окрестности температуры фазового перехода T_m , поскольку $A(k_0) \sim (T - T_m)$, так что фазовый переход из исходной фазы в модулированную является переходом второго рода.

Приступим теперь к анализу фазовых диаграмм систем с гамильтонианом (31.1) или (31.22).

Точка Лифшица. На примере простейшего термодинамического потенциала (31.1) с градиентными членами мы видели, что с понижением температуры из исходной фазы 0 возникает при $\gamma < 0$ модулированная фаза 2, характеризующаяся волновым вектором k_0 , тогда как при $\gamma > 0$ появляется упорядоченная однородная фаза 1. В обоих случаях фазовый переход в упорядоченную фазу является переходом второго рода. Температуры перехода T_m и T_0 связаны друг с другом соотношением (31.17).

Если система находится под влиянием внешних воздействий X (давление, поле, концентрация и т.д.), величина r в потенциале (31.1) будет зависеть не только от T , но и от X , и фазовый переход $0 \leftrightarrow 1$ будет происходить по линии $r(T, X) = 0$ на плоскости (T, X) . Эта зависимость в силу соотношения (31.17) приведет также к линии переходов $0 \leftrightarrow 2$. Пусть величина γ также зависит от T и X и меняет знак на линии $\gamma(T, X) = 0$. Точка (T_L, X_L) , где обе линии пересекаются, называется точкой Лифшица [3]. Она определяется из решения двух уравнений

$$r(T_L, X_L) = 0, \quad \gamma(T_L, X_L) = 0. \quad (31.32)$$

Поскольку при $\gamma = 0$, как мы видели, происходит смена фаз 1 и 2, эта точка является тройной, т.е. в ней сходятся три фазы: исходная, однородная и модулированная (рис. 8.2). В самой точке Лифшица, как следует из соотношения (31.6), волновой вектор модулированной структуры k_0

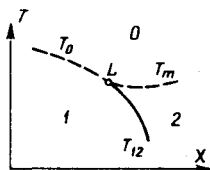
равен нулю, и он непрерывно возрастает по мере отхода от нее в глубь области 2.

В случае однокомпонентного параметра порядка линий T_m определяется соотношением (31.17), а линия T_{12} находится из равенства энергий фаз 1 и 2. Приравнявая друг другу выражения (31.20) и (31.21), находим

$$T_{12} = T_m - (1 + \sqrt{8}) \gamma^2 / 4\beta r_0. \quad (31.33)$$

Фазовый переход на этой линии является переходом первого рода [1]. В работе [1] также показано, что в точке Лифшица касательные всех трех линий T_0 , T_m и T_{12} совпадают.

Р и с. 8.2. Фазовая диаграмма в окрестности точки Лифшица L . 0 — исходная неоднородная фаза, 1 — однородная фаза, 2 — модулированная фаза.



Указанные черты фазовой диаграммы в окрестности точки Лифшица, выведенные из анализа системы с однокомпонентным параметром порядка, являются общими. В случае двухкомпонентного параметра меняется лишь форма самих линий, а топологическая структура фазовой диаграммы остается прежней. Для рассмотренного выше потенциала (31.22) положение линии T_{12} зависит от анизотропии, т.е. от величины параметра u_2 . С возрастанием u_2 линия T_{12} перемещается в сторону области, занимаемой фазой 2, таким образом, область равновесия однородной фазы расширяется [2].

Обратим внимание на то, что однородная фаза 1 отнюдь не означает непременно ферромагнитную фазу. Термодинамический потенциал (31.1) (или (31.22)) описывает фазовый переход в состояние с волновым вектором вблизи некоторой симметричной (лифшицевской) точки и речь идет о модуляции соответствующей лифшицевской структуры. Это может быть ферромагнитная структура, если симметричная точка лежит в центре зоны Бриллюэна, и антиферромагнитная — в других случаях.

Отметим также, что структура фазовой диаграммы, изображенной на рис. 8.2, остается невыясненной при отходе от линии T_m в глубь модулированной фазы. Мы видели, что при увеличении разности $T_m - T$ к основной гармонике k_0 добавляются кратные гармоники, и пространственное распределение параметра порядка в фазе 2 становится сложным. О нем, в сущности, ничего сказать невозможно, поскольку неизвестны решения нелинейного уравнения (31.11). В следующем параграфе будет показано, что аналогичное нелинейное уравнение минимизации может быть решено в определенных предположениях, что позволит вскрыть замечательные явления в поведении температуры модулированной фазы. Возможно, что и уравнение (31.11) описывает подобные явления, но в настоящее время это остается неизвестным.

Заметим в заключение, что в работах [4, 5] указано на существование точек Лифшица за счет градиентных инвариантов третьего порядка, составленных из величин вида

$$\eta_\lambda \eta_\mu \partial \eta_\nu / \partial x_\alpha. \quad (31.34)$$

Если инвариант такого типа добавлен к энергии, описывающейся выражениями типа (31.1) или (31.22), то при $\gamma > 0$ (а в этом случае нет необходимости удерживать члены с производными более высокого порядка) возможно образование несоизмеримой структуры с волновым вектором

$$k_0 \approx (r/\gamma)^{1/2} \quad (31.35)$$

при определенных значениях безразмерного параметра $x \sim u\gamma/b^2$ (b — коэффициент в Φ при инварианте типа (31.34)). В другой области параметра x реализуется однородная структура. Таким образом, на плоскости (T, x) на линии $r = 0$ фазовых переходов второго рода имеется точка Лифшица, разделяющая несоизмеримую и однородную фазы. Для ее существования в этой ситуации достаточно лишь наличие инварианта (31.34) и не требуется изменения с температурой знака коэффициентов термодинамического потенциала, кроме знака коэффициента r .

Относительно экспериментальной реализации точки Лифшица см. [7].

§ 32. АНАЛИЗ ПОТЕНЦИАЛОВ С ЛИНЕЙНЫМИ ГРАДИЕНТНЫМИ ЧЛЕНАМИ

Термодинамический потенциал с двухкомпонентным параметром порядка. Перейдем к исследованию фазовых переходов, характеризующихся потенциалами, содержащими инварианты Лифшица. Исследование фазовой диаграммы в такой системе проще всего провести на примере потенциала вида

$$\Phi = \int dr \{ r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_2\eta_1^2\eta_2^2 + \\ + \sigma(\eta_2\partial\eta_1/\partial z - \eta_1\partial\eta_2/\partial z) + \gamma[(\partial\eta_1/\partial z)^2 + (\partial\eta_2/\partial z)^2] \}. \quad (32.1)$$

Он отличается от потенциала (31.22) наличием линейного члена по производным [4,5]. В этой ситуации достаточно сохранить в потенциале в качестве члена, стабилизирующего рост неоднородностей, лишь квадратичный по производным и считать коэффициент при нем положительным. Таким образом, устойчивость потенциала гарантируется условиями

$$u_1 > 0, \quad 4u_1 + u_2 > 0, \quad \gamma > 0. \quad (32.2)$$

Вместо переменных η_1 и η_2 удобно ввести ρ и φ с помощью преобразования

$$\eta_1 = \rho \cos \varphi, \quad \eta_2 = \rho \sin \varphi. \quad (32.3)$$

Это позволяет рассмотреть более общее выражение для потенциала с двухкомпонентным параметром порядка. В § 14 было показано, что ЦРБИ для двумерных НП в лифшицевских точках зоны Бриллюэна образуется лишь двумя инвариантами $\rho^n \cos n\varphi$ и $\rho^n \sin n\varphi$ при $n = 3, 4, 6, 8, 12$ (наряду с тривиальным инвариантом ρ^2). Каждое двумерное НП характеризуется при этом определенным n . Следовательно, вместо анизотропного члена $u_2\eta_1^2\eta_2^2$ (соответствующего $n = 4$) в общем случае следует писать указанные два инварианта. Без ограничения общности мы включим в потенциал лишь один из них, например $\rho^n \cos n\varphi$. Тогда от потенциала (32.1) перейдем к более общему выражению, записав его в полярных переменных ρ и φ :

$$\Phi = \int dr \left\{ r\rho^2 + u\rho^4 + w\rho^n(1 + \cos n\varphi) - \sigma\rho^2 \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \gamma \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 + \rho^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] \right\}. \quad (32.4)$$

Таким образом, коэффициент u характеризует величину изотропных взаимодействий в системе, а w — анизотропных. Такого типа анизотропный член часто называют инвариантом Дзялошинского [10, 11]. Учет этого члена, как мы увидим ниже, оказывается очень важным в проблеме существования модулированных фаз. Мы будем предполагать, как обычно, что только один коэффициент в формуле (32.4) меняется с температурой, $r = r_0(T - T_0)$.

Равновесное распределение параметра порядка должно находиться из уравнений минимизации функционала ($\partial\Phi/\partial\rho = 0$, $\partial\Phi/\partial\varphi = 0$)

$$r\rho + 2u\rho^3 + \frac{n}{2}w\rho^{n-1}(1 + \cos n\varphi) + \gamma\rho\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 - \gamma\frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} - \sigma\rho\frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0, \quad (32.5)$$

$$\gamma\rho^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + 2\gamma\rho\frac{\partial\rho}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial z} - \sigma\rho\frac{\partial\rho}{\partial z} + \frac{n}{2}w\rho^n\sin n\varphi = 0. \quad (32.6)$$

Решение Дзялошинского. Система нелинейных уравнений (32.5) и (32.6) слишком сложна, чтобы надеяться получить решения в аналитическом виде. Дзялошинский предложил искать приближенные решения при условии

$$\partial\rho/\partial z = 0, \quad (32.7)$$

предполагая более слабую зависимость от координаты модуля, нежели фазы. Заметим, что уравнения имеют тривиальное решение $\rho = 0$, отвечающее исходной фазе. Вблизи $\rho = 0$ уравнение (32.5) можно линеаризовать по ρ . При дополнительном условии (32.7) получающееся уравнение можно переписать в виде

$$\partial\varphi/\partial z = (\sigma \pm \sqrt{\sigma^2 - 4r\gamma})/2\gamma. \quad (32.8)$$

При высоких температурах, пока $r > \sigma^2/4\gamma$, уравнение (32.8) не имеет вещественных решений. Они возникают при температурах, когда

$$r < r_c \equiv \sigma^2/4\gamma. \quad (32.9)$$

Вблизи критической температуры

$$T_m = T_0 + \sigma^2/4\gamma r_0 \quad (32.10)$$

уравнение (32.8) имеет решение $\varphi = k_0 z$, где

$$k_0 = \sigma/2\gamma. \quad (32.11)$$

Таким образом, при $T < T_m$ в непосредственной окрестности T_m возникает фаза с распределением параметра порядка

$$\eta_1 = \rho_0 \cos k_0 z, \quad \eta_2 = \rho_0 \sin k_0 z, \quad (32.12)$$

описывающем либо спиральную структуру, либо синусоидальную поперечную структуру.

Чтобы получить величину ρ_0 , подставим $\varphi = k_0 z$ в уравнение (32.5). Это уравнение согласуется с условием (32.7), если анизотропный член мал и им можно пренебречь. В этих условиях

$$\rho_0 = [(r_c - r)/2u]^{1/2} \sim (T_m - T)^{1/2}, \quad (32.13)$$

откуда следует, что фазовый переход из исходной в модулированную фазу является переходом второго рода.

Если константа w анизотропного взаимодействия не мала, легко видеть, что в решениях уравнения (32.5) при малых ρ наряду с основной гармоникой (32.12) появляются кратные гармоники, причем коэффициенты при них быстро нарастают по мере отхода от точки T_m . Это означает, что необходимо искать аналитические решения нелинейных уравнений (32.5) и (32.6). При условии (32.7) ($\rho = \text{const}$) уравнение (32.6) становится уравнением математического маятника

$$d^2\varphi/dz^2 + n\nu\sin n\varphi = 0, \quad (32.14)$$

$$v = w\rho'' - 2/2\gamma. \quad (32.15)$$

Задача о фазовых переходах в спиральные магнитные структуры впервые была сведена к такому уравнению Дзялошинским, поэтому соответствующее решение уравнений минимизации в теории фазовых переходов в модулированные структуры получило название *решения Дзялошинского* [11].

Решение уравнения (32.14) может быть записано через специальные функции. Для этого сначала запишем первый интеграл движения, который можно получить, интегрируя левую и правую части уравнения по $d\varphi$:

$$\frac{1}{2}(d\varphi/dz)^2 - \nu\cos n\varphi = \epsilon, \quad (32.16)$$

где ϵ — постоянная интегрирования. Она имеет смысл энергии, если отождествить производную по плотности с производной от времени и положить массу равной единице. Удобно вместо ϵ ввести другую величину q , имеющую смысл импульса, по соотношению: $\epsilon \equiv q^2/2 - \nu$. Тогда уравнение (32.15) переписывается в виде

$$d\varphi/dz = q(1 - \kappa^2 \sin^2 n\varphi/2)^{1/2}, \quad (32.17)$$

где параметр κ определяется посредством соотношения

$$\kappa^2 = 4\nu/q^2. \quad (32.18)$$

Таким образом, в уравнение минимизации (32.17) входят два параметра κ и q (вместо первоначальных параметров ρ_0 и ϵ). Они должны находиться из условий минимизации функционала после подстановки в него решения уравнения (32.17).

Последнее можно записать в виде

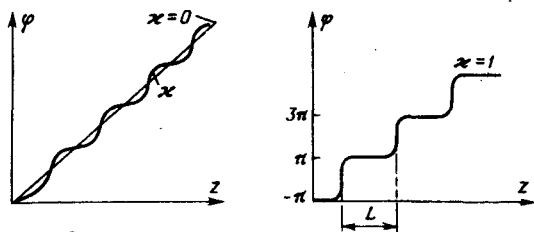
$$n\varphi/2 = am(nqz/2, \kappa), \quad (32.19)$$

где функция $\varphi(z) \equiv am(z, \kappa)$ — известная эллиптическая функция амплитуды, являющаяся решением уравнения [8]:

$$z = \int (1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi)^{-1/2} d\varphi. \quad (32.20)$$

Соотношение (32.19) и является решением Дзялошинского для уравнений минимизации в теории фазовых переходов. Характер этого решения зависит от величины κ ($0 \leq \kappa \leq 1$). Предел $\kappa \rightarrow 0$, для которого $\varphi = qz$, отвечает решению (32.12) линеаризованного уравнения (32.5). Вид решения для произвольных κ и для $\kappa = 1$ показан на рис. 8.3. Интервал периодичности L решения (32.19) выражается через эллиптический интеграл первого рода $K(\kappa)$:

$$L = 4K(\kappa)/qn. \quad (32.21)$$



Р и с. 8.3. Амплитудная функция $\varphi(z) = at(z, \kappa)$ для различных значений параметра κ .

Если подставить решение (32.19) в функционал (32.4) и проминимизировать его по κ , получим уравнение для определения κ :

$$Lk_0 = (8/\pi)K(\kappa)E(\kappa), \quad (32.22)$$

где $E(\kappa)$ — эллиптический интеграл второго рода [12].

Физический смысл решения (32.19) заключается в следующем (см. рис. 8.3). При понижении температуры от точки фазового перехода T_m , где возникает модулированная структура, изменение фазы модуляции вдоль оси z становится неоднородным. Области медленного изменения фазы сменяются областями быстрого подъема, и это распределение фазы периодически изменяется на длине L . С ростом κ (т.е. с ростом амплитуды параметра порядка) изменение фазы с z становится ступенчатым, а ширина ступени L растет. На длине L φ постоянно и равно π/n . Таким образом, при больших κ возникают большие домены новой однородной фазы (характеризующиеся $\varphi = \pi/n$) с узкими доменными границами. Модулированная структура с волновым вектором k_0 , возникающая при температуре T_m , постепенно исчезает, сменяясь доменной структурой новой однородной фазы. Это указывает на то, что при $\kappa \rightarrow 1$ может происходить фазовый переход в однородную структуру, характеризующуюся лифшицевской звездой волнового вектора, для окрестности которого и был записан исходный термодинамический потенциал (32.1) или (32.4).

Солитонная картина фазового перехода. Для исследования фазового перехода из модулированной структуры в однородную найдем выражение для термодинамического потенциала в области $\kappa \approx 1$.

Прежде всего запишем термодинамический потенциал (32.4) в приближении $\rho = \text{const}$. Удобно записать его в следующей форме:

$$\Phi = 2\gamma\rho^2 S \int dz \left\{ \frac{1}{2}(\partial\varphi/\partial z - k_0)^2 + v(1 + \cos n\varphi) \right\}, \quad (32.23)$$

где S — площадь образца, который мы выбираем в форме какого-нибудь цилиндра с осью вдоль оси z [11, 13–15]. Легко проверить, что уравнением минимизации этого функционала и является уравнение математического маятника (32.14).

Найдем сначала решение этого уравнения для $\kappa = 1$. Будем исходить из уравнения (32.17)

$$q(z - z_0) = \int_0^\varphi \pm \cos^{-1}(n\varphi/2) d\varphi = (2/n) \ln \text{tg}(n\varphi/4 + \pi/4), \quad (32.24)$$

где z_0 — постоянная интегрирования. Из этого соотношения получаем два

решения для $\varphi(z)$

$$n\varphi/4 = -\pi/4 + \operatorname{arctg} \exp[nq(z - z_0)/2], \quad (32.25)$$

$$n\varphi/4 = -\pi/4 + \operatorname{arctg} \exp[-nq(z - z_0)/2]. \quad (32.26)$$

Первое из них удовлетворяет граничным условиям

$$\varphi(\infty) = \pi/n, \quad \varphi(-\infty) = -\pi/n \quad (32.27)$$

и называется *солитонным*, второе, удовлетворяющее обратным условиям

$$\varphi(\infty) = -\pi/n, \quad \varphi(-\infty) = \pi/n, \quad (32.28)$$

называется *антисолитонным*. Эти решения показаны на рис. 8.4. Они представляют собой доменную стенку между состояниями с фазами $\varphi = \pi/n$ и $\varphi = -\pi/n$.

Солитонное решение изображается графиком функции $\varphi(z) = \operatorname{am}(z, \kappa)$ (рис. 8.3) в пределе $\kappa = 1$. При $\kappa \approx 1$ многоступенчатое решение можно представить приближенно как решетку из солитонов (32.25) с периодом L . Запишем энергию системы (термодинамический потенциал Φ) как энергию решетки солитонов, аппроксимируя ею точное значение Φ при $\kappa \approx 1$.

Энергия солитона $E_{\text{сол}}$, по определению, есть разность

$$E_{\text{сол}} = \Phi(|\varphi_{\text{сол}}|) - \Phi(|\varphi = \pi/n|),$$

где $\varphi_{\text{сол}}$ есть солитонное решение (32.25). С помощью выражения (32.23) для Φ , уравнения (32.14), а также выражений (32.25) и (32.27) представим $E_{\text{сол}}$ в виде

$$E_{\text{сол}}/2\gamma\rho^2 S = \int_{-\infty}^{\infty} dz (\partial\varphi/\partial z)^2 - k_0[\varphi(\infty) - \varphi(-\infty)] = 8\sqrt{v}/n - 2\pi k_0/n. \quad (32.29)$$

Мы использовали при этом соотношение

$$q = 2\sqrt{v}, \quad (32.30)$$

следующее из (32.18) при $\kappa = 1$.

Энергия решетки солитонов складывается из энергии одного солитона, умноженной на число солитонов, и энергии отталкивания солитонов U . Окончательный результат легко записать в виде

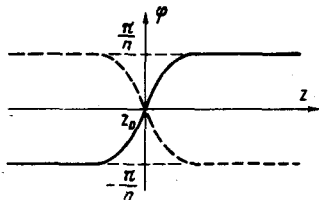
$$\Phi/2\gamma\rho^2 V = (4\sqrt{v}/\pi - |k_0|)\bar{k} + U(k) \quad (32.31)$$

(V — объем образца) [13]. Здесь $\bar{k}$ представляет некий "средний волновой вектор" солитонного состояния:

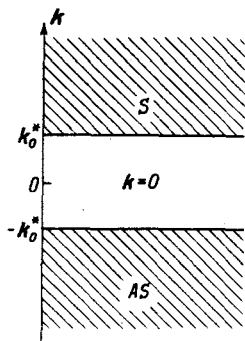
$$\bar{k} = L^{-1}[\varphi(\infty) - \varphi(-\infty)] = 2\pi/nL, \quad (32.32)$$

причем величина L^{-1} является числом солитонов на единице длины.

При переходе от выражения (32.29) к (32.31) мы поставили знак модуля у величины k_0 (см. определение (32.11)), чтобы учесть оба знака коэффициента σ . Как видно из второго члена в выражении (32.29), смена знака у k_0 и замена солитона на антисолитон не меняет выражения для $E_{\text{сол}}$, поэтому выражение (32.31) при $k_0 > 0$ дает энергию решетки солитонов, а при $k_0 < 0$ — антисолитонов. Обе энергии должны быть, очевидно, равны.



Р и с. 8.4. Решения уравнения (32.17) при $\kappa = 1$: солитонное (сплошная линия) и антисолитонное (штриховая).



Р и с. 8.5. Смена фаз при изменении параметра k_0 . S — солитонная фаза, AS — антисолитонная фаза.

К полученному выражению (32.31) для термодинамического потенциала следует еще приписать уравнение (32.22) (с учетом (32.21)), позволяющее выразить κ через параметры функционала Φ . Это уравнение можно свести к следующему:

$$(v/v_c)^{1/2} = \kappa/E(\kappa), \quad v_c = (\pi^2/16)k_0^2. \quad (32.33)$$

Из выражения (32.31) следует замечательный физический результат. Пусть k_0 меняется под действием температуры и внешней силы, например давления. Пока k_0 велико и коэффициент при $\bar{k}$ отрицателен, в системе выгодно существование солитонов (нулевое значение энергии Φ соответствует однородной фазе с $\varphi = \pi/n$). При положительном значении коэффициента при $\bar{k}$ появление солитонов невыгодно, т.е. $\bar{k}$ должно быть равно нулю. Таким образом, при $|k_0| = k_0^*$, где

$$k_0^* = n^2 \sqrt{v}/4\pi, \quad (32.34)$$

возникает фазовый переход из неоднородного состояния в однородное. В области, где $|k_0| > k_0^*$, существует неоднородное состояние (в частности, модулированная структура с волновым вектором k_0). При $|k_0| < k_0^*$ существует однородная структура, отвечающая лифшицевской точке зоны Бриллюэна (рис. 8.5).

Величина k_0 , как следует из выражения (32.23), для термодинамического потенциала является волновым вектором модулированной структуры в отсутствие анизотропии (точнее — отклонением от его значения в лифшицевской точке). Проведенный выше анализ означает, что в интервале значений $|k_0| < k_0^*$ реализуется однородная структура. Модулированные структуры могут иметь волновые векторы только за пределами указанного интервала: возникает определенная периодичность структур с хорошими (лифшицевскими) волновыми векторами. Следовательно, при изменении волнового вектора модулированной структуры, например с температурой, должны быть резкие изменения его до нулевого значения вблизи лифшицевской точки.

Нетрудно оценить плотность солитонов вблизи границы $|k_0| = k_0^*$ фазового перехода из неоднородной структуры в однородную. При большом

периоде L солитонной решетки энергия взаимодействия двух солитонов, очевидно, экспоненциально зависит от расстояния между ними, так что $U(\bar{k}) \sim \bar{k} \exp(-c/\bar{k})$ [13, 15]. Минимизация по $\bar{k}$ выражения (32.31) дает равновесное значение плотности солитонов:

$$\bar{k}/k_0^* \sim \ln^{-1}[(|k_0| - k_0^*)/k_0^*]. \quad (32.35)$$

Граница применимости нарисованной физической картины определяется областью справедливости решения Дзялошинского (32.19), основанного на приближении $\rho = \text{const}$. Как показано в [9], это решение правомерно при малой анизотропии, где

$$(\gamma k_0^2/u)(w/\gamma k_0^2)^{(n-2)/2} \ll 1. \quad (32.36)$$

В то же время условие (32.33) для фазового перехода в однородную фазу требует достаточно большой анизотропии. Следовательно, в области самого фазового перехода изложенная теория может претендовать лишь на качественный характер описания.

Чертова лестница. Фазовый переход из неоднородной фазы в однородную, описываемый солитонным механизмом, происходит благодаря конкуренции двух членов в термодинамическом потенциале (32.23). Первый член, содержащий градиент фазы, стремится произвести в системе неоднородное распределение параметра порядка — модуляцию с волновым вектором k_0 . Второй член, учитывающий анизотропную энергию, стремится сделать однородную структуру с фазой φ , определяющейся из соотношения $\cos n\varphi = \pm 1$, где знак берется в зависимости от знака параметра v . Солитонная картина показывает, что при достаточно большом v (если k_0 зафиксировано) скачком возникает однородная фаза.

Мы предполагали, что исходный термодинамический потенциал (32.1) или упрощенное его выражение (32.23) описывает фазовый переход с волновым вектором вблизи некоторой лифшицевской точки зоны Бриллюэна. Фазу с волновым вектором в этой точке мы и называем однородной. Если рассматривать поведение нашей системы при изменении температуры, то можно увидеть, что при $T < T_m$ возникает модулированная фаза с волновым вектором k_0 . При увеличении температуры k_0^* постепенно уменьшается, и при значении $k_0 = k_0^*$ возникает однородная структура, период которой соизмерим с периодом исходной фазы, поскольку определяется лифшицевской точкой зоны Бриллюэна. Следовательно, однородная фаза есть соизмеримая фаза в указанном выше смысле. Неоднородная фаза является, вообще говоря, несоизмеримой. Основной результат предыдущего раздела состоит в том, что соизмеримая фаза является устойчивой в некоторой области параметра k_0 .

Дзялошинский первым высказал аргументы в пользу того, что изменения волнового вектора с температурой должны происходить не плавно, а скачками между отдельными соизмеримыми значениями, в которых соответствующая фаза оказывается устойчивой. Такое ступенчатое изменение волнового вектора получило впоследствии название чертовой лестницы [17].

Мы видели, какую роль в переходах между несоизмеримой и соизмеримой лифшицевскими фазами играет анизотропный инвариант Дзялошинского $\cos n\varphi$. Целое число n является характеристикой двумерного НП в

лифшицевской точке, и для всех 14 решеток Браве оно может быть равно лишь 3, 4, 6, 8, 12 (§ 14). Рассмотрим некоторую нелифшицевскую точку, лежащую на симметричном направлении, скажем, $k = \mu b_1$, где $0 < \mu < 1/2$. В кристалле с конечным числом ячеек N , замкнутом по условию Борна — Кармана, волновой вектор пробегает значения $k = (l/N)(2\pi/a)$, где $0 < l < N-1$; таким образом, параметр μ пробегает лишь рациональные значения m/n . Итак, возьмем волновой вектор $k = \mu b_1$ с единственной компонентой

$$k = 2\pi m/na \quad (m < n), \quad (32.37)$$

отвечающий общей точке на линии μb_1 , и рассмотрим соответствующее двумерное НП пространственной группы G_k исходного кристалла (оно реализуется на лучах k и $-k$).

Принято считать, что на линии симметрия волнового вектора не меняется, и группа G_k одинакова для всех μ . Это действительно так, пока мы рассматриваем лишь точечную симметрию группы волнового вектора. Трансляционная же подгруппа будет различной в зависимости от числа $\mu = m/n$. Она содержит минимальные трансляции на величину na . Базисные функции НП на лучах k и $-k$ меняются с изменением вектора трансляции t_n по закону: $\psi_k \sim \exp(ikt)$ и $\psi_{-k} \sim \exp(-ikt)$. Для волнового вектора (32.37) инвариантами относительно трансляций являются величины $(\psi_k)^n$ и $(\psi_{-k})^n$, поэтому инварианты должны состоять из степеней параметра порядка η^n и ξ^n . При любой поворотной группе G_k из них можно составить только два инварианта:

$$\eta^n + \xi^n = 2\rho^n \cos n\varphi; \quad i(\xi^n - \eta^n) = 2\rho^n \sin n\varphi. \quad (32.38)$$

По форме это такие же инварианты, какие существуют для двумерных представлений в лифшицевских точках, однако для нелифшицевских точек число n может быть произвольным. Различие между ними состоит в том, что для лифшицевских точек число n характеризует поворотную ось I -группы (C_n или C_{nv}), а для нелифшицевских точек — минимальные трансляции.

При движении вдоль линии в зоне Бриллюэна величина n меняется от точки к точке в соответствии с волновым вектором (32.37). Вместе с изменением n меняется трансляционная симметрия группы G_k и инварианты в энергии. Последнее обстоятельство делает энергии фаз с близкими значениями волновых векторов различными, что и обеспечивает энергетическую предпочтительность определенных волновых векторов. Опираясь на эти соображения, Дзялошинский и пришел к выводу о возможности скачкообразного изменения волнового вектора между последовательными рациональными значениями с изменением температуры [10].

Все рассуждения относительно устойчивости фаз с лифшицевским волновым вектором могут быть применены к фазе с нелифшицевским, но соизмеримым вектором. При изменении k_0 волновой вектор модуляции будет скачком переходить к значению, отвечающему соизмеримой фазе с некоторым значением m/n , и эта фаза будет устойчивой в определенном интервале параметров функционала, затем будет скачок к следующему рациональному значению m/n и т.д. В каждом каскаде этих фазовых переходов реализуются определенные значения m/n , зависящие от параметров термодинамического потенциала.

В работе [13] в рамках приближения среднего поля для изинговского магнетика с положительными значениями обменных интегралов для ближайших соседей и отрицательными — для следующих соседей с помощью ЭВМ были построены фазовые диаграммы на плоскости температура — обменный интеграл (отрицательный). Оказалось, что существует большое число модулированных фаз, характеризующихся значениями $n/m = 1/4, 1/5, 1/6, \dots, 3/16, \dots, 1/17$, каждая со своей областью существования. Если будем изменять температуру (при фиксированном обменном интеграле), то получим последовательность фаз с некоторыми из этих значений n/m . Это — модельный пример чертовой лестницы. Существует ряд систем, где чертова лестница (т.е. скачкообразное изменение волнового вектора, например, с изменением температуры) наблюдалась на эксперименте [18–22].

Ряд физических факторов должен разрушать чертову лестницу, в особенности при больших значениях n . Прежде всего, это — коллективные движения в солитонной решетке, описывающей структуру несоизмеримой фазы вблизи границы ее устойчивости. Доменные границы, описываемые солитонами, представляют бесконечные плоскости, перпендикулярные волновому вектору. Элементарными возбуждениями таких границ являются фазоны — изгибные волны; распространяющиеся в плоскости границ, и колебания самих границ относительно друг друга. Учет энергии этих возбуждений приводит к сдвигу границ устойчивости соизмеримой фазы, которые ранее определялись уравнением (32.33). Фазоны сужают область устойчивости соизмеримой фазы [13].

Более существенное влияние оказывают квантовые флуктуации [23], т.е. нулевые колебания солитонной решетки. Элементарные возбуждения с волновыми векторами q вдоль оси z (волнового вектора структуры) в соизмеримой и несоизмеримой фазах были получены Мак-Милланом [15] и аналитически Булаевским — Хомским [24] и Покровским — Талаповым [25]. Для их вычисления следует рассматривать функционал (32.23) как гамильтониан системы и добавить в него член с кинетической энергией $c\pi^2$, где π — оператор импульса, сопряженный фазе φ . Из гамильтониана типа

$$H = \int dz \{ c\pi^2 + [\frac{1}{2}(d\varphi/dz - k_0)^2 + 2v(1 + \cos n\varphi)] \gamma \rho^2 \} \quad (32.39)$$

получается спектр элементарных возбуждений (фазонов) для соизмеримой и несоизмеримой фаз, показанный на рис. 8.6. Для соизмеримой фазы имеется щель

$$\omega_0 = [2vcn^2(2\gamma\rho^2)]^{1/2} \quad (32.40)$$

В несоизмеримой фазе щель появляется только при $q = \pi/L$, где L — период солитонной решетки. При $q \rightarrow 0$ энергия элементарных возбуждений стремится к нулю, так что они представляют собой фононы в решетке солитонов.

Вычислим разницу в энергии ΔE_0 нулевых колебаний соизмеримой и несоизмеримой фаз. Учитывая, что при $q > \pi/L$ различие в дисперсионных кривых для обеих фаз мало, а при $q < \pi/L$ частота для соизмеримой фазы много больше, чем для несоизмеримой (рис. 8.6), имеем приближенно [23]

$$\Delta E_0 = \frac{V/S}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\hbar \omega_0}{2} dq = \frac{V\hbar}{S2L} [2vc(2\gamma\rho^2)n]^{1/2} \quad (32.41)$$

С учетом этого вклада выражение (32.31) для энергии несоизмеримой фазы запишется теперь в виде [17]

$$\frac{\Phi}{2\gamma\rho^2 V} = \left[\frac{4\sqrt{v}}{\pi} - |k_0| - \frac{n^2 \hbar}{4\pi} \left(\frac{2vc}{2\gamma\rho^2} \right)^{1/2} \right] \bar{k} + U(\bar{k}), \quad (32.42)$$

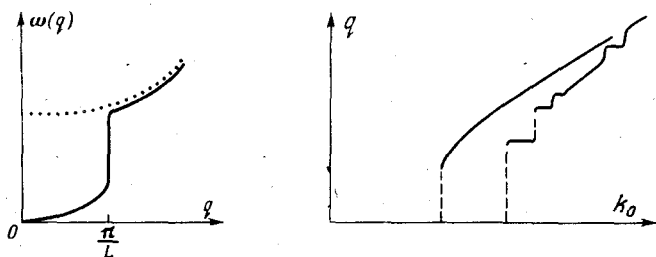
откуда следует, что несоизмеримая фаза устойчива при любом параметре $|k_0|$, если только

$$n^2 > \pm (16/\hbar)(\gamma\rho^2/c)^{1/2}. \quad (32.43)$$

Таким образом, только при достаточно малых n возможен переход в соответствующую соизмеримую фазу. Другие ступени чертовой лестницы будут замазываться квантовыми флуктуациями. Детальное исследование роли флуктуаций в строго одномерном случае проводится в работе [26].

Стохастический режим. В последние годы выяснилось, что физические модели, описываемые функционалом энергии типа (32.23) (до перехода к континуальному пределу, когда параметр решетки устремляется к нулю), обладают особым поведением вблизи границы перехода из несоизмеримой в соизмеримую фазу. Наряду с соизмеримой и несоизмеримой структурами в них могут существовать некоторые хаотические структуры со случайными расстояниями между солитонами (описывающими в несоизмеримой фазе стенку между доменами соизмеримой фазы). Впервые это было обнаружено Обри (см. его обзорную лекцию [27]) в модели Френкеля — Конторовой [28, 29] для цепочки атомов в периодическом потенциале, в работе [30] в трехмерной анизотропной модели Изинга с учетом взаимодействия со следующими соседями (так называемая модель ANNNI), в дискретной модели φ^4 [31, 32] и в дискретной модели Пайерлса [33, 34].

Анализ решения нелинейного уравнения минимизации энергии на фазовой плоскости ("координата" — "импульс") показал, что при достаточно больших значениях анизотропного потенциала (например, величины v в функционале (32.23)) наряду с обычными гладкими траекториями, отвечающими несоизмеримым структурам, возникают стохастические траектории, соответствующие хаотическим структурам. Такую структуру можно представить себе состоящей из фрагментов соизмеримых структур с различ-



Р и с. 8.6. Спектр элементарных возбуждений в соизмеримой фазе (пунктир) и несоизмеримой фазе (сплошная линия) для волновых векторов q вдоль вектора модуляции.

Р и с. 8.7. Зависимость волнового вектора q модулированной фазы от параметра k_0 гамильтониана (32.23).

ными периодами, что должно приводить к размытию соответствующих брэгговских пиков в дифракционной картине. Средний по всему хаотическому ансамблю период может быть несоизмеримым с периодом исходного кристалла. Таким образом, в указанных выше системах волновой вектор сверхструктуры может меняться не только, скажем, между соизмеримыми значениями (чертова лестница), но и в другом — стохастическом режиме. В последнем случае он может принимать и иррациональные значения. В отличие от несоизмеримых фаз, описываемых незакрепленной солитонной решеткой, хаотическая фаза отвечает закрепленным на основной кристаллической решетке солитонам. Сдвиг хаотической решетки солитонов требует энергии активации, и этим хаотическая структура ближе к соизмеримой, хотя ее средний период в общем случае несоизмерим с периодом основной решетки. В отличие от соизмеримых фаз, образующих чертову лестницу, хаотические фазы являются метастабильными.

На рис. 8.7 схематически представлено типичное поведение волнового вектора модулированной фазы, описываемой функционалом (32.23), в зависимости от параметра k_0 (совпадающего с волновым вектором сверхструктуры вблизи границы фазового перехода из исходной фазы). Линия, содержащая горизонтальные участки чертовой лестницы, отвечает большему значению параметра анизотропии ν . Вертикальные штриховые участки отвечают хаотическим фазам. Детальное изложение этой трудной проблемы читатель может найти в работах [27–36].

§ 33. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕСОИЗМЕРИМЫЕ ФАЗЫ

Построение термодинамического потенциала для нелифшицевских звезд. При конкретном исследовании фазового перехода, идущего по нелифшицевской звезде волнового вектора, возникает обычная задача построения термодинамического потенциала. Для лифшицевских звезд методы построения полиномиальных инвариантов были детально изложены в гл. 4. К сожалению, описанная там методика нахождения ЦРБИ не может быть применена для нелифшицевских звезд с произвольным волновым вектором на некоторой линии, поскольку соответствующая Γ -группа является неразрешимой, а описанный метод опирается на теоремы о разрешимых группах. В этой ситуации следует использовать прямой метод, при котором на произвольный полином данной степени, составленный из компонент параметра порядка, действуют генератором группы симметрии исходной фазы, требуя его инвариантности. Для фазовых переходов в несоизмеримые фазы, описываемых нелифшицевскими звездами, имеются некоторые особенности в построении термодинамических потенциалов, которые проще всего проиллюстрировать на конкретном примере.

Рассмотрим хорошо известные фазовые переходы в кристалле K_2SeO_4 [37]. В нем наблюдается последовательность двух фазовых переходов: при $T_1 = 130\text{ K}$ кристалл исходной симметрии испытывает структурный фазовый переход второго рода с образованием несоизмеримой фазы; при $T_2 = 93\text{ K}$ происходит второй фазовый переход с образованием соизмеримой фазы и одновременным появлением скачком спонтанной поляризации. Этот второй переход является, таким образом, фазовым переходом первого рода. Нали-

чие структурного перехода в точке T_1 установлено с помощью дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. В обоих случаях при $T < T_1$ наблюдались сверхструктурные сателлиты, лежащие в направлении одного из ребер b элементарной ячейки обратной решетки (вблизи значения $b/3$). Волновой вектор сверхструктуры, который меняется с температурой, удобно записать в виде

$$k_{\Delta} = (1 - \Delta)b/3, \quad (33.1)$$

где $\Delta = 0,07$ вблизи T_1 и уменьшается с понижением температуры [37]. В точке T_2 значение Δ скачком обращается в нуль и возникает, следовательно, соизмеримая фаза с волновым вектором $k = b/3$, который уже не меняется с дальнейшим понижением температуры. Таким образом, в точке T_2 происходит фазовый переход из несоизмеримой в соизмеримую структуру. Соизмеримая фаза становится несобственным сегнетоэлектриком.

В нейтронографическом исследовании [37] установлено, что причиной первого структурного перехода в точке T_1 является неустойчивость поперечной оптической фононной моды исходного кристалла с волновым вектором, параллельным b (направление оси z в зоне Бриллюэна), симметрии Σ_2 . Наблюдалось полное размягчение фонона с волновым вектором $q \approx b/3$ при $T \rightarrow T_1$. Конденсация этого фонона при $T < T_1$ и создает несоизмеримую фазу в K_2SeO_4 в интервале температур $T_1 > T > T_2$.

Построим термодинамический потенциал, отвечающий симметрии мягкой фононной моды. Для нахождения матриц НП пространственной группы используем таблицы Ковалева, в которых группа D_{2h}^{16} дана в установке Pmn_b (в Интернациональных таблицах это группа Pna). В установке Ковалева волновой вектор (33.1) сверхструктуры есть

$$k = \mu b_2 \quad (33.2)$$

и принадлежит двухлучевой звезде $\{k\ 8\}$. Группа волнового вектора имеет четыре одномерных НП: $\tau_1 (\Sigma_1)$, $\tau_2 (\Sigma_2)$, $\tau_3 (\Sigma_4)$, $\tau_4 (\Sigma_3)$. По формуле (2.7) индуцируем матрицы представления всей группы D_{2h}^{16} . Интересующие нас НП τ_2 и τ_4 выписаны в табл. 8.1.

Из табл. 8.1 находим, как преобразуются компоненты η_1 и η_2 параметров порядка под действием генераторов группы h_2, h_3, h_{25} :

$$\begin{aligned} h_2 \eta_1 &= -\eta_2, & h_3 \eta_1 &= e^{-i\pi\mu} \eta_1, & h_{25} \eta_1 &= \eta_2, \\ h_2 \eta_2 &= -\eta_1, & h_3 \eta_2 &= e^{i\pi\mu} \eta_1, & h_{25} \eta_2 &= \eta_1, \end{aligned} \quad (33.3)$$

где $\mu = (1 - \Delta)/3$.

Легко проверить теперь, что выражение $\eta_1 \eta_2$ является инвариантом группы.

Инварианты высших порядков, кроме тривиального $(\eta_1 \eta_2)^2$, следует строить с учетом сохранения суммарного волнового вектора (с точностью до вектора обратной решетки). В случае произвольного μ (несоизмеримая фаза) не существует степенных инвариантов величин η_1 или η_2 . Инварианты могут быть, если существует еще другая двухкомпонентная величина (x_1, x_2) , характеризующаяся волновым вектором той же симметрии (33.1), но с другим значением μ . Например, если x_1 приписана к волновому

вектору

$$k_{3\Delta} = \Delta b_2, \quad (33.4)$$

а x_2 — к вектору $(-k_{3\Delta})$, то закон сохранения волнового вектора будет выполнен в выражениях $\eta_1^3 x_1$ и $\eta_2^3 x_2$, поскольку $k_{\Delta} + k_{3\Delta} = b_2$. При $\Delta \rightarrow 0$ волновой вектор $k_{3\Delta} \rightarrow 0$, и соответствующие величины x_1 и x_2 необходимо отождествить со спонтанной поляризацией, возникающей в направлении оси c , откуда следует, что они должны преобразовываться по НП $\tau_4 (\Sigma_3)$ [37].

Из табл. 8.1 получим законы преобразования величин x_1 и x_2 , аналогичные (33.3):

$$\begin{aligned} h_2 x_1 &= -x_2, & h_3 x_1 &= -e^{-i\pi\mu} x_1, & h_{25} x_1 &= x_2, \\ h_2 x_2 &= -x_1, & h_3 x_2 &= -e^{i\pi\mu} x_2, & h_{25} x_2 &= x_1, \end{aligned} \quad (33.5)$$

где $\mu = \Delta$.

Нетрудно теперь проверить, что инвариантами являются величины $x_1 x_2$ и $\eta_1^3 x_1 + \eta_2^3 x_2$. Таким образом, имеем следующее выражение для термодинамического потенциала, описывающего фазовые переходы в $K_2 \text{SeO}_4$:

$$\Phi = r\eta_1\eta_2 + u(\eta_1\eta_2)^2 + \gamma(\eta_1\eta_2)^3 + Kx_1x_2 + \delta(\eta_1^3x_1 + \eta_2^3x_2). \quad (33.6)$$

В этом выражении только один коэффициент r меняет знак с изменением температуры, поскольку η — истинный параметр порядка, описывающий

Т а б л и ц а 8.1

Неприводимые представления группы $R\pi b$ для звезды волнового вектора $k = \mu b_2$

($\epsilon = e^{i\pi\mu}$)

ν	$h_1 \mid 0$		$h_2 \mid \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \end{smallmatrix}$		$h_3 \mid 0 \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix}$		$h_4 \mid \begin{smallmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \end{smallmatrix}$	
τ_2	1	0	0	-1	$-\epsilon^*$	0	0	$-\epsilon$
	0	1	-1	0	0	ϵ	$-\epsilon^*$	0
τ_4	1	0	0	-1	$-\epsilon^*$	0	0	$-\epsilon$
	0	1	-1	0	0	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	0

ν	$h_{25} \mid \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \end{smallmatrix}$		$h_{26} \mid 0$		$h_{27} \mid \begin{smallmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \end{smallmatrix}$		$h_{28} \mid 0 \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix}$	
τ_2	0	1	-1	0	0	ϵ	$-\epsilon^*$	0
	1	0	0	-1	ϵ^*	0	0	$-\epsilon$
τ_4	0	1	1	0	0	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	0
	1	0	0	1	$-\epsilon^*$	0	0	$-\epsilon$

определенное смещение атомов кристалла; остальные коэффициенты слабо зависят от температуры. Сопутствующий параметр порядка x описывает волну поляризации с волновым вектором (33.4).

Фазовый переход из несоизмеримой фазы в соизмеримую. Коэффициенты термодинамического потенциала (33.6) могут зависеть не только от температуры, но и от величины волнового вектора сверхструктуры или от параметра Δ . Будем предполагать следующую зависимость коэффициентов r и K от T и Δ :

$$r = r_0 (T - T_1) + \alpha (\Delta - \Delta_0)^2, \quad (33.7)$$

$$K = K_0 + \beta \Delta^2, \quad (33.8)$$

где Δ_0 — значение Δ в точке $T = T_1$. Связь между параметрами порядка η и x приводит к тому, что величина Δ зависит от температуры. Для определения этой зависимости следует провести минимизацию потенциала (33.6).

Перепишем выражение для потенциала, выделив модуль и фазу в комплексных параметрах порядка η и x :

$$\eta_1 = \eta e^{i\varphi}, \quad \eta_2 = \eta e^{-i\varphi}; \quad x_1 = x e^{i\psi}, \quad x_2 = x e^{-i\psi}. \quad (33.9)$$

Имеем

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6 + Kx^2 + 2\delta \cos(3\varphi + \psi) \eta^3 x. \quad (33.10)$$

Минимизация по фазе дает $3\varphi + \psi = 0, \pi$, так что $\cos(3\varphi + \psi) = \pm 1$ (знак выбирается в зависимости от знака δ). Минимизируя выражение (33.10) по x , получаем соотношение, выражающее сопутствующий параметр через истинный параметр порядка:

$$x = -|\delta| \eta^3 / K. \quad (33.11)$$

После исключения x в выражении (33.10) находим эффективный потенциал, содержащий лишь истинный параметр порядка:

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + (v - \delta^2/K) \eta^6. \quad (33.12)$$

Ограничиваясь только степенью η не выше четвертой, находим

$$\eta \approx (-r/2u)^{1/2} \sim (T_1 - T)^{1/2}. \quad (33.13)$$

С учетом этого выражения из (33.11) получаем теперь температурную зависимость сопутствующего параметра порядка

$$x \sim (T_1 - T)^{3/2}. \quad (33.14)$$

Температурное изменение волнового вектора можно получить, минимизируя потенциал (33.12) по переменной Δ . Из уравнения $\partial\Phi/\partial\Delta = 0$ получаем выражение

$$\Delta = \Delta_0 [1 + \delta^2 \beta / K^2 \alpha \eta^4]^{-1} \equiv \Delta_0 [1 + A (T_1 - T)^2]^{-1}, \quad (33.15)$$

дающее наблюдаемое уменьшение Δ с понижением температуры, если параметр $\beta < 0$. В точке T_2 фазового перехода в соизмеримую фазу Δ испытывает скачок от $\Delta_0 / [1 + A (T_1 - T_2)^2]$ до нуля; при этом волна поляризации, описываемая сопутствующим параметром порядка x с волновым вектором Δb_2 , превращается в спонтанную поляризацию. Для определе-

Преобразование величин $\eta_1^n \pm \eta_2^n$ под действием элементов группы $Pmnb$

Обозначения: η_1 и η_2 преобразуются по двумерному НП τ_2 звезды волнового вектора $(m/n)b_2$; ч — четные, неч — нечетные.

		h_2	h_3	h_4	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}	
$\eta_1^n + \eta_2^n$	n ч,	1	-1	-1	1	1	-1	-1	yz
$\eta_1^n - \eta_2^n$	m неч	-1	-1	1	-1	1	1	-1	z
$\eta_1^n + \eta_2^n$	n неч,	-1	-1	1	1	-1	-1	1	xy
$\eta_1^n - \eta_2^n$	m неч	1	-1	-1	-1	-1	1	1	x
$\eta_1^n + \eta_2^n$	n неч,	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	xz
$\eta_1^n - \eta_2^n$	m ч	1	1	1	-1	-1	-1	-1	xyz

ния поляризации, возникающей скачком в точке T_2 , следовало бы в термодинамический потенциал включить члены, дающие энергию поляризации и связь с параметрами порядка η и x .

Сопутствующие параметры порядка и симметрия несоизмеримой фазы. При изменении температуры в интервале $T_1 > T > T_2$ волновой вектор $k = \mu b_2$ несоизмеримой фазы пробегает последовательность рациональных значений $\mu = m/n$. Набор чисел m и n определяет симметрию соответствующей фазы. Число n определяет инварианты по отношению к группе трансляций исходной фазы. Для двухкомпонентного параметра порядка $\{\eta_1 \eta_2\}$ (при $\eta_2 = \eta_1^*$) таких инвариантов оказывается два: η_1^n и η_2^n . Из них можно составить два вещественных инварианта:

$$\frac{1}{2} (\eta_1^n + \eta_2^n) = \eta^n \cos n\varphi, \quad \frac{1}{2i} (\eta_1^n - \eta_2^n) = \eta^n \sin n\varphi. \quad (33.16)$$

Под действием поворотных элементов группы симметрии исходной фазы эти величины будут преобразовываться, причем законы преобразования зависят также от числа m [38].

Рассмотрим, например, как преобразуется величина $\eta_1^n + \eta_2^n$ под действием элемента h_3 . Используя соотношения (33.3), запишем:

$$h_3 (\eta_1^n + \eta_2^n) = e^{-i\pi n \mu} \eta_1^n + e^{i\pi n \mu} \eta_2^n = e^{-im\pi} \eta_1^n + e^{im\pi} \eta_2^n,$$

откуда ясно, что в случае четных m величина $\eta_1^n + \eta_2^n$ остается инвариантной, а при нечетном m меняет знак. Результаты аналогичного анализа для всех элементов группы $Pmnb$ сведены в табл. 8.2. В последней колонке таблицы указаны комбинации координат x, y, z , преобразующиеся аналогичным образом. Результаты табл. 8.2 совпадают с результатами работы [38] после соответствующей перестановки координат, связанной с другой установкой группы D_{2h}^{16} . Авторы этой работы впервые указали, что в несоизмеримой фазе должны существовать макроскопические свойства, определяющиеся законами преобразования величин $\eta_1^n \pm \eta_2^n$.

Действительно, из табл. 8.2 видно, что, например, величины $(\eta_1^n + \eta_2^n)\epsilon_{yz}$ и $(\eta_1^n - \eta_2^n)P_z$ являются инвариантными (при четном n и нечетном m),

где ϵ_{yz} и P_z — компоненты какого-нибудь тензора второго ранга и полярного вектора. Поэтому появление несоизмеримой фазы с конденсированными параметрами порядка η_1 и η_2 может сопровождаться появлением соответствующих макроскопических свойств у кристалла. При изменении четности n и m , как видно из табл. 8.2, изменяются компоненты макроскопических величин, или появляются новые величины. Разумеется, заметные значения этих величин могут быть только при малых n , поскольку инварианты, отвечающие за их появление, имеют малость $\sim \eta^n$. Из сказанного вытекает, что отдельные ступени на чертовой лестнице переходов могут быть зафиксированы по обнаружению макроскопических свойств несоизмеримой фазы. В принципе также могут существовать механизмы "запирания" волнового вектора за счет появления одной из макроскопических величин, сопряженных $\eta_1'' \pm \eta_2''$.

Особенности восприимчивостей в несоизмеримых фазах. Продолжая изучение макрохарактеристик несоизмеримой фазы, рассмотрим поведение восприимчивостей, соответствующих сопутствующим макропараметрам [38]. Мы можем теперь оторваться от нашего примера с $K_2\text{SeO}_4$ и рассмотреть вопрос в более общей постановке. Пусть имеется некоторая фаза на чертовой лестнице переходов с волновым вектором $k = (m/n)b$, т.е. с периодом, в n раз большим периода исходной фазы. Как мы видели выше, из компонент η_1 и η_2 параметра порядка можно построить два инварианта (33.17) $\eta^n \cos n\varphi$ и $\eta^n \sin n\varphi$ по отношению к группе трансляций. Рассмотрим две макроскопические величины x_1 и x_2 , преобразующиеся под действием группы исходной фазы кристалла аналогичным образом, и запишем термодинамический потенциал, включая сопряженные этим величинам поля X_1 и X_2 :

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + w\eta^{2n} \cos 2n\varphi + \delta_1 \eta^n \cos n\varphi x_1 + \delta_2 \eta^n \sin n\varphi x_2 + K_1 x_1^2 + K_2 x_2^2 - x_1 X_1 - x_2 X_2. \quad (33.17)$$

Величина $\eta^{2n} \cos 2n\varphi$ может рассматриваться как квадрат любой из величин (33.16) и является инвариантом, поскольку сами они преобразуются по одномерным представлениям.

Минимизируя Φ по x_1 и x_2 , находим уравнения состояния

$$\begin{aligned} x_1 &= (-\delta_1/2K_1) \eta^n \cos n\varphi + X_1/2K_1, \\ x_2 &= (-\delta_2/2K_2) \eta^n \sin n\varphi + X_2/2K_2, \end{aligned} \quad (33.18)$$

с помощью которых легко исключить из термодинамического потенциала переменные x_1 и x_2 и записать его в виде

$$\begin{aligned} \Phi &= r\eta^2 + u\eta^4 + \tilde{w} \eta^{2n} \cos 2n\varphi + (\delta_1/2K_1) \eta^n \cos n\varphi X_1 + \\ &+ (\delta_2/2K_2) \eta^n \sin n\varphi X_2 - X_1^2/4K_1 - X_2^2/4K_2, \end{aligned} \quad (33.19)$$

где $\tilde{w} = w - \delta_1^2/8K_1 + \delta_2^2/8K_2$.

Найдем сначала равновесные значения η и φ в отсутствие полей X_1 и X_2 . Из условия $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ в наинизшем порядке по η находим $\eta \approx (-r/2u)^{1/2}$, а из условия $\partial\Phi/\partial\varphi = 0$ имеем $\sin 2n\varphi = 0$ или $\cos 2n\varphi = \pm 1$. Выбор знака

зависит от знака параметра $\tilde{w}$. При $\tilde{w} < 0$ имеем $\cos 2n\varphi = -1$ и из выражений (33.19) получаем

$$x_1 = \pm (\delta_1/2K_1) \eta^n, \quad x_2 = 0. \quad (33.20)$$

При $\tilde{w} > 0$ имеем $\cos 2n\varphi = 1$ и

$$x_1 = 0, \quad x_2 = \pm (\delta_2/2K_2) \eta^n. \quad (33.21)$$

Таким образом, при заданном n возможна фаза, в которой спонтанно появляется только одна из макроскопических величин x_1 или x_2 , причем температурная зависимость ее определяется значением n :

$$x_{1,2} \sim (T_1 - T)^{n/2}. \quad (33.22)$$

Рассмотрим теперь восприимчивости $\chi_{\lambda\mu} = dx_\lambda/dX_\mu$. С помощью соотношения (26.12) получаем при $\tilde{w} > 0$ и при $\tilde{w} < 0$ соответственно

$$\begin{aligned} \chi_{11} &= 1/2K_1 + (\delta_1^2 n^2/32uK_1^2) \eta^{2n-4}, \\ \chi_{22} &= 1/2K_2 + \delta_2/16K_2^2 |\tilde{w}|, \end{aligned} \quad (33.23)$$

$$\begin{aligned} \chi_{11} &= 1/2K_1 + (\delta_1^2/16K_1^2 \tilde{w}), \\ \chi_{22} &= 1/2K_2 + (\delta_2^2 n^2/32uK_2^2) \eta^{2n-4}. \end{aligned} \quad (33.24)$$

При больших n восприимчивости χ_{11} в (33.23) и χ_{22} в (33.24) из-за малости η практически такие же, как в исходной фазе: $1/2K_1$ и $1/2K_2$. Восприимчивости же χ_{22} в (33.23) и χ_{11} в (33.24) не зависят от η , и поэтому их отличие от значения в исходной фазе того же порядка величины, что и при обычных фазовых переходах второго рода. Таким свойством обладает лишь одна из восприимчивостей, отвечающая той макропеременной x , спонтанное значение которой в данной фазе равно нулю. При изменении n и m физический смысл макровеличин x_1 и x_2 и, следовательно, соответствующих им восприимчивостей меняется.

Изложенный результат состоит, таким образом, в том, что при перемещении по чертовой лестнице некоторые восприимчивости должны испытывать нерегулярные заметные скачки. Как отмечают авторы этой работы, на пути экспериментального обнаружения скачков восприимчивостей при переходах между фазами с большим n могут стоять значительные трудности, поскольку из-за различных неоднородностей кристалла в нем может существовать целый набор длиннопериодических фаз с разными волновыми векторами k .

§ 34. ИНВАРИАНТЫ ЛИФШИЦА И ДЗЯЛОШИНСКОГО

Построение инвариантов Лифшица. Фазы с неоднородным распределением параметра порядка могут возникнуть только при наличии в термодинамическом потенциале членов с производными по координатам. Феноменологическая теория учитывает лишь слабые неоднородности, поэтому большую роль играют инварианты с наименьшими производными и в первую очередь с линейными производными, так называемые инварианты Лифшица (ИЛ). Если симметрия допускает ИЛ, то возникает, как мы видели в § 32, некоторая модулированная структура, волновой

вектор которой зависит от коэффициента при этом инварианте. Однако если для некоторой симметричной точки зоны Бриллюэна ИЛ отсутствует, это не означает, что не может появиться неоднородная модулированная структура. Появление или, наоборот, отсутствие таких структур обусловлено не симметричными причинами, а энергетическими: модулированная структура появляется, если термодинамический потенциал имеет минимум не в симметричной точке, а в ее окрестности. Конечно, характер этой модуляции (направление волнового вектора и поляризация) зависит от симметрии.

Наиболее общая форма линейного по производным инварианта Лифшица для НП D^ν представляет антисимметричную комбинацию вида

$$\sum_{\Lambda\Lambda'\alpha} \sigma_{\Lambda\Lambda'\alpha}^\nu (\eta_{\Lambda}^\nu \partial \eta_{\Lambda'}^\nu / \partial x_\alpha - \eta_{\Lambda'}^\nu \partial \eta_{\Lambda}^\nu / \partial x_\alpha),$$

где η_{Λ}^ν — коэффициенты смешивания базисных функций представления D^ν , образующие многокомпонентный параметр порядка. Выражение, стоящее в круглых скобках, преобразуется по представлению $\{D^{\nu^2}\} \times \times D_V$, где $\{D^{\nu^2}\}$ — антисимметричный квадрат НП D^ν , а D_V — векторное представление (по которому преобразуется производная $\partial/\partial x_\alpha$).

ИЛ отсутствует для представления D^ν , если произведение $\{D^{\nu^2}\} \times D_V$ не содержит единичного представления, т.е.

$$\{D^{\nu^2}\} \times D_V \not\supset D^1. \quad (34.1)$$

Этому условию (Лифшица) можно придать эквивалентную формулировку.

Согласно общим соотношениям (2.13) и (2.14) теории групп, всего можно построить n_L независимых ИЛ:

$$n_L = \|G\|^{-1} \sum_g \{ \chi^{\nu^2} \} (g) \chi_V (g), \quad g \in G, \quad (34.2)$$

где $\{ \chi^{\nu^2} \}$ — характер антисимметричного квадрата представления D^ν :

$$2 \{ \chi^{\nu^2} \} (g) = \chi^{\nu^2} (g) - \chi^\nu (g^2),$$

а χ_V — характер представления D_V . Если $n_L = 0$, представление D^ν не допускает ИЛ.

Построим в качестве примера ИЛ для трехмерного НП τ_4 с $k=0$ группы T_1 . Группа имеет 12 элементов h_1-h_{12} в нулевом блоке. Из таблиц Ковалева находим характеры этих элементов:

$$\chi(h_1) = 3, \quad \chi(h_2) = \chi(h_3) = \chi(h_4) = -1, \quad \chi(h_5) = \dots = \chi(h_{12}) = 0.$$

Представление τ_4 векторное, поэтому из формулы (34.2) немедленно получаем $n_L = 1$. Для отыскания единственного ИЛ выпишем действие генераторов группы h_4 и h_9 на трехкомпонентный параметр порядка:

$$h_4 \eta_1 = -\eta_1, \quad h_4 \eta_2 = -\eta_2, \quad h_4 \eta_3 = \eta_3,$$

$$h_9 \eta_1 = \eta_3, \quad h_9 \eta_2 = \eta_1, \quad h_9 \eta_3 = \eta_2.$$

Легко проверить теперь инвариантность выражения

$$\eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial z} - \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial z} + \eta_2 \frac{\partial \eta_3}{\partial x} - \eta_3 \frac{\partial \eta_2}{\partial x} + \eta_3 \frac{\partial \eta_1}{\partial y} - \eta_1 \frac{\partial \eta_3}{\partial y} = \text{Inv},$$

представляющего собой ИЛ.

В общем случае ИЛ строятся из антисимметризованных комбинаций следующего вида:

$$\eta_{\Lambda}^{\nu} \partial \eta_{\Lambda'}^{\nu'} / \partial x^{\alpha} - \eta_{\Lambda'}^{\nu'} \partial \eta_{\Lambda}^{\nu} / \partial x^{\alpha}, \quad (34.3)$$

где η^{ν} — параметр порядка, преобразующийся по НП D^{ν} пространственной группы G исходной фазы, а $\eta^{\nu'}$ — по НП $D^{\nu'}$. Законы преобразования таких выражений получим, если запишем, как преобразуется параметр порядка и градиент под действием элемента g группы G . Из выражений

$$g \eta_{\Lambda}^{\nu} = \sum_M D_{\Lambda M}^{\nu}(g) \eta_M^{\nu}, \quad g \eta_{\Lambda'}^{\nu'} = \sum_{M'} D_{\Lambda' M'}^{\nu'}(g) \eta_{M'}^{\nu'}, \quad (34.4)$$

$$g \partial / \partial x^{\alpha} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \partial / \partial x^{\beta} \quad (34.5)$$

получаем

$$g (\eta_{\Lambda}^{\nu} \partial \eta_{\Lambda'}^{\nu'} / \partial x^{\alpha}) = \sum_{MM'} \sum_{\beta} D_{\Lambda M}^{\nu}(g) D_{\Lambda' M'}^{\nu'}(g) R_{\alpha\beta} \eta_M^{\nu} \partial \eta_{M'}^{\nu'} / \partial x^{\beta}. \quad (34.6)$$

Строить инварианты, опираясь на эту общую формулу преобразования, неудобно, поскольку для этого требуются матрицы НП полной группы G , тогда как желательно было бы работать только с группой волнового вектора G_k . Точно так же, используя общую формулу (34.1), практически трудно решать вопрос о существовании ИЛ для заданного НП в случае ненулевой звезды волнового вектора. Нам необходимо теперь следить, как под действием элементов g преобразуются лучи звезды, поэтому вместо записи η_{Λ}^{ν} вернемся к старым обозначениям параметра порядка $c_{k\lambda}^{\nu}$.

Выражение (34.3) из-за трансляционной симметрии должно иметь вид, учитывающий закон сохранения волнового вектора:

$$c_{k\lambda}^{\nu} \partial c_{-k\lambda}^{\nu'} / \partial x^{\alpha} - c_{-k\lambda}^{\nu'} \partial c_{k\lambda}^{\nu} / \partial x^{\alpha}. \quad (34.7)$$

Волновой вектор сохраняется в полиномиальных инвариантах с точностью до вектора обратной решетки b . С учетом этого обстоятельства рассмотрим три случая, которые могут встретиться при анализе выражений (34.7).

1. Волновые векторы k и $-k$ эквивалентны:

$$k = -k + b. \quad (34.8)$$

2. Волновые векторы k и $-k$ не эквивалентны, но принадлежат одной звезде:

$$k \neq -k + b, \quad \{k\} = \{-k\}. \quad (34.9)$$

3. Волновые векторы k и $-k$ принадлежат разным звездам:

$$\{k\} \neq \{-k\}. \quad (34.10)$$

В каждом из этих случаев, различающихся взаимным отношением векторов k и $-k$, можно перебрать различные ситуации, в которых вопрос о существовании ИЛ может быть сравнительно просто решен. Ниже приводятся результаты анализа, показывающего, как можно его решить, опираясь не на пространственную группу G , а на группу волнового вектора G_k .

Случай 1:

а) $d^{k\nu}$ — одномерное комплексное НП группы G_k . ИЛ есть, если ограничение векторного представления на группе G_k содержит единичное представление.

б) $d^{k\nu}$ — многомерное вещественное НП группы G_k . ИЛ есть, если антисимметризованный квадрат $d^{k\nu}$ имеет общее представление с ограничением векторного представления V на группе G_k .

в) $d^{k\nu}$ — многомерное комплексное НП группы G_k . ИЛ есть, если антисимметризованный квадрат физически неприводимого представления $d^{k\nu} + d^{*k\nu}$ имеет общее представление с ограничением векторного представления V на группе G_k .

Случай 2:

а) $d^{k\nu}$ индуцирует вещественное НП пространственной группы G . ИЛ возможен, если прямое произведение $d^{k\nu} \times d^{*k\nu}$ имеет общее представление с ограничением векторного представления V на группе G_k . Для определенного решения вопроса необходимо исследовать действие элемента g , связывающего лучи k и $-k$ ($gk = -k + b$).

б) $d^{k\nu}$ индуцирует комплексное НП $D^{(k)\nu}$ пространственной группы G . Пусть НП $D^{(k)\nu}$ индуцируется НП $d^{k\nu'}$ ($d^{k\nu}$ и $d^{k\nu'}$, вообще говоря, могут и не совпадать). ИЛ возможен, если прямое произведение $(d^{k\nu} + d^{k\nu'}) \times (d^{*k\nu} + d^{*k\nu'})$ имеет общее представление с ограничением векторного представления V на группе G_k . Для получения определенного ответа необходимо исследовать действие элемента g , связывающего лучи k и $-k$.

Случай 3:

ИЛ есть, если прямое произведение $d^{k\nu} \times d^{*k\nu}$ имеет общее представление с ограничением векторного представления V на группе G_k .

Если выясняется указанным способом, что ИЛ есть, их построение проводится с помощью матриц $D^{(k)\nu}(g)$ представления полной пространственной группы. Отметим, что в работе [39] содержится таблица инвариантов Лифшица для некоторых НП ряда пространственных групп, которые часто обсуждаются в литературе в связи с теорией фазовых переходов. В случае точечных групп кристаллической симметрии Инденбом [40] перечислил все НП, допускающие ИЛ. Этим решается вопрос об ИЛ для НП пространственных групп с $k = 0$.

Построение инвариантов Дзялошинского. В § 32 мы описали процедуру построения инвариантов Дзялошинского (ИД), отвечающих соизмеримому волновому вектору

$$k = (m/n)b.$$

(34.11)

В случае двумерного НП пространственной группы G имеется всего два инварианта относительно подгруппы трансляций: $\eta^n + \xi^n$ и $\eta^n - \xi^n$, где η и ξ — компоненты параметра порядка, принадлежащие лучу k и $-k$ соответственно. Двумерное НП может описывать модулированную структуру типа продольной спиновой волны (LSW). Спиральные магнитные структуры описываются четырехмерными НП группы G (т.е. двумерными НП группы G_k). Возникает задача построения ИД для многомерных НП группы G_k . Технику построения таких инвариантов лучше всего продемонстрировать на конкретном примере.

Рассмотрим магнитный фазовый переход в кристалле MnAu_2 (пространственная группа $D_{4h}^{17} - I4/mmm$) с образованием спиральной структуры типа SS [41]. Нетрудно показать, что эта структура описывается двумерным НП τ_5 группы волнового вектора $k = \mu b_3$, принадлежащего двухлучевой звезде $\{k, -k\}$. Атомы Mn занимают в кристалле позицию $2(a)$, и для единственного атома Mn примитивной ячейки атомные компоненты псевдоспиновой базисной функции, рассчитанные по соотношениям § 6, равны

$$S_1^k = \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad S_2^k = \begin{pmatrix} -1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad S_1^{-k} = \begin{pmatrix} -1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad S_2^{-k} = \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (34.12)$$

Соответствующие компоненты четырехмерного параметра порядка будем обозначать $\eta_1, \eta_2, \xi_1, \xi_2$. Эти величины комплексные, причем, согласно виду базисных функций (34.12), имеют место соотношения

$$\eta_1 = \xi_2^*, \quad \eta_2 = \xi_1^*. \quad (34.13)$$

Структура типа SS с атомами, лежащими в базисной плоскости, соответствует частному выбору компонент: $\eta_2 = \xi_1 = 0$ (правая спираль) либо $\eta_1 = \xi_2 = 0$ (левая спираль).

Для установления закона преобразования компонент параметра порядка необходимо индуцировать матрицы НП пространственной группы D_{4h}^{17} по матрицам двумерного НП τ_5 группы G_k . С помощью формулы (2.7) получаем для генераторов группы D_{4h}^{17}

$$d(h_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad d(h_{1,4}) = \begin{pmatrix} i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \end{pmatrix}, \quad d(h_{2,5}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (34.14)$$

Легко теперь проверить с помощью полученных матриц, что при любом μ (включая и иррациональные значения этого числа) инвариантами группы D_{4h}^{17} являются выражения

$$(\eta_1 \xi_2)^p + (\eta_2 \xi_1)^p, \quad (\eta_1 \xi_2 \eta_2 \xi_1)^p \quad (34.15)$$

при любом целом p , а также

$$\eta_1^{p_1} \eta_2^{p_2} \xi_1^{p_3} \xi_2^{p_4} + \xi_2^{p_1} \xi_1^{p_2} \eta_2^{p_3} \eta_1^{p_4} + \xi_1^{p_1} \xi_2^{p_2} \eta_1^{p_3} \eta_2^{p_4} + \eta_2^{p_1} \eta_1^{p_2} \xi_2^{p_3} \xi_1^{p_4}. \quad (34.16)$$

при следующих условиях на целые числа $p_1, \dots, p_4$:

$$p_1 + p_2 = p_3 + p_4, \quad |p_1 + p_3 - p_2 - p_4| = 4k, \quad (34.17)$$

где k — любое целое число, включая и нуль. Полагая некоторые p_i равными нулю, из (34.17) получаем выражения (34.15), поэтому (34.16) следует считать инвариантами самого общего вида.

Для рациональных значений (34.11) волнового вектора имеем следующий набор инвариантов Дзялошинского группы D_{4h}^{17} [42]:

$$\eta_1^n + \eta_2^n + \xi_1^n + \xi_2^n \quad (n = 4k), \quad (34.18)$$

$$\eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2} + \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} + \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} + \eta_2^{n_1} \eta_1^{n_2} \quad (n_1 + n_2 = n, \quad |n_1 - n_2| = 4k), \quad (34.19)$$

$$\eta_1^{n_1} \xi_1^{n_2} + \xi_2^{n_1} \eta_2^{n_2} + \xi_1^{n_1} \eta_1^{n_2} + \eta_2^{n_1} \xi_2^{n_2} \quad (|n_1 - n_2| = n, \quad n_1 + n_2 = 4k), \quad (34.20)$$

$$\eta_1^{n_1} \xi_2^{n_2} + \xi_2^{n_1} \eta_1^{n_2} + \xi_1^{n_1} \eta_2^{n_2} + \eta_2^{n_1} \xi_1^{n_2} \quad (|n_1 + n_2| = n, \quad |n_1 - n_2| = 4k), \quad (34.21)$$

$$\eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2} \xi_1^{n_3} + \xi_2^{n_1} \xi_1^{n_2} \eta_2^{n_3} + \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \eta_1^{n_3} + \eta_2^{n_1} \eta_1^{n_2} \xi_2^{n_3} \quad (34.22)$$

$$(|n_1 + n_2 - n_3| = n, \quad |n_1 + n_3 - n_2| = 4k),$$

$$\eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2} \xi_1^{n_3} \xi_2^{n_4} + \xi_2^{n_1} \xi_1^{n_2} \eta_2^{n_3} \eta_1^{n_4} + \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \eta_1^{n_3} \eta_2^{n_4} + \eta_2^{n_1} \eta_1^{n_2} \xi_2^{n_3} \xi_1^{n_4} \quad (34.23)$$

$$(|n_1 + n_2 - n_3 - n_4| = n, \quad |n_1 + n_3 - n_2 - n_4| = 4k).$$

Во всех этих выражениях n_i — целые числа, удовлетворяющие указанным условиям. Первое условие на числа n_i обеспечивает инвариантность соответствующего выражения относительно трансляций, а второе — относительно поворотных элементов пространственной группы. Если полагать некоторые числа n_i равными нулю, можно получить из наиболее общего инварианта (34.23) все предыдущие. Заметим, что при заданном n наинизшую степень имеют первые два ИД (34.18) и (34.19).

Легко получить также инварианты, включающие производные от параметров порядка. Оставляя инварианты наинизших степеней, можем записать выражение для термодинамического потенциала, описывающее магнитный фазовый переход в MnAu_2 :

$$\begin{aligned} \Phi = & \int dr \{ r (\eta_1 \xi_2 + \eta_2 \xi_1) + u_1 [(\eta_1 \xi_2)^2 + (\eta_2 \xi_1)^2] + u_2 \eta_1 \xi_2 \eta_2 \xi_1 + \\ & + \sigma i \left(\eta_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial z} + \eta_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} - \xi_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \right) + \gamma \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial z} \frac{\partial \xi_2}{\partial z} + \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) + \\ & + w_1 (\eta_1^n + \eta_2^n + \xi_1^n + \xi_2^n) + \sum_{\{n_1, n_2\}} w_2^{n_1 n_2} (\eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2} + \xi_2^{n_1} \xi_1^{n_2} + \\ & + \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} + \eta_2^{n_1} \eta_1^{n_2}) \}. \end{aligned} \quad (34.24)$$

Мы включили два ИД, причем в последнем суммирование ведется по совокупности чисел $\{n_1 n_2\}$, удовлетворяющих условиям: $n_1 + n_2 = n$, $|n_1 - n_2| = 4k$. Роль этих членов проясняется, если перейти к новым переменным с помощью соотношений

$$\eta_1 = \rho_1 e^{i\varphi_1}, \quad \xi_2 = \rho_1 e^{-i\varphi_1}, \quad \eta_2 = \rho_2 e^{i\varphi_2}, \quad \xi_1 = \rho_2 e^{-i\varphi_2}. \quad (34.25)$$

Тогда из выражения (34.24) получаем в приближении $\partial \rho_1 / \partial z = \partial \rho_2 / \partial z = 0$

$$\begin{aligned} \Phi = & \int dr \{ r (\rho_1^2 + \rho_2^2) + u_1 (\rho_1^4 + \rho_2^4) + u_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \\ & + 2 \sigma (\rho_1^2 \partial \varphi_1 / \partial z + \rho_2^2 \partial \varphi_2 / \partial z) + \gamma [\rho_1^2 (\partial \varphi_1 / \partial z)^2 + \rho_2^2 (\partial \varphi_2 / \partial z)^2] + \\ & + 2 w_1 [\rho_1^n \cos n \varphi_1 + \rho_2^n \cos n \varphi_2] + 2 \sum_{\{n_1, n_2\}} w_2^{n_1, n_2} [\rho_1^{n_1} \rho_2^{n_2} \cos (n_1 \varphi_1 + \\ & + n_2 \varphi_2) + \rho_1^{n_2} \rho_2^{n_1} \cos (n_1 \varphi_2 + n_2 \varphi_1)] \} . \end{aligned} \quad (34.26)$$

Этот потенциал допускает возможность образования сложной магнитной структуры одновременно с правой и левой спиралью. Первый ИД, пропорциональный w_1 , описывает, как мы знаем из анализа задачи с двухкомпонентным параметром порядка, фазовый переход в соизмеримую фазу с заданным n . В случае четырехкомпонентного параметра порядка появится набор ИД, пропорциональных $w_2^{n_1, n_2}$, которые отвечают за связь состояний со спиральями различной закрученности.

Для исследования вопроса о макрохарактеристиках возможных фаз изучим законы преобразования следующих вещественных величин, являющихся инвариантами относительно подгруппы трансляций:

$$Q_1^\pm = (\eta_1^n + \xi_2^n) \pm (\eta_2^n + \xi_1^n), \quad i Q_2^\pm = (\eta_1^n - \xi_2^n) \pm (\eta_2^n - \xi_1^n), \quad (34.27)$$

$$P_1^\pm = (\eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2} + \xi_2^{n_1} \xi_1^{n_2}) \pm (\eta_2^{n_1} \eta_1^{n_2} + \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2}), \quad (34.28)$$

$$i P_2^\pm = (\eta_1^{n_1} \eta_2^{n_2} - \xi_2^{n_1} \xi_1^{n_2}) \pm (\eta_2^{n_1} \eta_1^{n_2} - \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2}).$$

Под действием элементов пространственной группы D_{4h}^{17} эти величины преобразуются по ее НП с $k=0$ (табл. 8.3). Там же указаны величины, составленные из компонент полярного и аксиального вектора и тензора второго ранга, который преобразуется по соответствующим НП группы D_{4h}^{17} с $k=0$. Таким образом, с помощью этой таблицы могут быть составлены смешанные инварианты пространственной группы, составленные из величин $Q_{1,2}^\pm$, $P_{1,2}^\pm$, с одной стороны, и указанных в таблице макропараметров, с другой. Поскольку законы преобразования величин $Q_{1,2}^\pm$ и $P_{1,2}^\pm$ зависят от n , различные фазы на чертовой лестнице будут обладать различными макрохарактеристиками. Обратим внимание на тот факт, что при четном n трансформационные свойства величин $P_{1,2}^\pm$ зависят от того, четны или нечетны числа n_1 и n_2 . Отсюда следует, что при движении по чертовой лестнице в принципе возможны последовательные фазовые переходы с сохранением значения волнового вектора (числа n), но с изменением макросвойств фаз за счет наличия в термодинамическом потенциале смешанных ИД, характеризующихся наборами чисел $\{n_1, n_2\}$. В этом состоит принципиальное отличие ситуации с четырехкомпонентным параметром порядка от ситуации с двухкомпонентным параметром порядка, исследованной в § 32. Хотя термодинамический потенциал (34.26) получен для конкретного фазового перехода, он, по-видимому, имеет общие черты потенциалов с четырехкомпонентным параметром порядка и мог бы рассматриваться как некоторый модельный потенциал, в котором целые числа n , n_1 и n_2 произвольны, но связаны единственным соотношением: $n = n_1 + n_2$. Анализ решений соответствующих уравнений минимизации и возможных неоднородных фаз представляет актуальную задачу теории.

Преобразования инвариантов $O^\pm$ и $P^\pm$ подгруппы трансляций и макропараметров под действием элементов пространственной группы $I4/mmm$

Обозначения: P_α и M_α — компоненты полярного и аксиального векторов, $u_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора второго ранга.

$d^k, k=0$	$n=4k$	$n=4k, n_1-n_2=4k',$ $n=4k+2, n_1-n_2=4k'$	Макропараметры
τ_1	Q_1^+	P_1^+	$u_{xx} + u_{yy}; u_{zz}$
τ_2	Q_1^-	P_1^-	—
τ_3	Q_2^-	P_2^-	$u_{xy} - u_{yx}; M_z$
τ_4	Q_2^+	P_2^+	P_z
	$n=4k+2$	$n=4k, n_1-n_2=4k'+2$ $n=4k+2, n_1-n_2=4k'+2$	
τ_5	Q_1^+	P_1^+	$u_{xx} - u_{yy}$
τ_6	Q_1^-	P_1^-	—
τ_7	Q_2^-	P_2^-	$u_{xz} + u_{yz}$
τ_8	Q_2^+	P_2^+	—
	$n=4k+1,$	$n=4k+3$	
τ_9	$(Q_1^+, Q_2^-);$	(P_1^+, P_2^-)	$(u_{xz}, u_{yz}); (u_{zx}, u_{zy})$ (M_x, M_y)
τ_{10}	$(Q_1^-, Q_2^+);$	(P_1^-, P_2^+)	(P_x, P_y)

В заключение главы о несоизмеримых фазах дадим краткий обзор последних работ [43–47] в этой интенсивно развивающейся области. Отметим прежде всего одно интересное направление [43], связанное с индуцированием модулированных структур внешними воздействиями. В тех случаях, когда некоторое НП, отвечающее фазовому переходу с лифшицевским волновым вектором, пассивно по критерию Лифшица, симметрия лифшицевской точки может позволять существование инварианта, составленного из антисимметризованного вклада типа $(\eta \partial \eta' / \partial x - \eta' \partial \eta / \partial x)$ (которое не является само по себе инвариантом), умноженного на некоторый макроскопический тензор. Наличие такого инварианта в Ф обуславливает появление неоднородного решения за счет внешнего воздействия. Возможны и обратные эффекты — подавление внешним полем несоизмеримого состояния. Так, в работе [46] на примере системы с двухкомпонентным параметром порядка, описываемой гамильтонианом (32.1), изучено влияние электрического поля на несоизмеримую структуру. Показано, что при некотором критическом поле возникает соизмеримая структура, характеризующаяся однородной поляризацией. В этой же работе численными методами исследована точность приближения $\rho = \text{const}$, используемая обычно в теории солитонной картины фазового перехода, и показано, что оно дает удовлетворительное полуколичественное описание во всем температурном интервале существования несоизмеримой фазы.

В работе [45] исследована роль дополнительного анизотропного члена в основном гамильтониане (32.1), представляющего квадрат инварианта

Дзялошинского. Показано, что это приводит к появлению новой несоизмеримой фазы с $\cos n\varphi = \pm 1$. Вблизи границы перехода в эту фазу несоизмеримая структура описывается решеткой солитонов двух типов. Большой интерес вызывает структура спектра колебаний солитонной решетки — фазонов и амплитудонов и их экспериментальные исследования с помощью рассеяния света [21, 44] и нейтронов [20].

Отметим также, что появилась серия работ (например, [47]), в которой структура несоизмеримой фазы изучается с помощью аппарата суперпространственных групп. Однако, как это следует из изложенного выше материала, аппарат теории представлений пространственных групп оказывается вполне достаточным для описания несоизмеримых фаз.

Структура несоизмеримых магнитных фаз и ее изменение под действием магнитного поля детально анализируется в работе [48].

§ 35. ОСНОВЫ ФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Критические индексы. Особенности термодинамических величин в окрестности фазового перехода характеризуются так называемыми *критическими индексами*, описывающими степенную зависимость их от температуры $t = T - T_c$. Критические индексы вводятся для восприимчивости χ , теплоемкости C , параметра порядка η и др. и определяются из соотношений

$$\chi \sim t^{-\gamma}, \quad C \sim t^{-\alpha}, \quad \eta \sim t^{\beta}. \quad (35.1)$$

Первые два индекса определены для температур выше и ниже T_c , индекс β определен, очевидно, только для $T < T_c$.

Кроме индексов для термодинамических величин вводятся индексы, характеризующие поведение корреляций параметра порядка в неупорядоченной фазе и в самой точке фазового перехода. Предполагается экспоненциальное убывание корреляций при $T > T_c$ и степенное при $T = T_c$:

$$\langle \eta(0) \eta(r) \rangle \sim e^{-r/\xi} \quad (T > T_c), \quad (35.2)$$

$$\langle \eta(0) \eta(r) \rangle \sim r^{-d+2-\eta} \quad (T = T_c) \quad (35.3)$$

(d — размерность пространства).

Величина ξ — корреляционная длина — неограниченно возрастает при $T = T_c$ и характеризуется критическим индексом ν :

$$\xi \sim t^{-\nu}. \quad (35.4)$$

Соотношение (35.3) определяет еще один индекс корреляционной длины — индекс Фишера η .

Теория фазовых переходов Ландау, изложению которой были посвящены предыдущие главы книги, интересуется главным образом анализом диссимметричных фаз. В области неупорядоченной фазы ($T > T_c$) описание системы, допускающей только флуктуации параметра порядка, ведется в этой теории на основе простого гамильтониана

$$H_0 = \int d^d x \{ r \eta^2 + c (\nabla \eta)^2 \}, \quad (35.5)$$

учитывающего лишь сам факт существования флуктуаций — неоднородного распределения параметра порядка, и игнорирующего взаимодействие их друг с другом. Статистическое усреднение с гамильтонианом H_0 приводит к следующему выражению для фурье-компоненты корреля-

лятора $\langle \eta(0) \eta(r) \rangle$:

$$\langle \eta(q) \eta(-q) \rangle \sim (r + cq^2)^{-1}. \quad (35.6)$$

Обратное преобразование Фурье приводит к экспоненциальной форме (35.2), где $\xi \sim r^{-1/2}$. Поскольку $r \sim (T - T_c)$, это дает $\xi \sim r^{-1/2}$, т.е. критический индекс $\nu = 1/2$. Индекс η оказывается в этой теории равен нулю.

Теория Ландау, использующая нулевое приближение по взаимодействию флуктуаций параметра порядка, приводит к следующим значениям основных критических индексов:

$$\gamma = 1, \alpha = 0, \beta = 1/2, \nu = 1/2, \eta = 0. \quad (35.7)$$

В шестидесятые годы было обнаружено, что эксперимент и численные расчеты на различных моделях дают существенное отличие критических индексов от значений, следующих из теории Ландау. Анализ большого количества систем привел к идее об универсальности фазовых переходов в том смысле, что критические индексы не зависят от интенсивности взаимодействий в системе и деталей ее микроскопического устройства, а определяются скорее числом компонент параметра порядка и размерностью пространства.

Еще до создания к началу 70-х годов современной теории фазовых переходов, учитывающей сильное взаимодействие флуктуаций вблизи T_c , подтверждающей идею универсальности и открывающей возможность приближенного и последовательного вычисления критических индексов, была феноменологически установлена связь, позволяющая выразить все индексы через какие-нибудь два индекса. Наиболее фундаментальными считают корреляционные индексы ν и η . Эти соотношения подобия [1] возникают благодаря тому, что вблизи T_c корреляционная длина ξ неограниченно возрастает и является самой большой из всех величин размерности длины, характеризующих систему. Их можно получить из требования масштабной инвариантности Паташинского и Покровского [1], либо из независимого построения Каданова [2]. Последнее заключается в том, что вблизи T_c , где $\xi \gg a$ (a — параметр решетки), исходную систему спинов на узлах решетки можно заменить решеткой из блоков спинов, и при этом вид гамильтониана не должен измениться. Эту процедуру укрупнения блоков можно повторять, пока размер их не совпадет с корреляционной длиной, но она неограниченно возрастает по мере приближения T к T_c .

Приведем некоторые из соотношений подобия:

$$d - 2 + \eta = 2\beta/\nu, \quad d\nu + \alpha = 2, \quad \gamma = (2 - \eta)\nu, \dots, \quad (35.8)$$

из которых видно, что критические индексы должны существенно зависеть от размерности пространства. Нетрудно убедиться, что индексы Ландау (35.7) для реального пространства $d = 3$ не удовлетворяют этим соотношениям, однако для пространства $d = 4$ — удовлетворяют. Это сразу указывает на выделенный характер размерности пространства $d = 4$. И действительно, современная теория, [3] показывает, что при $d = 4$ критические индексы системы те же, что и для системы с не взаимодействующими флуктуациями. Это обстоятельство позволяет исполь-

зовать специфическую теорию возмущений, в которой в качестве нулевого приближения используется критическое поведение систем в четырехмерном фиктивном пространстве, а затем совершать непрерывный математический переход к пространству меньшей размерности.

После общего изложения основ современной теории критических явлений мы рассмотрим детально роль взаимодействия флуктуаций в описании фазовых переходов в сильно анизотропных системах и обобщим в первую очередь эффекты этого взаимодействия, связанные с их симметрией.

Метод ренорм-группы и ϵ -разложения. Особенности поведения термодинамических величин в критической области обусловлены взаимодействием флуктуаций параметра порядка и неограниченным возрастанием корреляционной длины по мере приближения к T_c . Энергия системы в симметричной фазе в окрестности фазового перехода должна описываться разложением Ландау по степеням параметра порядка, в котором следует сохранить члены с пространственными производными, учитывающими неоднородное распределение параметра порядка. Такое выражение для энергии часто называют гамильтонианом Гинзбурга—Ландау $H_{ГЛ}$. Вероятность осуществления заданной конфигурации флуктуаций определяется выражением, пропорциональным $\exp(-H/kT)$, поэтому удобно рассматривать безразмерную энергию флуктуаций $H_{ГЛ}/kT \equiv H$ [4].

Запишем наиболее общую форму гамильтониана H в модели η^4 :

$$H = \int d^d x \left\{ (1/2) \sum_{\lambda} [r \eta_{\lambda}^2 + (\nabla \eta_{\lambda})^2] + \sum_{\lambda \rho \mu \nu} u_{\lambda \rho \mu \nu} \eta_{\lambda} \eta_{\rho} \eta_{\mu} \eta_{\nu} \right\}; \quad (35.9)$$

при этом нормировка параметра порядка выбрана так, чтобы коэффициент при неоднородном члене равнялся единице. Написанное выражение включает все инварианты четвертой степени для группы симметрии исходной фазы и для данного НП, так что $u_{\lambda \rho \mu \nu}$ представляет сумму по всем этим инвариантам, т.е.

$$u_{\lambda \rho \mu \nu} = \sum_p u_{\lambda \rho \mu \nu}^p. \quad (35.10)$$

В однородном случае оно переходит в обычное разложение свободной энергии Ландау, которую мы изучали в предыдущих главах, исследуя различные диссимметричные фазы (различие состоит в множителе при r , который принято традиционно писать в работах по флуктуационной теории).

В импульсном представлении гамильтониану (35.9) соответствует выражение

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \int dq (r + q^2) \sum_{\lambda} \eta_{\lambda}(q) \eta_{\lambda}(-q) + \\ & + \int dq_1 \dots dq_4 u_{\lambda \rho \mu \nu} (q_1, \dots, q_4) \eta_{\lambda}(q_1) \eta_{\rho}(q_2) \eta_{\mu}(q_3) \eta_{\nu}(q_4) \delta(q_1 + q_2 + \\ & + q_3 + q_4), \end{aligned} \quad (35.11)$$

где $dq = d^d q / (2\pi)^d$ — элемент объема обратного d -мерного пространства. Интегрирование по q ведется до импульса обращения $q_0 < 1/a$, где a — параметр решетки. Это означает, что в H учитываются лишь

макроскопические флуктуации. Зависимостью от импульсов в величинах u^p в связи с этим обычно пренебрегают.

Проблема фазового перехода сводится к анализу статистической суммы

$$Z = \text{Sp} \exp(-H_{\text{гл}}/kT) = \int D\eta \exp(-H), \quad (35.12)$$

представляющей собой континуальный интеграл по всем значениям параметра порядка $\eta_\lambda(q)$ от $-\infty$ до $+\infty$ с элементом объема

$$D\eta = \prod_{0 < q < q_0} \prod_{\lambda} d\eta_\lambda(q). \quad (35.13)$$

Основная идея ренорм-группы состоит в том, чтобы выражение для вероятности $\exp(-H)$ проинтегрировать по коротковолновым флуктуациям и получить эффективный гамильтониан для длинноволновых флуктуаций. Этот гамильтониан определяется из соотношения

$$\exp(-H'[\eta_0]) = \text{const} \int D\eta_1 \exp(-H[\eta_0 + \eta_1]), \quad (35.14)$$

в котором интегрирование ведется по элементам объема

$$D\eta_1 = \prod_q \prod_{\lambda} d\eta_{\lambda}(q), \quad (35.15)$$

связанного с интервалом волновых векторов $q_0/b < q < q_0$ ($b > 1$).

Параметр порядка $\eta_\lambda(q)$ для q из этого интервала обозначен через $\eta_{1\lambda}(q)$, из интервала $0 < q < q_0/b$ — через $\eta_{0\lambda}(q)$. Таким образом, для любого значения q из полного интервала импульсов $0 < q < q_0$ параметр порядка может быть формально представлен в виде суммы $\eta(q) \equiv \eta_0(q) + \eta_1(q)$ двух членов, в которой либо один, либо другой тождественно равен нулю.

После интегрирования по $D\eta_1$ выражение (35.14) определяет гамильтониан $H'(\eta_0)$, включающий только длинноволновые флуктуации η_0 , и зависит от произвольного численного параметра b . Дальнейшее преобразование гамильтониана $H'(\eta_0)$ заключается, во-первых, в растяжке шкалы импульсов в b раз, за счет чего интервал новых импульсов q' становится таким же, как исходный, т.е. $0 < q' < q_0$, и, во-вторых, в изменении масштаба параметра порядка η в z раз. Это формальное преобразование, выражающееся соотношениями

$$q \rightarrow q' = bq, \quad \eta(q) \rightarrow \eta'(q') = z^{-1} \eta(q), \quad (35.16)$$

физически соответствует идее Каданова о переходе от исходной решетки "спинов" к укрупненным блокам с эффективными "спинами".

Переход с помощью соотношений (35.14) и (35.16) от исходного гамильтониана H к эффективному H' можно описать с помощью некоторого оператора R , действие которого можно повторить и получить новые гамильтонианы H'', H''' и т.д.:

$$H' = RH, \quad H'' = RH' = R^2H, \dots \quad (35.17)$$

Операторы $R, R^2, R^3, \dots$ образуют так называемую ренормализационную группу, или *ренорм-группу* [5]. Поведение системы в самой точке фазового перехода связывается с предельными свойствами ренормированного гамильтониана, а именно, с существованием неподвижной точки H^* , опреде-

ляемой соотношением

$$H^* = R H^*. \quad (35.18)$$

Если под действием многократно повторяемой операции R исходный гамильтониан H стремится к предельному значению H^* , говорят, что неподвижная точка устойчива. "Скорость" приближения к устойчивой неподвижной точке определяет критические индексы системы. Таким образом, исследование фазового перехода заключается в получении ренормированного гамильтониана H' (установлении операции ренорм-группы R), нахождении неподвижных точек и исследовании их устойчивости¹.

Метод ренорм-группы, разработанный Вильсоном [5], детально описан в монографиях Вильсона и Когута [6], Ма [7], Паташинского и Покровского [1,8]. Здесь мы лишь кратко изложим его основы и получим уравнения, необходимые для поставленного вопроса о роли симметрии в критических явлениях. Речь будет идти главным образом о том, как получить эффективный гамильтониан H' .

Перепишем основное соотношение (35.14) в виде

$$\exp(-H'[\eta_0]) = \exp(-H[\eta_0]) < \exp(-H_{int}[\eta_0 + \eta_1]) >_0, \quad (35.19)$$

где символ $\langle \dots \rangle_0$ означает усреднение по ансамблю невзаимодействующих флуктуаций, а именно:

$$\langle \dots \rangle_0 = \int D\eta_1 \exp(-H[\eta_1]) (\dots) / \int D\eta_1 \exp(-H_0[\eta_1]). \quad (35.20)$$

Здесь

$$H_0[\eta_1] = \frac{1}{2} \int dq (r + q^2) \sum_{\lambda} \eta_{1\lambda}(q) \eta_{1\lambda}(-q). \quad (35.21)$$

Мы предполагаем, что изменение масштабов (35.16) в соотношении (35.21) выполнено, поэтому

$$H_0[\eta_0] = \frac{1}{2} b^{-d} z^2 \int dq' [r + (q'/b)^2] \sum_{\lambda} \eta_{0\lambda}(q') \eta_{0\lambda}(-q'). \quad (35.22)$$

Интегрирование в последнем выражении ведется в интервале $0 < q' < q_0$, а в $H_0[\eta_1]$ — в интервале $q_0/b < q < q_0$. Масштабным множителем распорядимся таким образом, чтобы член с q'^2 в ренормированном выражении (35.22) имел такой же вид, как в исходном (35.21), т.е.

$$z = b^{1+d/2}. \quad (35.23)$$

После такой калибровки полный гамильтониан H' будет зависеть лишь от параметра b .

Вычисление среднего от экспоненты в выражении (35.19) можно провести по теориям возмущений. Если разложить экспоненту в ряд, то дело сводится к вычислению средних $\langle \dots \rangle_0$ от величин η_1 . Нетрудно показать, что

¹ Имеются и другие методические подходы в теории фазовых переходов, в которых, однако, проблема также сводится к отысканию устойчивых неподвижных точек некоторой системы дифференциальных уравнений, описывающих эффективное взаимодействие длинноволновых флуктуаций [1].

существует теорема, сводящая среднее от произведения к парным средним (теорема Вика):

$$\langle \eta_{1\lambda}(q) \eta_{1\mu}(-q) \rangle_0 = \delta_{\lambda\mu} / (r + q^2). \quad (35.24)$$

Каждому члену ряда можно дать графическое изображение по следующему правилу: величина $u_{\lambda\mu\nu\rho}$ изображается точкой (вершиной), к которой сходятся четыре линии; свободным линиям сопоставляются величины $\eta_{0\lambda}(q)$, а линиям, соединяющим вершины, — величины (35.24), причем по соответствующим такой линии импульсам ведется интегрирование.

Таким образом, ряд для $\langle \exp(-H_{\text{int}}) \rangle_0$ представляется графиками с разным числом свободных концов — с двумя, четырьмя, шестью и т.д., часть из которых связаны, а часть — несвязаны. Как обычно, имеет место теорема о связности, согласно которой получающийся ряд сводится в экспоненту

$$\langle \exp(-H_{\text{int}}[\eta_0 + \eta_1]) \rangle_0 = \exp(-S[\eta_0]), \quad (35.25)$$

где $S[\eta_0]$ содержит только связанные диаграммы из исходного ряда. Из соотношения (35.19) теперь следует выражение для эффективного гамильтониана

$$H'[\eta_0] = H_0[\eta_0] + S[\eta_0]. \quad (35.26)$$

В наинизшем порядке $S[\eta_0]$ можно представить в графическом виде:

$$S[\eta_0] = \text{loop} + \text{cross} + \text{fish} + \dots \quad (35.27)$$

Первый из них, очевидно, ренормирует выражение для свободной энергии флуктуаций, второй график описывает исходное (затравочное) взаимодействие флуктуаций, третий график дает поправку к этому взаимодействию за счет коротковолновых флуктуаций, следующие графики (с шестью концами) описывают тройное взаимодействие длинноволновых флуктуаций, индуцированное коротковолновыми флуктуациями, и т.д. Если ограничиться членами четвертого порядка, то ясно, что ренормированный гамильтониан имеет ту же форму, что и затравочный. Поскольку гамильтониан H' описывает длинноволновые флуктуации, можно во всех членах, отвечающих взаимодействию, положить импульсы равными нулю, после чего гамильтониан H' будет содержать константы взаимодействия $u'_{\lambda\rho\mu\nu}$, не зависящие от импульсов, как и для затравочного гамильтониана (35.11).

Выражение (35.27) для диаграммного ряда написано весьма схематически. В нем следовало бы учесть топологическую структуру графиков в связи с тем, что каждая свободная линия должна характеризоваться определенным индексом λ , а также учесть число топологически эквивалентных диаграмм. С этими уточнениями выражения (35.26) и (35.27) дают перенормированные параметры r' и u' эффективного гамильтониана H' в графическом виде:

$$r'_\lambda = b^2 \left\{ r_\lambda + 4 \text{loop}_{\lambda\lambda} \right\}, \quad (35.28)$$

$$\left(\text{cross}_{\rho\mu\nu}^\lambda \right) = b^4 \left\{ \text{cross}_{\rho\mu\nu}^\lambda - 4 \left[\text{fish}_{\rho\mu\nu}^\lambda + \text{triangle}_{\rho\mu\nu}^\lambda + \text{triangle}_{\rho\mu\nu}^\lambda \right] \right\}. \quad (35.29)$$

В уравнении (35.28) величина r для общности снабжена индексом λ на случай, если необходимо рассмотреть фазовый переход, идущий по нескольким НП. В аналитической форме эти уравнения имеют вид

$$r'_\lambda = b^2 \left\{ r_\lambda + 4 \sum_{\sigma} u_{\lambda\lambda\sigma\sigma} A(r_\sigma) \right\}, \quad (35.30)$$

$$u'_{\lambda\rho\mu\nu} = b^\epsilon \left\{ u_{\lambda\rho\mu\nu} - 4 \sum_{\sigma\delta} (u_{\lambda\rho\sigma\delta} u_{\sigma\delta\mu\nu} + u_{\lambda\mu\sigma\delta} u_{\sigma\delta\rho\nu} + u_{\lambda\nu\sigma\delta} u_{\sigma\delta\mu\rho}) B(r_\sigma, r_\delta) \right\}. \quad (35.31)$$

Здесь $\epsilon = 4 - d$ — отклонение размерности от 4, A и B — обозначения для графических элементов с нулевыми импульсами на свободных концах:

$$A(r_\sigma) = \bigcirc_{r_\sigma} = \int_{r_\sigma}^{r_\sigma} (r_\sigma + q^2)^{-1} dq, \quad (35.32)$$

$$B(r_\sigma, r_\delta) = \text{---}\bigcirc_{r_\sigma, r_\delta}^{\text{---}} = \int_{r_\sigma}^{r_\delta} [(r_\sigma + q^2)(r_\delta + q^2)]^{-1} dq. \quad (35.33)$$

Интегрирование ведется по области $q_0/b < q < q_0$. Интегралы этого типа по d -мерному импульсному пространству вычисляются с помощью соотношения

$$\int dq f(q^2) = K_d \int q^{d-1} f(q^2) dq,$$

где

$$K_d = [2^{d-1} \pi^{d/2} \Gamma(d/2)]^{-1} \quad (35.34)$$

поверхность d -мерной сферы единичного радиуса.

Вблизи T_c , где $r \rightarrow 0$, аргументы в (35.33) можно устремить к нулю, после чего

$$B(r_\sigma, r_\delta) \approx K_d \int_{q_0/b}^{q_0} q^{-\epsilon-1} dq = K_d q_0^{-\epsilon} (b^\epsilon - 1)/\epsilon. \quad (35.35)$$

Уравнения ренорм-группы существенно зависят от размерности пространства. Вильсон предложил исследовать их вблизи выделенного значения $d = 4$, считая формально параметр ϵ малым, и раскладывать по нему, а затем в полученных результатах полагать $\epsilon = 1$, что соответствует размерности фазового пространства $d = 3$. Такое разложение является асимптотическим. В первом порядке ϵ -разложения из выражений (35.32) и (35.33) следует

$$A(r) = K_4 [q_0^2 (1 - b^{-2})/2 - r \ln b], \quad (35.36)$$

$$B(r, r) = K_4 \ln b. \quad (35.37)$$

Прежде чем исследовать уравнения ренорм-группы (35.30) и (35.31) при малых ϵ , запишем их при некотором частном, но весьма распространенном виде термодинамических потенциалов, составленных только из квадратов компонент параметра порядка. Пусть

$$u_{\lambda\rho\mu\nu} = u_{\lambda\mu} \delta_{\lambda\rho} \delta_{\mu\nu} + u_{\lambda\rho} \delta_{\lambda\mu} \delta_{\rho\nu} + u_{\lambda\rho} \delta_{\lambda\nu} \delta_{\rho\mu}. \quad (35.38)$$

Такое трехчленное выражение для $u_{\lambda\rho\mu\nu}$ обеспечивает требуемую симметрию относительно всех индексов. В этом случае основные уравнения (35.30)

и (35.31) приводят к следующим уравнениям [9]:

$$r'_\lambda = b^2 \{ r_\lambda + 8u_{\lambda\lambda} A(r_\lambda) + 4 \sum_{\sigma} u_{\lambda\sigma} A(r_\sigma) \}, \quad (35.39)$$

$$u'_{\lambda\rho} = b^\epsilon \{ u_{\lambda\rho} - 8u_{\lambda\lambda} u_{\lambda\rho} B(r_\lambda, r_\lambda) - 8u_{\lambda\rho} u_{\rho\rho} B(r_\rho, r_\rho) - \\ - 16 u_{\lambda\rho}^2 B(r_\lambda, r_\rho) - 4 \sum_{\sigma} u_{\lambda\sigma} u_{\sigma\rho} B(r_\sigma, r_\sigma) \}. \quad (35.40)$$

Эти уравнения удобно использовать для анализа фазовых переходов в конкретных системах.

Изотропная модель. Простейший гамильтониан для n -компонентного параметра порядка

$$H = \int d^d x \left\{ \sum_{\lambda} [r \eta_{\lambda}^2 + (\nabla \eta_{\lambda})^2] + u (\sum_{\lambda} \eta_{\lambda}^2)^2 \right\} \quad (35.41)$$

описывает изотропную (гайзенберговскую) модель. Это — одна из частных форм гамильтониана (35.11), отвечающая следующей форме потенциала:

$$u_{\lambda\rho\mu\nu} = \frac{1}{3} u (\delta_{\lambda\rho} \delta_{\mu\nu} + \delta_{\lambda\mu} \delta_{\rho\nu} + \delta_{\lambda\nu} \delta_{\rho\mu}). \quad (35.42)$$

Уравнения ренорм-группы (35.39), (35.40) после выполнения суммирования по индексу σ сводятся к уравнениям

$$r' = b^2 \{ r + 4(n+2) A(r) u \}, \quad (35.43)$$

$$u' = b^\epsilon \{ u - 4(n+8) B(r, r) u^2 \}. \quad (35.44)$$

Определим прежде всего неподвижную точку (r^*, u^*) на плоскости (r, u) параметров гамильтониана. Согласно определению (35.18) она находится из системы уравнений

$$r^* = b^2 \{ r^* + 4(n+2) A(r^*) u^* \}, \quad (35.45)$$

$$u^* = b^\epsilon \{ u^* - 4(n+8) B(r^*, r^*) u^{*2} \}.$$

Кроме тривиального решения $r^* = u^* = 0$ (гауссова неподвижная точка), уравнения имеют и другое решение. Для получения его следует подставить в (35.45) выражения (35.36) и (35.37). В первом порядке по ϵ тогда

$$r^* = -\epsilon \frac{n+2}{n+8} \frac{q_0^2}{2}, \quad u^* = \epsilon [4K_4(n+8)]^{-1}. \quad (35.46)$$

Эту неподвижную точку называют изотропной или гайзенберговской. Малость ϵ означает и малость эффективного взаимодействия флуктуаций в окрестности точки, чем и оправдывается описанная теория возмущений, т.е. возможность обрыва эффективного гамильтониана на членах η^4 .

Для исследования вопроса о стабильности изотропной неподвижной точки линеаризуем рекуррентные соотношения (35.43) и (35.44) в окрестности этой точки. Линеаризованные уравнения можно представить в виде

$$\Delta r' = b^{\lambda r} \Delta r, \quad (35.47)$$

$$\Delta u' = b^{\lambda u} \Delta u, \quad (35.48)$$

где $\Delta r = r - r^*$, $\Delta r' = r' - r^*$ и т.д. Величины λ_r и λ_u определяются из соотношений

$$b^{\lambda_r} \equiv b^2 (1 - \epsilon \ln b (n+2)/(n+8)), \quad b^{\lambda_u} \equiv 1 - \epsilon \ln b,$$

откуда в первом порядке по ϵ имеем

$$\lambda_r = 2 - \epsilon (n+2)/(n+8), \quad \lambda_u = -\epsilon. \quad (35.49)$$

Отрицательное значение λ_u означает, что при многократном преобразовании гамильтониана $\Delta u' \rightarrow 0$, т.е. параметр эффективного взаимодействия стремится к своему значению u^* в неподвижной точке. Изотропная точка является, таким образом, стабильной. Что касается первого уравнения (35.47) ренорм-группы, оно показывает расходимость величины $\Delta r'$ под действием преобразований ренорм-группы, так как $b > 1$ и $\lambda_u > 0$. Согласно аргументам Вильсона [5], это связано с расходимостью корреляционной длины в точке фазового перехода T_c . Величина λ_r определяет критический индекс ν корреляционной длины посредством соотношения [6]

$$\nu = \lambda_r^{-1}. \quad (35.50)$$

Естественно, что он не зависит от произвольно выбранного параметра b .

С помощью выражения для λ_r находим ν в первом порядке по ϵ :

$$\nu = 1/2 + \epsilon (n+2)/4 (n+8) + \dots \quad (35.51)$$

Критический индекс Фишера η равен нулю в этом приближении. Его значения могут быть найдены во втором порядке по ϵ , и для этого необходимо дополнить уравнения ренорм-группы (35.43) и (35.44) членами следующего порядка по взаимодействию u . Это дает

$$\eta = \epsilon^2 (n+2)/2 (n+8)^2 + \dots \quad (35.52)$$

Легко проверить, что гауссова точка оказывается неустойчивой для гамильтониана (35.41); таким образом, критическое поведение системы действительно описывается изотропной неподвижной точкой (35.46).

Формулы (35.51) и (35.52) показывают, что критические индексы зависят лишь от числа компонент параметра порядка и размерности пространства и совершенно не зависят от величины затравочного взаимодействия. Это и подтверждает универсальный характер критического поведения.

В заключение отметим, что рекуррентным соотношениям ренорм-группы можно придать форму дифференциальных уравнений. Рассмотрим, в частности, уравнение (35.44) для параметра взаимодействия. Будем считать, что величина b , на которую наложено единственное условие $b > 1$, мало отличается от 1, и выберем ее в виде $b = \exp t$. Учитывая малость ϵ , преобразуем уравнение (35.44) с точностью до членов порядка ϵ^2 к виду

$$du/dt = -\epsilon u - 4(n+8) K_4 u^2, \quad (35.53)$$

где производная du/dt возникла от выражения $(u' - u)/t$ при $t \rightarrow 0$. Величина t , характеризующая интервал интегрирования по коротковолновым флуктуациям в одном преобразовании ренорм-группы, играет роль времени. Условие стационарности решения $du/dt = 0$ и определяет неподвижную

точку u^* (35.46). Решение дифференциального уравнения дает траекторию, начинающуюся из начальной точки, отвечающей значению u в затравочном гамильтониане при $t = 0$ и неподвижной точке при $t \rightarrow \infty$ (при бесконечном числе преобразований ренорм-группы).

§ 36. КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ СИСТЕМ

Универсальные классы. В анизотропных системах, каковыми являются кристаллы, гамильтонианы с многокомпонентными параметрами порядка содержат несколько инвариантов четвертой степени и характеризуются, следовательно, несколькими константами взаимодействия u^p ($p = 1, \dots, P$). Под действием операций ренорм-группы все они перенормировываются и характеризуются константами взаимодействия u'^p . Систему рекуррентных соотношений, следующих из общих уравнений (35.31) или (35.40), можно записать символически в виде

$$u' = f(u), \quad (36.1)$$

где u, u' — P -компонентные столбцы, составленные из величин u^p .

Неподвижная точка преобразований определяется из уравнения

$$u^* = f(u^*), \quad (36.2)$$

а линеаризованное уравнение ренорм-группы (36.1) вблизи неподвижной точки можно всегда записать в матричном виде:

$$(u' - u^*) = M_u(u - u^*), \quad (36.3)$$

где M_u — матрица размера $P \times P$, зависящая только от числа компонент n параметра порядка, ϵ (размерности пространства) и числа b .

Преобразования ренорм-группы "двигают" в пространстве параметров гамильтониана точку $\{u_1, u_2, \dots, u_P\}$, характеризующую исходный гамильтониан, по траектории, задаваемой уравнением ренорм-группы (36.1). В общем случае эта траектория приходит либо в некоторую стабильную неподвижную точку (если таковая есть), либо уходит за границы устойчивости гамильтониана Гинзбурга — Ландау. Эту последнюю возможность мы обсудим в следующем параграфе.

Изотропная модель, как мы видели, имеет одну устойчивую неподвижную точку u^* , и все траектории, начинающиеся при любом заданном u , приводят к u^* . В общем случае это не так. Система в принципе может иметь несколько устойчивых точек, каждая из которых достижима в пределах некоторой области параметров гамильтониана ("домена"). В другом "домене" может быть своя стабильная неподвижная точка. Поскольку критическое поведение системы определяется стабильной неподвижной точкой, оно будет одинаковым для всех систем, соответствующих данному "домену". Говорят, что все системы, описываемые гамильтонианом с параметрами, лежащими в пределах одного "домена", принадлежат одному универсальному классу. Это есть обобщенное понятие универсальности для фазовых переходов второго рода. В пределах данного "домена" критические индексы действительно не зависят от величины параметров гамильтониана.

Устойчивость неподвижной точки определяется собственными значениями матрицы M_u . Необходимо, чтобы все они были меньше единицы. Удобно собственные значения представить в виде b^{λ_i} , тогда условие стабильности состоит в требовании

$$\lambda_i < 0 \quad (i = 1, \dots, P). \quad (36.4)$$

Индекс корреляционной длины ν определяется через перенормировку параметра r . В общем случае, если переход идет по приводимому представлению, имеется несколько параметров r_ν (ν — номер НП), поэтому соответствующее линеаризованное уравнение ренорм-группы является матричным:

$$(r' - r^*) = M_r (r - r^*). \quad (36.5)$$

Здесь r, r' и r^* являются столбцами, составленными из всех компонент r_ν , а M_r — соответствующая матрица. Обозначим ее собственные значения через b^{λ_r} , причем все $\lambda_r > 0$. Критический индекс ν определяется максимальным из них [10]:

$$\nu = (\max \lambda_r)^{-1}. \quad (36.6)$$

Изложение общего подхода закончим замечанием о принципиальном значении понятия I -группы для анализа критических явлений в кристаллах. Как мы видели раньше, различные фазовые переходы в кристаллах, идущие по разным НП (но одной размерности!), могут иметь одинаковые I -группы и характеризоваться одним и тем же гамильтонианом Гинзбурга — Ландау. Все они, согласно изложенному, должны иметь одинаковое критическое поведение (одинаковые критические индексы). В этом смысле аппарат I -групп является математическим аппаратом теории универсальности фазовых переходов в кристаллах.

Ниже мы проиллюстрируем универсальное поведение фазовых переходов на нескольких примерах, а сейчас обсудим роль анизотропии в простейших n -компонентных моделях.

Кубическая анизотропия. Исследуем, как меняется критическое поведение изотропной n -компонентной модели при добавлении в гамильтониан (35.41) члена кубической симметрии. Для гамильтониана

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \sum_\lambda [r \eta_\lambda^2 + (\nabla \eta_\lambda^2)^2] + u_1 (\sum_\lambda \eta_\lambda^2)^2 + u_2 \sum_\lambda \eta_\lambda^4 \right\} \quad (36.7)$$

уравнения (35.40) ренорм-группы сводятся к следующей паре уравнений [11]:

$$\begin{aligned} u'_1 &= b^\epsilon \{ u_1 - 4[(n+8)u_1^2 + 6u_1 u_2] K_4 \ln b \}, \\ u'_2 &= b^\epsilon \{ u_2 - 4[(12u_1 u_2 + 9u_2^2) K_4 \ln b] \}. \end{aligned} \quad (36.8)$$

Они имеют четыре неподвижных точки (u_1^*, u_2^*), для которых соответственно

$$\begin{aligned} 1) \quad & \lambda_1 = \lambda_2 = \epsilon; \quad (0, 0); \\ 2) \quad & \lambda_1 = \epsilon/3, \quad \lambda_2 = -\epsilon; \quad (0, \epsilon/36 K_4); \\ 3) \quad & \lambda_1 = -\epsilon, \quad \lambda_2 = \epsilon(n-4)/(n+8); \quad (\epsilon/4(n+8) K_4, 0); \\ 4) \quad & \lambda_1 = -\epsilon, \quad \lambda_2 = \epsilon(4-n)/3n; \quad (\epsilon/12 K_4 n, \epsilon(n-4)/36 n K_4). \end{aligned} \quad (36.9)$$

Для каждой из этих точек указаны собственные значения b^{λ_i} матрицы M_u . Для точек 1 и 2 условия устойчивости (36.4) не выполнены, тогда как для двух других точек устойчивость зависит от величины n . При $n < 4$ устойчива точка 3, а для $n > 4$ устойчива точка 4.

При $n = 4$ точки 3 и 4 оказываются вырожденными, причем одно из значений λ обращается в нуль. Для решения вопроса об устойчивости в этом случае следует выйти за рамки первого порядка по ϵ . Учет членов порядка ϵ^2 показывает, что при $n = 4$ оказывается устойчивой точка 4.

Итак, при $n \leq 3$ устойчива точка 3, а при $n \geq 4$ устойчива точка 4.

Точка 3 гамильтониана (36.7) совпадает с неподвижной точкой гамильтониана (35.41) изотропной модели, поэтому она часто называется *гайзенберговской* неподвижной точкой. Точку 4 называют *кубической* неподвижной точкой, поскольку она отражает кубическую симметрию (анизотропного) предельного гамильтониана.

Критический индекс ν определяется описанным в § 35 способом из рекуррентного уравнения для r :

$$r' = b^2 \{ r + 4 [(n+4)u_1 + 3u_2] A(r) \}; \quad (36.10)$$

отсюда в первом порядке по ϵ находим

$$\lambda_r = 2 - 4[(n+4)u_1^* + 3u_2^*] K_4. \quad (36.11)$$

Теперь по формуле (35.50) получаем индексы ν , соответствующие гайзенберговской ($n \leq 3$) и кубической ($n \geq 4$) неподвижным точкам:

$$\nu = 1/2 + \epsilon(n+2)/4(n+8) + \dots \quad (n \leq 3); \quad (36.12)$$

$$\nu = 1/2 + \epsilon(n-1)/6n + \dots \quad (n \geq 4). \quad (36.13)$$

Таким образом, при $n \leq 3$ критическое поведение нашей анизотропной системы совпадает с поведением изотропной системы. При включении кубической анизотропии в случае $n \geq 4$ критическое поведение становится иным.

Эти результаты были обобщены в работе [12], где показано, что изотропная неподвижная точка всегда устойчива при $n \leq 3$ и неустойчива при $n > 4$ по отношению к любому анизотропному взаимодействию $\sim \eta^4$. Иначе говоря, при $n \leq 3$ критические индексы не зависят от наличия анизотропии, а для $n \geq 4$ зависят.

Заметим, что при $n \leq 3$ в системе с кубической анизотропией симметрия предельного гамильтониана в неподвижной точке, отвечающей точке фазового перехода, становится выше. Она совпадает с симметрией гамильтониана изотропной модели и описывается группой вращений. Такое повышение симметрии системы в критической точке получило название *асимптотической симметрии* [1]. Примеры асимптотической симметрии еще встретятся ниже.

Примеры систем с многокомпонентными параметрами порядка. В работах [13–15] исследуется большое количество фазовых переходов с числом компонент параметра порядка $n \geq 4$. Мы приведем некоторые из них для иллюстрации роли различного рода анизотропных взаимодействий на критическое поведение.

Рассмотрим прежде всего структурный фазовый переход в NbO_2 с изменением симметрии $P4_2/mnm \rightarrow I4_1/a$ [16]. Элементарная ячейка при этом

возрастает в 16 раз, а возникающая диссимметричная фаза описывается волновым вектором $k = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$. Он принадлежит четырехлучевой звезде $\{k9\}$ с лучами

$$k_1 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}), k_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}),$$

$$k_3 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}), k_4 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}).$$

Диссимметричная фаза характеризуется одномерным НП группы G_k . Таким образом, фазовый переход происходит по четырехмерному представлению исходной пространственной группы, так что $n = 4$. Для данного НП можно составить три инварианта четвертой степени; при этом фазовый переход описывается гамильтонианом

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^4 [r \eta_{\lambda}^2 + (\nabla \eta_{\lambda})^2] + u_1 (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4 + \eta_4^4) + \right. \\ \left. + u_2 (\eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_4^2) + u_3 (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_3^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2) \right\}, \quad (36.14)$$

Рассмотрим другой пример — магнитный фазовый переход в K_2IrCl_6 (пространственная группа $Fm3m$) с образованием антиферромагнитной структуры типа 111 [17]. Эта структура описывается лучом k_1 шестилучевой звезды $\{k8\}$:

$$k_1 = (\frac{1}{2}, 0, 1), k_2 = (1, \frac{1}{2}, 0), k_3 = (0, 1, \frac{1}{2}),$$

$$k_4 = (\frac{1}{2}, 0, 1), k_5 = (1, \frac{1}{2}, 0), k_6 = (0, 1, \frac{1}{2}).$$

Удвоение магнитной ячейки происходит вдоль оси x , в этом же направлении лежат атомные спины, так что магнитная структура описывается одномерным представлением группы G_k . Фазовый переход, следовательно, характеризуется шестимерным представлением пространственной группы, т.е. $n = 6$. Соответствующий гамильтониан Гинзбурга — Ландау имеет вид

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 [r \eta_{\lambda}^2 + (\nabla \eta_{\lambda})^2] + u_1 (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \dots + \eta_6^4) + \right. \\ \left. + u_2 (\eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_6^2) + u_3 (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \right. \\ \left. + \eta_4^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_6^2 + \eta_4^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_5^2 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_6^2 + \eta_5^2 \eta_3^2) \right\}. \quad (36.15)$$

Оба гамильтониана (36.14) и (36.15) можно записать в единой форме, если переобозначить компоненты параметра порядка. Например, для $n = 4$ вместо $\{\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4\}$ писать $\{\eta_1, \eta_2, \bar{\eta}_1, \bar{\eta}_2\}$ и т.п. Тогда выражения (36.14) и (36.15) получаются из обобщенного гамильтониана для $2m$ -компонентного параметра порядка:

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \sum_{s=1}^m [r (\eta_s^2 + \bar{\eta}_s^2) + (\nabla \eta_s)^2 + (\nabla \bar{\eta}_s)^2] + u_1 \sum_{s=1}^m (\eta_s^4 + \bar{\eta}_s^4) + \right. \\ \left. + u_2 \sum_{s=1}^m \eta_s^2 \bar{\eta}_s^2 + u_3 \sum_{s < s'}^m (\eta_s^2 \eta_{s'}^2 + \eta_s^2 \bar{\eta}_{s'}^2 + \bar{\eta}_s^2 \eta_{s'}^2 + \bar{\eta}_s^2 \bar{\eta}_{s'}^2) \right\} \quad (36.16)$$

с $m = 2$ и 3 соответственно.

Неподвижные точки преобразований ренорм-группы гамильтониана (37.16) (u_p^* выражены в единицах K_4/ϵ)

N	u_1^*	u_2^*	u_3^*
1	0	0	0
2	1/40	$2u_1^*$	0
3	1/36	0	0
4	1/72	1/12	0
5	$(1/8)(m+4)$	$2u_1^*$	$2u_1^*$
6	$(m-1)/8(5m-4)$	$2u_1^*$	$2u_1^*/(m-1)$
7	$(1/72)(2-1/m)$	$(1/12)m$	$(1/12)m$
8	$(1/72)(1+1/m)$	$(1/12)(1-1/m)$	$(1/12)m$

Уравнения ренорм-группы для гамильтониана (36.16) имеют вид [14]

$$r' = b^2 \{ r + [12u_1 + 2u_2 + 4(m-1)u_3] A(r) \}; \quad (36.17)$$

$$u_1' = b^\epsilon \{ u_1 - [36u_1^2 + u_2^2 + 2(m-1)u_3^2] K_4 \ln b \},$$

$$u_2' = b^\epsilon \{ u_2 - [24u_1u_2 + 8u_2^2 + 4(m-1)u_3^2] K_4 \ln b \}, \quad (36.18)$$

$$u_3' = b^\epsilon \{ u_3 - [24u_1u_3 + 4u_1u_2u_3 + 4mu_3^2] K_4 \ln b \}.$$

Три последних уравнения определяют восемь вещественных точек в пространстве (u_1, u_2, u_3) (табл. 9.1). Анализ показывает [14], что устойчивыми могут быть лишь точки 5 и 6 в зависимости от величины m . В точке 5 ($u_2^* = u_3^* = 2u_1^*$) предельное значение гамильтониана изотропно:

$$H_{\text{int}}^* = \int d^4x u_1^* [\sum_s (\eta_s^2 + \bar{\eta}_s^2)]^2. \quad (36.19)$$

поэтому эту точку следует назвать *изотропной*. Она устойчива при числе компонент параметра порядка $2m < 4$. В противоположном случае $2m > 4$ устойчива точка 6. Из табл. 9.1 видно, что при $m = 2$ (т.е. $n = 4$) точки 5 и 6 слипаются в первом порядке по ϵ . Устойчивость этой точки проверяется с учетом членов порядка ϵ^2 . Она действительно оказывается устойчивой.

С помощью уравнения (36.17) находим выражение для критического индекса ν :

$$\nu = \lambda_r^{-1} = 1/2 + [6u_1^* + u_2^* + 2(m-1)u_3^*] K_4/2. \quad (36.20)$$

Для $2m > 4$ критическое поведение определяется неподвижной точкой 6, и из соотношения (36.20) получаем

$$\nu = 1/2 + 3\epsilon(m-1)/4(5m-4) + \dots \quad (36.21)$$

Приведем также выражение для критического индекса η [14]:

$$\eta = \epsilon^2(m-1)(2m-1)/4(5m-4)^2. \quad (36.22)$$

При $m = 2$ (т.е. $n = 4$) критическое поведение определяется изотропной неподвижной точкой 5, и из выражения (36.20) следует

$$\nu = 1/2 + \epsilon/8 + \dots \quad (36.23)$$

Это выражение совпадает со значением ν в изотропной модели с $n = 4$ (см. формулу (35.51)) (то же и для η !).

Таким образом, как и в случае кубической анизотропии, рассмотренном в предыдущем параграфе, при низком числе компонент параметра порядка в критической точке система ведет себя как изотропная, а при больших n проявляется действие анизотропии. В отличие от кубической анизотропии в рассматриваемом случае при $n = 4$ система остается изотропной. Это второй пример существования асимптотической симметрии.

В начале параграфа было отмечено, что гамильтониан (36.16) описывает при $n = 2m = 4$ структурный фазовый переход в NbO_2 по четырехлучевой звезде. В работах [13–15] указано большое число магнитных фазовых переходов, описываемых этим же гамильтонианом с тем же значением $n = 4$. Среди них переход в спиральную магнитную структуру типа SS, наблюдаемый в Ho , Dy и Tb . Магнитное упорядочение происходит в гексагональном кристалле $P6_3/mmc$ по двухлучевой звезде волнового вектора $(0, 0, k)$. Атомные спины лежат в базисных плоскостях и описываются двумерным НП группы G_k . Соответствующее представление пространственной группы, таким образом, четырехмерно.

В TbAu_2 и DyC_2 наблюдается магнитное упорядочение в модулированную структуру типа поперечной спиновой волны (TSW) с волновым вектором $(k, 0, 0)$ и спинами, лежащими вдоль главной оси тетрагонального кристалла (пространственная группа $I4/mmm$). Звезда волнового вектора четырехлучевая, а НП группы G_k одномерно. Фазовый переход описывается гамильтонианом (36.16) при частном соотношении на параметры: $u_2 = 2u_1$. Как видно из табл. 9.1, устойчивые неподвижные точки 5 и 6 общего гамильтониана (36.16) являются неподвижными точками и этого частного гамильтониана. Во всех перечисленных системах, несмотря на существенное различие в симметрии исходной фазы, полную несхожесть возникающих структур, а также на различие в физической природе описанных фазовых переходов, критическое поведение в них должно быть одинаковым. В частности, критический индекс ν дается выражением (36.23). С точностью до членов порядка ϵ^2 в этом случае $\nu = 0,70$. Аналогично для $2m = 6$. Уже указывалось, что гамильтониан (36.16) в этом случае описывает магнитное упорядочение в K_2IrCl_6 . Согласно [13] тот же гамильтониан (при $u_2 = 2u_1$) описывает магнитные переходы в TbO_2 (пространственная группа $Fm3m$) и Nd (пространственная группа $P6_3/mmc$). В обоих случаях реализуется модулированная структура типа продольной спиновой волны LSW с волновым вектором $(k, 0, 0)$, образующим шестилучевую звезду. Атомные спины параллельны волновому вектору и описываются одномерным представлением группы G_k . Реализуются, таким образом, шестикомпонентные параметры порядка. Для перечисленных систем, согласно формуле (36.21), должно быть

$$\nu = 1/2 + 3\epsilon/22 + \dots$$

С точностью до ϵ^2 это дает $\nu = 0,69$. Для изотропной модели с $n = 6$, как следует из формулы (35.51), $\nu = 0,73$.

Проведенный анализ является прекрасной иллюстрацией того, как в методе ренорм-группы и ϵ -разложения возникает универсальность в критическом поведении систем. В работах [15, 18] имеются другие примеры

реализации физических систем с числом компонент больше 4, а именно, с $n = 8$ и 12 , для которых ренорм-групповой анализ показывает существование устойчивой неподвижной точки и, следовательно, предсказывает фазовый переход второго рода.

§ 37. ФЛУКТУАЦИОННЫЙ СРЫВ К ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДАМ ПЕРВОГО РОДА

Отсутствие устойчивых неподвижных точек. До сих пор мы встречались с примерами, когда уравнения ренорм-группы приводили хотя бы к одной устойчивой неподвижной точке, которая и определяет поведение системы вблизи фазового перехода второго рода. С увеличением числа компонент параметра порядка и числа параметров гамильтониана, описывающих взаимодействие гамильтониана, может встретиться ситуация, когда ни одна из неподвижных точек не будет устойчивой. Уравнения ренорм-группы перемещают тогда в пространстве параметров гамильтониана точку, отвечающую затравочному гамильтониану, по траекториям, выходящим за границы устойчивости гамильтониана. Именно с такими примерами столкнулись авторы работ [19, 20, 21], сделавшие вывод о том, что в этих случаях система будет совершать переход первого рода. Это новое явление — смена фазового перехода со второго рода (каким он должен быть по критериям теории Ландау) на первый за счет взаимодействия флуктуаций — оказалось, как было выяснено этими же авторами, довольно распространенным для систем с большим числом компонент параметра порядка.

В качестве примера рассмотрим магнитные фазовые переходы в кубических кристаллах TbAs, TbP, TbSb, имеющих пространственную группу $Fm\bar{3}m$. Возникающая магнитная структура принадлежит типу 11 антиферромагнетиков в ГЦК решетке. В ней ферромагнитные слои (111) с направлением спинов [111] чередуются, образуя антиферромагнитный порядок. Волновой вектор такой структуры $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ образует четырехлучевую звезду

$$\begin{aligned} k_1 &= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), \quad k_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), \\ k_3 &= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), \quad k_4 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (37.1)$$

Поскольку атомные спины параллельны волновому вектору, структура описывается одномерным представлением группы G_k , а фазовый переход характеризуется, таким образом, четырехкомпонентным параметром порядка и гамильтонианом [15]

$$\begin{aligned} H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \left[\sum_{\lambda=1}^4 r \eta_{\lambda}^2 + (\nabla \eta_{\lambda})^2 \right] + u_1 \left(\sum_{\lambda=1}^4 \eta_{\lambda}^2 \right)^2 + \right. \\ \left. + u_2 \sum_{\lambda=1}^4 \eta_{\lambda}^4 + u_3 \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 \right\}. \end{aligned} \quad (37.2)$$

Рекуррентные соотношения

$$\begin{aligned} u'_1 &= b^{\epsilon} \{ u_1 - [48u_1^2 + 24u_1u_2 + u_3^2/4] K_4 \ln b \}, \\ u'_2 &= b^{\epsilon} \{ u_2 - [36u_1^2 + 48u_1u_2 - u_3^2/4] K_4 \ln b \}, \\ u'_3 &= b^{\epsilon} \{ u_3 - 48u_1u_3K_4 \ln b \} \end{aligned} \quad (37.3)$$

Магнитные системы, для которых уравнения ренорм-группы не имеют устойчивых неподвижных точек [21]

Вещество	G	Магнитная структура	$l\{k\}$	n
UO ₂	$Fm\bar{3}m$	AФ-I, $k = (1, 0, 0), S \perp k$	3	6
TbAs, TbSb, TbP, CeS, TbSe, NdSe NdTe	$Fm\bar{3}m$	AФ-II, $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), S \parallel k$	4	4
MnO, NiO, MnSe α -MnS, ErP, ErSb, EuTe	$Fm\bar{3}m$	AФ-II, $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), S \perp k$	4	8
Cr	$Im\bar{3}m$	TSW, $k = (k, 0, 0), S \perp k$	6	12
Eu	$Im\bar{3}m$	SS, $k = (k, 0, 0), S \perp k$	6	12
β -MnS [36]	$F\bar{4}3m$	AФ $k = (\frac{1}{2}, 1, 0), S \parallel k$	6	6
NdSn ₃ [37]	$Pm\bar{3}m$	AФ $k = (\frac{1}{2}, 0, 0), S \perp k$	3	6

имеют четыре неподвижные точки:

$$1(0, 0, 0); \quad 2\left(0, \frac{\epsilon}{36K_4}, 0\right); \quad 3, 4\left(\frac{\epsilon}{48K_4}, \frac{-\epsilon}{72K_4}, \frac{\pm \epsilon}{6K_4}\right)$$

с положительными λ_i , следовательно, неустойчивые. Кроме этого, имеется еще изотропная неподвижная точка $5(\epsilon/48K_4, 0, 0)$, для которой два значения λ равны нулю в первом порядке по ϵ . Для решения вопроса об ее устойчивости необходимо повысить точность уравнений (37.3), включив в них члены порядка ϵ^2 . Оказывается, что в этом приближении точка 5 расщепляется на четыре неподвижные точки, причем все они оказываются неустойчивыми.

Фазовые переходы первого рода в магнитных системах. Аналогичная ситуация имеется в примерах, перечисленных в табл. 9.2. В ней указана пространственная группа G для парамагнитной фазы кристалла, тип магнитной структуры (вместе с волновым вектором и ориентацией спина по отношению к нему), число лучей звезды $l\{k\}$ и число компонент параметра порядка. По критериям теории Ландау фазовый переход в них должен быть второго рода, однако ни для одной из этих систем нет устойчивых неподвижных точек [21], и следовательно, предполагается, что фазовый переход в них должен быть первого рода. Относительно UO₂, MnO, Cr и Eu известно, что магнитный фазовый переход в каждом из них является переходом первого рода.

Детальный анализ неустойчивости неподвижных точек для содержащихся в табл. 9.2 магнитных фазовых переходов и установление возможных типов фазовых переходов первого рода дан в работах [19, 20].

Мы рассмотрели примеры флуктуационного срыва фазовых переходов к первому роду в системах, которые не имеют устойчивых неподвижных точек. Однако в анизотропных системах могут встретиться ситуации, когда система имеет устойчивую неподвижную точку, но область достижимости ее ограничена в пространстве параметров гамильтониана. Для некоторых

начальных значений гамильтониана, лежащих вне области достижимости, фазовый переход срывается на переход первого рода [22–24].

Следует отметить, что заключение о том, что в системе, где отсутствует устойчивая неподвижная точка, фазовый переход должен быть первого рода, получено на основе анализа ренорм-групповых уравнений в пространстве $4 - \epsilon$. В трехмерном пространстве поведение такой системы может оказаться более сложным. Так, в антиферромагнитном NdSn_3 не оказалось устойчивой неподвижной точки. В то же время эксперимент не показал, что имеет место фазовый переход первого рода: параметр порядка уменьшается с температурой непрерывно, гистерезиса нет, однако не обнаружено и критического рассеяния, необходимого для того, чтобы фазовый переход считался переходом второго рода. Физическая природа наблюдаемого магнитного фазового перехода остается пока невыясненной.

Как показывает конкретный анализ [19–21], отсутствие устойчивых неподвижных точек является характерным явлением для систем с большим числом ν независимых инвариантов четвертого порядка (а следовательно, большим числом n). Однако, как показано в работе [25] к гл. 1, имеются примеры систем с большим числом инвариантов $\nu > 3$, в которых существует устойчивая неподвижная точка и, следовательно, нет топологических ограничений на ее существование в общем случае. Следует также отметить, что в этой же работе получен весьма сильный результат: при числе компонент параметра порядка $n > 4$ имеется только одна устойчивая неподвижная точка (если она существует). Она отвечает фазовому переходу второго рода, причем симметрия гамильтониана в этой точке выше симметрии самой системы и описывается группой $SO(n)$.

§ 38. ФЛУКТУАЦИИ В ОКРЕСТНОСТИ МУЛЬТИКРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

Системы со связанными параметрами порядка. Бикритическая и тетракритическая точки. В § 20 в рамках приближения среднего поля рассматривалась задача о двух взаимодействующих параметрах порядка η и ξ . Коэффициенты r_1 и r_2 при членах η^2 и ξ^2 в термодинамическом потенциале зависят от температуры T и некоторых параметров X , например давления, концентрации и т.д. Две линии фазовых переходов второго рода, определяемые уравнениями

$$r_1(T, X) = 0, \quad r_2(T, X) = 0, \quad (38.1)$$

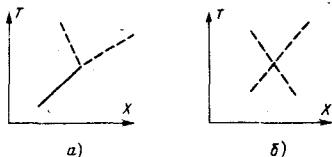
могут пересекаться в некоторой точке (T_c, X_c) , в окрестности которой существенно взаимодействие между подсистемами, описываемыми величинами η и ξ . Как мы видели, в зависимости от величины взаимодействия между подсистемами возникает два различных типа фазовых диаграмм — с тетракритической точкой и бикритической, не допускающей сосуществования фаз с $\eta \neq 0$ и $\xi \neq 0$ (рис. 9.1). Флуктуации могут существенно повлиять на характер фазового перехода в окрестности точки пересечения (T_c, X_c) и привести к другим типам фазовых диаграмм.

Исследуем критические явления в системе связанных параметров порядка на примере гамильтониана весьма общего вида:

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} [r_1 \eta^2 + r_2 \xi^2 + (\nabla \eta)^2 + (\nabla \xi)^2] + u_1 \eta^4 + u_2 \xi^4 + 2u_3 \eta^2 \xi^2 \right\} \quad (38.2)$$

Пусть $\eta = \{\eta_1, \dots, \eta_n\}$ — n -компонентный параметр, а $\xi = \{\xi_1, \dots, \xi_m\}$ — m -компонентный параметр и принадлежат они двум различным НП размерности n и m . В этом гамильтониане отсутствует анизотропия, что дает возможность проследить зависимость критического поведения исключительно от чисел n и m . Полный анализ проблемы фазового перехода в такой системе был проделан в работах [26] и (независимо с помощью техники ренорм-группы Вильсона) в [27]. Учитывая принципиальный характер этого примера, воспроизведем основные этапы анализа.

Р и с. 9.1. Фазовые диаграммы с бикритической (а) и тетракритической (б) точками в теории Ландау.



Будем полагать, что величины r_1 и r_2 обращаются в нуль в общем случае при различных температурах (которые, в частности, могут и совпадать), так что параметры порядка могут флуктуировать по-разному, и необходимо произвести независимую перенормировку их с помощью величин z_1 и z_2 (см. второе из соотношений (35.16)):

$$\eta(q) \rightarrow z_1^{-1} \eta(q), \quad \xi(q) \rightarrow z_2^{-1} \xi(q).$$

Общие уравнения ренорм-группы (35.39) и (35.40) для гамильтониана (38.2) сводятся к следующей системе:

$$r'_1 = z_1^2 b^{-d} \{ r_1 + 4(n+2)A(r_1)u_1 + 4mA(r_2)u_3 \}, \quad (38.3)$$

$$r'_2 = z_2^2 b^{-d} \{ r_2 + 4(m+2)A(r_2)u_2 + 4nA(r_1)u_3 \};$$

$$u'_1 = z_1^4 b^{-3d} \{ u_1 - 4[(n+8)u_1^2 + mu_3^2] K_4 \ln b \},$$

$$u'_2 = z_2^4 b^{-3d} \{ u_2 - 4[(m+8)u_2^2 + nu_3^2] K_4 \ln b \}, \quad (38.4)$$

$$u'_3 = z_1^2 z_2^2 b^{-3d} \{ u_3 - 4[(n+2)u_1u_2 + (m+2)u_2u_3 + 4u_3^2] K_4 \ln b \}.$$

Пусть мы находимся вдали от точки пересечения линий фазовых переходов $r_1 = 0$ и $r_2 = 0$, но вблизи линии $r_1 = 0$. В этих условиях параметр порядка η сильно флуктуирует, тогда как флуктуации ξ малы. Для сильно флуктуирующего параметра мы должны выбирать общую нормировку (35.23), т.е. полагать $z_1 = b^{1+d/2}$. Первое из уравнений (38.3) в нулевом приближении по взаимодействию приводит к соотношению $r'_1 = b^2 r_1$. В то же время r_2 должен оставаться не перенормированным ($r'_2 = r_2$), что достигается выбором $z_2 = b^{d/2}$. При таком выборе z_1 и z_2 рекуррентные соотношения имеют структуру

$$u'_1 \sim b^{4-d}, \quad u'_2 \sim b^{-d}, \quad u'_3 \sim b^{2-d}. \quad (38.5)$$

При $d = 4 - \epsilon$ последние два соотношения приведут после многократных повторений ренорм-групповой операции к нулевому значению u'_2 и u'_3 ; таким образом, из трех уравнений (38.4) в пределе остается одно

$$u'_1 = b^\epsilon \{ u_1 - 4(n+8)u_1^2 K_4 \ln b \}. \quad (38.6)$$

Неподвижные точки для системы двух связанных параметров порядка, описываемой гамильтонианом (38.2) (u_p — в единицах $4K_4/\epsilon$)

N	u_1^*	u_2^*	u_3^*	λ_i			(x, y)
0	0	0	0	ϵ	ϵ	ϵ	—
1	$\frac{1}{n+8}$	0	0	$-\epsilon$	ϵ	$\frac{6}{n+8}\epsilon$	(1,0)
2	0	$\frac{1}{n+8}$	0	ϵ	$-\epsilon$	$\frac{6}{m+8}\epsilon$	(-1,0)
3	$\frac{1}{n+8}$	$\frac{1}{n+8}$	0	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$\frac{32-2(n+m)-nm}{(n+8)(m+8)}\epsilon$	$\left(\frac{m-n}{n+m+16}, 0\right)$
4	$\frac{1}{n+m+8}$	$\frac{1}{n+m+8}$	$\frac{1}{n+m+8}$	$-\epsilon$	$-\frac{8}{n+m+8}\epsilon$	$\frac{n+m-4}{n+m+8}\epsilon$	(0, 1/2)
5	u_1^*	u_2^*	u_3^*	λ_1	λ_2	λ_3	(x, y)

Первое из уравнений (38.3) в этом случае сводится к следующему:

$$r_1' = b^2 \{ r_1 + 4(n+2)u_1 A(r_1) \}. \quad (38.7)$$

Таким образом, после устранения несущественных в рассматриваемой системе взаимодействий полные уравнения ренорм-группы для двух взаимодействующих параметров порядка свелись к известным уравнениям (35.43) и (35.44) n -компонентной изотропной модели. Критическое поведение системы определяется только сильными флуктуациями одной из компонент, так что критические индексы зависят только от числа компонент n сильно флуктуирующего параметра.

В самой точке пересечения $r_1 = r_2$ оба параметра сильно флуктуируют, поэтому в уравнениях (38.3) и (38.4) следует выбрать $z_1 = z_2 = b^{1+d/2}$, после чего в правой части каждого из уравнений появится стандартный множитель b^ϵ . В первом порядке по ϵ уравнения (38.4) имеют шесть неподвижных точек (табл. 9.3).

Как видно из таблицы, первые три точки неустойчивые. Устойчивость точек 3 и 4 определяется соответственно неравенствами

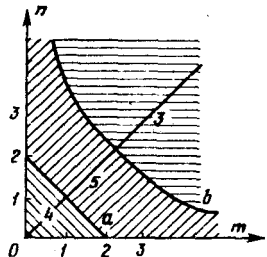
$$2(n+m) + nm > 32; \quad n+m < 4. \quad (38.8)$$

Для точки 5 все три значения u_i^* отличны от нуля [27]. Ввиду громоздкости выражений для u_i^* и λ_i они не приводятся. Области устойчивости точек 3, 4 и 5 на плоскости (n, m) показаны на рис. 9.2. Точка 3, для которой параметр взаимодействия двух подсистем равен нулю, отвечает критическому поведению несвязанных подсистем. Точка 4 является изотропной, потому что предельный гамильтониан в ней

$$H^* = \int d^d x \{ r[\eta^2 + \xi^2] + (\nabla \eta)^2 + (\nabla \xi)^2 + u^*(\eta^2 + \xi^2)^2 \} \quad (38.9)$$

отвечает изотропной модели с числом компонент $n+m$. Таким образом, мы встретились еще с одним примером асимптотической симметрии [1].

Рис. 9.2. Области устойчивости неподвижных точек 3, 4 и 5 гамильтониана (38.2) [27]: a — линия $n+m=4$, b — линия $2(n+m)+nm=32$.



Уравнения (38.3) для этой неподвижной точки вырождаются в одно уравнение (35.43) изотропной модели с числом компонент $n+m$. Индексы корреляционной длины могут быть подсчитаны по формулам (35.52) и (35.53) с заменой n на $n+m$. Согласно (38.8) изотропная точка устойчива лишь при $n+m < 4$; в случае $n+m=4$ одно из значений λ_i для нее равно нулю, и для решения вопроса об устойчивости необходим анализ во втором порядке по ϵ^2 . В [26] утверждается, что изотропная точка неустойчива в случае $n+m=4$.

Теперь следует определить области в пространстве параметров гамильтониана, которые отвечают каждой устойчивой неподвижной точке. Область положительной определенности четверной формы гамильтониана (38.1) определяется неравенствами [26]

$$u_1 > 0, u_2 > 0, u_3 > -(u_1, u_2)^{1/2}. \quad (38.10)$$

Фазовые диаграммы для гамильтониана (38.1) в приближении среднего поля (когда флуктуации не учитываются) были исследованы в § 20, где установлено, что в случае

$$u_3^2 < u_1 u_2 \quad (38.11)$$

в системе с двумя связанными параметрами порядка реализуется тетракритическая точка и, следовательно, возможно существование смешанной фазы с $\eta \neq 0$ и $\xi \neq 0$. В противоположном случае

$$u_3^2 \geq u_1 u_2 \quad (38.12)$$

фазовая диаграмма имеет бикритическую точку и смешанной фазы не возникает.

Выясним, какому из соотношений (38.11) или (38.12) удовлетворяют параметры гамильтониана в неподвижных точках. Удобно ввести переменные

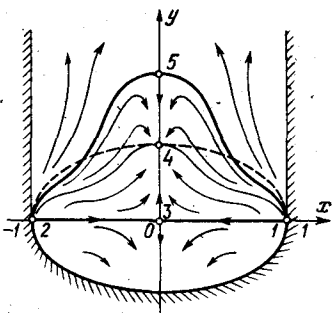
$$x = (u_1 - u_2)/(u_1 + u_2), y = u_3/(u_1 + u_2), \quad (38.13)$$

в которых условия (38.10) запишутся в виде

$$x > -1, x < 1, y > -(1-x^2)^{1/2}/2. \quad (38.14)$$

На плоскости (x, y) эти неравенства вырезают область устойчивости гамильтониана (38.2) (рис. 9.3). Внутри эллипса выполняется условие (38.11) тетракритичности, а вне его — условие (38.12) бикритичности. Таким образом, в приближении среднего поля в точке пересечения линий фазовых переходов ($r_1 = r_2$) в системе должен наблюдаться фазовый переход первого рода всюду вне эллипса и переход второго рода внутри эллипса.

Посмотрим, как меняются эти области при учете флуктуаций. Для этого необходимо нарисовать фазовые портреты, следующие из рекур-



Р и с. 9.3. Фазовая плоскость для системы двух взаимодействующих параметров порядка при $n = m = 1$; 1–5 – неподвижные точки преобразований ренорм-группы.

рентных соотношений (38.4). На плоскости (x, y) для конкретного случая $n = m = 1$ дано схематическое изображение траекторий преобразований ренорм-группы.

Устойчивой неподвижной точкой является в данном случае изотропная точка 4.

Область ее достижимости заключена между сепаратрисами 1–5, 5–2, с одной стороны, и 1–3, 3–2 — с другой. Если затравочные константы гамильтониана (38.1) лежат вне этой области, фазовые траектории уходят за границы устойчивости гамильтониана. В этом случае фазовый переход из неупорядоченной фазы в конденсированную ($\eta \neq 0$ или $\xi \neq 0$) будет первого рода.

Если затравочные константы лежат внутри отмеченной области, ситуация становится сложной: характер фазового перехода зависит еще от того, в какой части этой области находится точка для затравочного гамильтониана. Если она лежит между сепаратрисами 1–3, 3–2 и кривой 1–4–2, фазовый переход будет второго рода с тетракритической точкой на фазовой диаграмме [26]. За пределами этой части области достижимости точки 4, в окрестности пересечения линий фазового перехода $r_1 = 0$ и $r_2 = 0$ возникают участки на этих линиях, соответствующие фазовым переходам первого рода [26]. Очевидно, размер этих участков определяется размером критической области, в которой существенно взаимодействие флуктуаций. За пределами критической области структура фазовой диаграммы дается предсказаниями теории среднего поля. Напомним, что внутри области, ограниченной эллипсом, имеется тетракритическая точка, за пределами эллипса — бикритическая точка.

Отметим в заключение, что изложенные результаты относились только к случаю $n = m = 1$. В общем случае фазовая плоскость будет несимметричной, а устойчивая неподвижная точка не обязательно будет изотропной. В каждом конкретном случае анализ фазовой диаграммы следует делать отдельно.

Критическое поведение фазовых переходов в ряде кристаллов, описываемых гамильтонианом (38.2) при учете кристаллической анизотропии, было изучено аналогичным образом в работе [28].

Переходим теперь к исследованию роли флуктуаций в других особых точках фазовых диаграмм.

Трикритическая точка определяется как точка на линии фазовых переходов, где фазовые переходы второго рода сменяются на переходы первого рода (рис. 9.4). В бикритической и тетракритической точках сходятся соответственно по две и четыре линии фазовых переходов второго рода. В трикритической точке сходятся три таких линии [29, 30]. Это можно увидеть лишь на фазовой диаграмме в пространстве трех переменных, где наряду с T и термодинамической силой X следует рассмотреть еще

одну термодинамическую силу Y . Пример системы, с двухкомпонентным параметром порядка, допускающей существование трикритической точки, был описан в § 25. На рис. 7.8, дающем фазовую диаграмму, видно, что в трикритической точке действительно сходятся три линии фазовых переходов второго рода.

Простейшая система, в которой проявляется ситуация, изображенная на рис. 9.4, описывается потенциалом (§ 25)

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6 - \eta Y. \quad (38.15)$$

При $u > 0$ этот потенциал описывает фазовый переход второго рода, при $u < 0$ — первого рода, так что трикритическая точка определяется двумя уравнениями

$$r(T_t, Y_t) = 0, \quad u(T_t, Y_t) = 0. \quad (38.16)$$

Анализ флуктуаций в трикритической точке может быть проделан с помощью метода ренорм-группы [31]; при этом ясно, что ввиду равенства нулю в этой точке коэффициента при четвертой степени по η необходимо учитывать член шестой степени по η и писать рекуррентное соотношение для коэффициента v . Во втором порядке по члену $v\eta^6$ в рекуррентное соотношение для v войдет, очевидно, величина

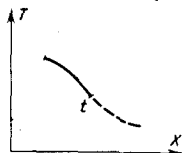
$$\text{diagram} = \int [q_1 q_2 (q_1 + q_2)]^2 dq_1^d dq_2^d, \quad (38.17)$$

где интегрирование ведется в интервале импульсов $b^{-1}q_0 < q_1, q_2 < q_0$. Для оценки этого интеграла следует перейти в сферическую систему координат для векторов q_1 и q_2 , а затем при интегрировании по модулям q_1 и q_2 ввести полярную систему ($q_1 = q \cos \theta, q_2 = q \sin \theta$). Тогда в $2d$ -мерном интеграле (38.17) выделится интеграл по переменной q , так что

$$\text{diagram} \sim \int q^{2d-7} dq, \quad (38.18)$$

где интегрирование ведется в интервале $b^{-1}q_0 < q < q_0$. Отсюда видно, что при $d = 3$ имеется логарифмическая расходимость на длинноволновом пределе (интеграл пропорционален $\ln b$), а при $d > 3$ интеграл сходится.

Р и с. 9.4. Фазовая диаграмма с трикритической точкой.



Таким образом, $d = 3$ является для трикритической точки критической размерностью, выше которой поправки в энергию от взаимодействия флуктуаций конечны, и критическое поведение в этой точке описывается классическими оценками теории Ландау.

Размерность реального пространства падает на верхнюю критическую размерность $d = 3$. В этом пограничном случае критические индексы не могут измениться за счет взаимодействия флуктуаций, но ко всем температурным степенным зависимостям появляются мультипликативные логарифмические добавки [31].

Точка Лифшица. Рассмотрим теперь критическое поведение системы, имеющей на фазовой диаграмме точку Лифшица. Эта точка лежит на линии фазовых переходов порядок—беспорядок и характеризуется тем, что однородная фаза сменяется модулированной фазой с волновым вектором модуляции, равным нулю (рис. 8.2). Гамильтониан системы, допускающей существование такой точки, может быть выбран в виде [32]

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} r \eta^2 + \frac{1}{2} \gamma (\nabla r)^2 + \frac{1}{2} \beta (\nabla_I^2 \eta)^2 + \frac{1}{2} \delta (\nabla_c \eta)^2 + u \eta^4 \right\}, \quad (38.19)$$

где $\eta = \{\eta_1, \dots, \eta_n\}$ — n -компонентный параметр порядка. Здесь предполагается, что все d -мерное пространство может быть разбито на два сектора: в одном из них, размерности m , характеризуемом индексом I , лежат волновые векторы модуляции, в другом, размерности $d - m$, характеризуемом индексом c , волновых векторов модуляции нет.

Гамильтониан (38.19) является обобщением термодинамического потенциала Михельсона (30.1), записанного для однокомпонентного параметра порядка и $d = 1$. (Как обычно во флуктуационной теории фазовых переходов, перед квадратичными членами в гамильтониане ставится коэффициент $\frac{1}{2}$).

В точке Лифшица

$$r(T_L, X_L) = 0, \quad \gamma(T_L, X_L) = 0, \quad (38.20)$$

поэтому следует учитывать член с квадратом второй производной по координатам сектора I и считать $\beta > 0$.

В импульсном пространстве гамильтониану (38.19) отвечает выражение

$$H = \frac{1}{2} \int d^d q v(q) \eta(q) \eta(-q) + \\ + u \int d^d q_1 \dots d^d q_4 \delta(q_1 + \dots + q_4) (\eta(q_1) \eta(q_2)) (\eta(q_3) \eta(q_4)), \quad (38.21)$$

в котором

$$v(q) = r + \gamma q_I^2 + \beta q_I^4 + \delta q_c^2. \quad (38.22)$$

Здесь q_I и q_c — модули вектора q , если он принадлежит сектору I и c соответственно, так что

$$q_I^2 = \sum_{\alpha} q_{\alpha}^2, \alpha = 1, \dots, m, q_c^2 = \sum_{\alpha} q_{\alpha}^2 \quad (\alpha = m + 1, \dots, d). \quad (38.23)$$

С помощью описанной в § 35 техники запишем уравнения ренорм-группы для гамильтониана (38.21) вблизи точки Лифшица ($\gamma = 0$). При этом следует учесть, что скейлинговые параметры, меняющие масштаб в шкале импульсов (см. первое из соотношений (35.16)), должны быть независимыми для импульсов из сектора c и I ; назовем их b и s соответственно. Вместо рекуррентных соотношений (35.43), (35.44) для n -компонентной векторной модели, теперь будем иметь [32–34]

$$v'(q) = z^2 a^{-m} b^{-(d-m)} \{ r + \delta q_c^2 / b^2 + \gamma q_I^2 / a^2 + \beta q_I^4 / a^4 + 4(n+2)uA(r) \}, \quad (38.24)$$

$$u' = z^4 a^{-3m} b^{-3(d-m)} \{ u - 4(n+8)u^2 B(r, r) \}. \quad (38.25)$$

Распорядимся параметрами a и b таким образом, чтобы члены с q_c^2 и q_I^4 оставались инвариантными. Это приводит к уравнениям

$$z^2 a^{-m} b^{-(d-m)} b^{-2} = 1, \quad z^2 a^{-m} b^{-(d-m)} a^{-4} = 1, \quad (38.26)$$

из которых находим

$$b = a^2, \quad z = b^{d/2+1-m/4} \quad (38.27)$$

Из уравнений (38.24) и (38.25) следуют уравнения, дающие перенормировку r и u :

$$r' = b^2 \{ r + 4(n+2)uA(r) \}, \quad (38.28)$$

$$u' = b^\epsilon \{ u - 4(n+8)u^2 B(r, r) \}. \quad (38.29)$$

Здесь введены обозначения интегралов

$$A(r) = \int d^d q v^{-1}(q), \quad B(r, r) = \int d^d q v^{-2}(q), \quad (38.30)$$

в которых интегрирование ведется по импульсам: $b^{-1}q_0 < q_c < q_0$ и $a^{-1}q_0 < q_I < q_0$, а также обозначено

$$\epsilon = 4 + m/2 - d. \quad (38.31)$$

При $\epsilon < 0$ последовательное применение рекуррентного соотношения (38.29) приводит к тому, что в неподвижной точке $u^* = 0$. Таким образом, при размерности пространства $d \geq 4 + m/2$ неподвижная точка является гауссовой, и критическое поведение системы будет классическим, т.е. совпадать с предсказаниями теории среднего поля. Критическая размерность пространства для системы в точке Лифшица оказывается $4 + m/2$ вместо 4 в обычной ситуации. При d , меньшем критического значения, $\epsilon > 0$, и неподвижная точка уравнений (38.28) и (38.29) может быть выделена в первом порядке по параметру ϵ , который будем полагать малым.

Интегралы (38.30) могут быть оценены при малых значениях r , т.е. вблизи критической точки. Имеем при малых ϵ

$$A(r) = A(0) - rB(0, 0), \quad (38.32)$$

$$B(0, 0) \approx K_{dm} \int_{b^{-1}q_0}^{q_0} q^{-\epsilon-1} dq \approx K_{dm} \ln b, \quad (38.33)$$

где $K_{dm} \approx K_m K_{d-m/2} / 2K_{m/2}$. Величины K_n даются формулой (35.34). Легко видеть, что при $m = 0$ $K_{dm} = K_4$, и мы получаем известный результат (35.37) теории в пространстве $4 - \epsilon$.

Рекуррентные уравнения (38.28) и (38.29) определяют устойчивую неподвижную точку:

$$r^* = -\epsilon q_0^2 (n+2)/2(n+8), \quad u^* = \epsilon/4 K_{dm} (n+8), \quad (38.34)$$

совпадающую по форме с гайзенберговской неподвижной точкой (35.46) для $d = 4 - \epsilon$. Вблизи неподвижной точки уравнение (38.28) можно представить в стандартной форме

$$r' - r^* = b^{\lambda_r} (r - r^*) \quad (38.35)$$

либо, если учесть соотношение $b = a^2$, в форме

$$r' - r^* = a^{2\lambda_r} (r - r^*), \quad (38.36)$$

$$\lambda_r = b^2 \{ 1 - \epsilon[(n+2)/(n+8)] \ln b \}. \quad (38.37)$$

Из уравнений (38.35) и (38.36) следуют выражения для критических индексов корреляционной длины ξ_c и ξ_I

$$\nu_c = 1/\lambda_r = \frac{1}{2} + \epsilon(n+2)/4(n+8) \dots, \quad (38.38)$$

$$\nu_I = \frac{1}{2}\lambda_r = \frac{1}{4} + \epsilon(n+2)/8(n+8) + \dots \quad (38.39)$$

Величина ξ_c характеризует корреляции флуктуаций в секторе c d -мерного пространства, а ξ_I — в секторе I . Таким образом, критические индексы ν для корреляций в направлениях, где возникает модулированная фаза, и в других направлениях отличаются вдвое.

Наличие двух корреляционных длин является отличительной чертой критического поведения в точке Лифшица. Обычная корреляционная длина характеризуется критическим индексом ν_c , по форме совпадающим с ν для n -компонентной векторной модели (ср. формулы (38.38) и (35.51)). Разница этих выражений заключается в различном определении параметра ϵ . Для точки Лифшица критическая размерность $4 + m/2$ и в случае модуляции в одном направлении $m=1$ равна 4,5. Для реального пространства параметр $\epsilon=1,5$ не является, к сожалению, малым, тем не менее экспериментальное изучение критического поведения в точке Лифшица представляет большой интерес для проверки изложенной теории. Экспериментальные данные по мультикритическим точкам содержатся в обзоре [35].

К ГЛАВЕ I

1. Ландау Л.Д. — ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 18; т. 7, с. 627.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. I. — М.: Наука, 1976.
3. Лифшиц Е.М. — ЖЭТФ, 1941, т. 11, с. 255; т. 11, с. 269.
4. Лифшиц Е.М. — ЖЭТФ, 1944, т. 14, с. 353.
5. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. — М.: Физматгиз, 1957.
6. Дзялошинский И.Е. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 992.
7. Дзялошинский И.Е. — ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1352.
8. Дзялошинский И.Е. — ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 1547.
9. Инденбом В.Л. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т. 24, с. 1180.
10. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 256.
11. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 2997.
12. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — УФН, 1974, т. 112, с. 561.
13. Dvorak V. — Ferroelectrics, 1974, v. 7, p. 1.
14. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — Письма в ЖЭТФ, 1970, т. II, с. 68.
15. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 1109.
16. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1978, v. 44, p. 683.
17. Инденбом В.Л. — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 115.
18. Желудев И.С., Шувалов Л.А. — Кристаллография, 1956, т. I, с. 681.
19. Желудев И.С. Симметрия и ее приложения. — М.: Атомиздат, 1976.
20. Birman J. — Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 1216.
21. Гуфан Ю.М. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 225.
22. Гуфан Ю.М. — ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 1537.
23. Гуфан Ю.М. Термодинамическая теория фазовых переходов. — Ростов : Изд-во Ростовск. ун-та, 1982.
24. Toledano J.C., Toledano P. — Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 1139.
25. Michel L. The symmetry and renormalization group fixed points of quartic Hamiltonian, 1982.
26. Гинзбург В.Л. — ФТТ, 1960, т. 2, с. 2031.
27. Леванюк А.П. — ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 810.
28. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. — М.: Атомиздат, 1981.
29. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. — Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
30. Miller S.C., Love W.F. Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-Representations of Magnetic Space Groups. — Colorado: Pruett Press Boulder, 1967.

К ГЛАВЕ 2

1. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. — Киев: 1961.
2. Кэртис Ч., Райнер И. Теория представлений конечных групп и ассоциативных алгебр. — М.: Наука, 1969.
3. Захаров В.К. — Кристаллография, 1978, т. 23, с. 918.
4. Гурин О.В., Ирхин В.Ю. — Физ. метал. и металловед., 1982, т. 54, с. 1051.
5. Izuytov Yu.A., Gurin O.V. — J. Mag. Magnet. Mat., 1983, v. 36, p. 226.

6. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. — М.: Гостехиздат, 1957.
7. Maradudin A.A., Vosko S.H. — Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 1.
8. Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. — М.: Мир, 1978.
9. Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. Структурная нейтронография. — М.: Атомиздат, 1981.
10. Гурин О.В., Найш В.Е., Сыромятников В.Н. — Физ. метал. и металловед., 1984, т. 57, с. 215.
11. Соменков В.А., Петрукин В.Ф., Шильштейн С.Ш., Чертков А.А. — Кристаллография, 1969, т. 14, с. 617.
12. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. — М.: Наука, 1977.
13. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Сыромятников В.Н. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 256.
14. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. — М.: Атомиздат, 1981.
15. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Петров С.Б., Сыромятников В.Н. — Физ. метал. и металловед., 1979, т. 47, с. 231.
16. Izumov Yu.A., Naish V.E. — J. Magn. Magnet. Mat., 1979, v. 12, p. 239.
17. Сыромятников В.Н. — В кн.: Симметричный анализ в нейтронографии магнитных структур. — Свердловск, УНЦ АН СССР, 1980.

Г Л А В Е 3

1. Miller S.C., Love W. Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups. — Pruett Press Boulder, Colorado, 1967.
2. Bradley C.J., Cracknell A.P. The Mathematical Theory of Symmetry in Solids. — Clarendon Press, Oxford, 1972.
3. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. — Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
4. Лифшиц Е.М. — ЖЭТФ, 1941, т. 11, с. 255.
5. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. — М.: Атомиздат, 1981.
6. Найш В.Е., Сыромятников В.Н. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 1085.
7. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1975.
8. Izumov Yu.A., Naish V.E., Syromiatnikov V.N. — J. Mag. Magnet. Mat., 1979, v. 12, p. 249.
9. Birman J.L. — Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 1216.
10. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Сыромятников В.Н. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 256.
11. Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Подгруппы пространственных групп. I. Подгруппы с сохранением ячейки. — Деп. ВИНТИ, № 2371-76, 1976.
12. Найш В.Е., Петров С.Б., Сыромятников В.Н. Подгруппы пространственных групп. II. Подгруппы с изменением ячейки. — Деп. ВИНТИ, № 486-77, 1977.
13. Желудев И.С., Шувалов Л.А. — Кристаллография, 1956, т. 1, с. 681.
14. Желудев И.С. Симметрия и ее приложения. — М.: Атомиздат, 1976.
15. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1969, v. 27, p. 387.
16. Aizu K. — Phys. Rev., 1970, v. 132, p. 754.
17. Ascher E. — Helv. Phys. Acta, 1966, v. 39, p. 466.
18. Janovec V. — Czech. J. of Phys. B, 1972, v. 22, p. 974.
19. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 1109.
20. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1978, v. 44, p. 683.
21. Abrahams S.C., Keve E.T. — Ferroelectrics, 1971, v. 2, p. 129.
22. Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Торгашев В.И. — Кристаллография, 1979, т. 24, с. 597.
23. Toledano P., Pascoli G. — Ferroelectrics, 1980, v. 25, p. 427.
24. Cahn R.M. — Advances in Phys., 1954, v. 3, p. 363.
25. Makita Y., Sawada A., Takagi Y. — J. Phys. Soc. Jap., 1976, v. 41, p. 167.
26. Sawada A., Makita Y., Takagi Y. — J. Phys. Soc. Jap., 1976, v. 41, p. 174.
27. Schlemper E.O., Hamilton W.C. — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4498.
28. Дмитриев В.П., Рабкин Л.М., Шувалов Л.А. — ФТТ, 1980, т. 22, с. 1114.

1. Спенсер Э. Теория инвариантов. — М.: Мир, 1974.
2. Smith G.F., Rivlin R.S. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1963, v. 12, p. 93.
3. Грин А., Адкинс Дж. Большие упругие деформации и нелинейная механика сплошной среды. — М.: Мир, 1965.
4. During W. — Ann. Phys., 1958, v. 7, p. 104.
5. Гуфан Ю.М. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 225.
6. Michel L., Morzytas J. — In: Lectures Notes in Physics, ed. Kramer P. and Rieckers A. Springer, Berlin, 1978, v. 79, p. 447.
7. Кинев В.Д., Найш В.Е., Сыромятников В.Н. — Физ. метал. и металловед., 1980, т. 49, с. 241.
8. Кэртис Э., Райнер И. Теория представлений конечных групп и ассоциативных алгебр. — М.: Наука, 1969.
9. Найш В.Е., Скрябин Ю.Н., Сыромятников В.Н. — Физ. метал. и металловед., 1981, т. 52, с. 1147.
10. Гуфан Ю.М. — ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 1537.
11. Гуфан Ю.М. Термодинамическая теория фазовых переходов. — Ростов: Изд-во Ростовск. ун-та, 1982.
12. Гуфан Ю.М., Сахненко В.П. — ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 1909.
13. Janovec V., Dvorák V., Petzelt J. — Czech. J. Phys. B, 1975, v. 25, p. 1362.
14. Горбунов Е.В., Гуфан Ю.М., Петренко Н.А., Чечин Г.М. — Кристаллография, 1981, т. 26, с. 8.
15. Michel L., Toledano J.C., Toledano P. — In: Symmetries and Broken Symmetries in Condensed Matter Physics. IDSET. — Paris, 1981.
16. Toledano J.C., Toledano P. — Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 1139.
17. Гуфан Ю.М., Чечин Г.М. — Кристаллография, 1980, т. 25, с. 453.
18. Du Val P. Homographies, Quaternions, Rotations. — University press, Oxford, 1964.
19. Сиротин Ю.И. — Кристаллография, 1967, т. 12, с. 208.

1. Гуфан Ю.М., Сахненко В.П. — ФТТ, 1972, т. 14, с. 1915.
2. Гуфан Ю.М., Сахненко В.П. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1428.
3. Гуфан Ю.М. Термодинамическая теория фазовых переходов. — Ростов: Изд-во Ростовск. ун-та, 1982.
4. Мина А.П., Проскураков Н.В. Высшая алгебра. — М.: Физматгиз, 1962.
5. Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Попов В.П., Чечин Г.М. — ФТТ, 1979, т. 21, с. 554.
6. Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Попов В.П., Чечин Г.М. — Физ. метал. и металловед., 1979, т. 27, с. 787.
7. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. — Изв. АН СССР, Сер. физ., 1979, т. 43, с. 1567.
8. Aizu K. — Phys. Rev. B, 1981, v. 23, p. 1292.
9. Yutkevich V.E., Rolov B.N., Medovoy A.I. — Czech. J. Phys. B, 1981, v. 31, p. 77.
10. Гуфан Ю.М., Сахненко В.П. — ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 1909.
11. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . — Новосибирск: Наука, 1981.
12. Лифшиц Е.М. — ЖЭТФ, 1944, т. 14, с. 353.
13. Люксютов И.Ф., Покровский В.Л., Хмельницкий Д.Е. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1817.
14. Гражданкина Н.П. — УФН, 1968, т. 96, с. 291.
15. Найш В.Е., Скрябин Ю.Н., Сыромятников В.Н. — Физ. метал. и металловед., 1981, т. 52, с. 1147.
16. Инденбом В.Л. — Кристаллография, 1959, т. 4, с. 619.
17. Изюмов Ю.А., Кассан-Оглы Ф.А., Найш В.Е. — Физ. метал. и металловед., 1981, т. 51, с. 500.
18. Convent X., Plakida N.M. — Acta Phys. Pol., 1983, v. 63, p. 779.
19. Hidaka M. — J. Phys. Soc. Jap., 1975, v. 39, p. 180.
20. Плакида Н.М., Подольска-Стрыхарска А., Сикора В. — Кристаллография, 1983, т. 85, с. 2189.

1. Cowley R.A. — Adv. in Phys., 1980, v. 29, p. 1.
2. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1975.
3. Инденбом В.Л. — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 115.
4. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — УФН, 1974, т. 112, с. 561.
5. Janovec V., Dvorák V., Petzelt J. — Czech. J. Phys., 1975, v. 25, p. 1362.
6. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. — М.: Мир, 1981.
7. Hirotsu S., Suruki T., Sawada S. — J. Phys. Soc. Jap., 1977, v. 43, p. 575.
8. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1977, v. 43, p. 548.
9. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1973, v. 34, p. 121.
10. Newnham R.E., Cross L.E. — Mater. Res. Bull., 1974, v. 9, p. 927; v. 9, p. 1021.
11. Toledano P., Toledano J.C. — Phys. Rev. B, 1976, v. 14, p. 3097.
12. Toledano J.C., Toledano P. — Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 1139.
13. Toledano P., Toledano J.C. — Phys. Rev. B, 1977, v. 16, p. 386.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976.
15. Блиш Р., Жэки Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — М.: Мир, 1975.
16. Toledano P., Toledano J.C. — Phys. Rev. B, 1982, v. 25, p. 1946.
17. Найш В.Е., Петров С.Б., Сыромятников В.Н. Таблицы подгрупп пространственных групп. II. Подгруппы с изменением ячейки. — Деп. ВИНТИ, № 486-77, 1977.
18. Chatterjee A., Singh A.K., Jayaraman A. — Phys. Rev. B, 1972, v. 6, p. 2285.
19. Jayaraman A., Singh A.K., Chatterjee A., Ushe Devi S. — Phys. Rev. B, 1974, v. 9, p. 2513.
20. Hidaka M., Wood I.G., Wanklyn B.M.R., Garrard B.J. — J. Phys. C, 1979, v. 12, p. 1799.
21. Hidaka M., Wood I.G., Wondre F.R. — J. Phys. C, 1979, v. 12, p. 4179.

К ГЛАВЕ 7

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. — М.: Мир, 1981.
2. Блиш Р., Жэки Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — М.: Мир, 1975.
3. Western A.B., Baker A.G., Bucon C.R., Schmidt V.H. — Phys. Rev. B, 1978, v. 17, p. 4461.
4. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. — М.: Наука, 1977.
5. Pietrass B. — Phys. Stat. Sol. (b), 1975, v. 68, p. 553.
6. Srabo N. — J. Phys. C, 1975, v. 8, p. 1397.
7. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — ФТТ, 1974, т. 16, с. 2257.
8. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1973, v. 35, p. 691.
9. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1977, v. 43, p. 548.
10. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1980, v. 48, p. 762.
11. Aizu K. — J. Phys. Soc. Jap., 1981, v. 50, p. 1091.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. I. — М.: Наука, 1976.
13. Toledano P., Toledano J.C. — Phys. Rev. B, 1982, v. 25, p. 1996.
14. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — УФН, 1974, т. 112, с. 561.
15. Kobayashi J., Enomoto Y., Sato Y. — Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 50, p. 335.
16. Aizu K. — Phys. Rev. B, 1981, v. 23, p. 1292.
17. Makita Y., Sawada A., Takagi Y. — J. Phys. Soc. Jap., 1976, v. 41, p. 167.
18. Sawada Y., Makita Y., Takagi Y. — J. Phys. Soc. Jap., 1976, v. 41, p. 174.
19. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1975.
20. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — Л.: Наука, 1971.

К ГЛАВЕ 8

1. Michelson A. — Phys. Rev. B, 1977, v. 16, p. 577.
2. Michelson A. — Phys. Rev. B, 1977, v. 16, p. 585; v. 16, p. 5121.
3. Hornreich R.M., Luban M., Shtrikman S. — Phys. Lett. A., 1975, v. 55, p. 269.
4. Асламян Т.А., Леванюк А.П. — ФТТ, 1978, т. 20, с. 804.
5. Корженевский А.А. — ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 1071.

6. Головкин В.А. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 1643.
7. *Shapira Y.* — J. Appl. Phys., 1982, v. 53, p. 1914.
8. Леванюк А.П., Санников Д.Г. — ФТТ, 1976, т. 18, с. 423.
9. Санников Д.Г. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 3140.
10. Дзялошинский И.Е. — ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1352.
11. Дзялошинский И.Е. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 992.
12. Справочник по специальным функциям/Под ред. М.Абрамовича и И.Стигана. — М.: Наука, 1979.
13. *Bak P., von Boehm J.* — Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 5297.
14. *McMillan W.L.* — Phys. Rev. B, 1976, v. 14, p. 1496.
15. *McMillan W.L.* — Phys. Rev. B, 1977, v. 16, p. 4655.
16. *Natterman T.* — J. Physique, 1980, v. 41, p. 1251.
17. *Aubry S.* — In: Solitons and Condensed Matter Physics /Ed. Bishop A.R., Schneider T. — N.Y.: Springer, 1978, p. 264.
18. *Marion G., Almairae R., Lefebvre J., Ribe M.* — J. Phys. C, 1981, v. 14, p. 3177.
19. *de Pater C.J., Axe J.D., Currat R.* — Phys. Rev. B, 1979, v. 19, p. 4684.
20. *Axe J.D., Iizumi M., Shirane G.* — Phys. Rev. B, 1980, v. 22, p. 3408.
21. *Petzelt J.* in: Phase Transitions, 1981, v. 2, p. 155, Gordon and Breach Science Publ. Ltd.
22. *Bak P.* — Rep. Prog. Phys., 1982, v. 45, p. 587.
23. *Bak P., Fukuyama H.* — Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 3287.
24. Булаевский Л.Н., Хомский Д.И. — ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1863.
25. Покровский В.Л., Таланов А.А. — ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1151.
26. *Turkevich L.A., Doniach S.* — Ann. Phys., 1982, v. 139, p. 343.
27. *Aubry S.* — In: Physics of Defects. Les Houches 1980. Session XXXV/Ed. R.Balian, M.Keleman, J.-P. Poirier. — Amsterdam: North-Holland, 1981.
28. *Frenkel J., Kontorowa T.* — Phys. Z. der Sowjetunion, 1938, v. 13, p. 1.
29. *Frank F.C., Van der Merwe J.H.* — Proc. Roy. Soc., 1949, v. A198, p. 216.
30. *Bak P.* — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 791.
31. *Bak P., Pokrovsky V.L.* — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, p. 958.
32. *Pokrovsky V.L.* — J. Physique, 1981, v. 42, p. 761.
33. Дзялошинский И.Е., Кричевер И.М. — ЖЭТФ, 1982, т. 83, с. 1576.
34. Бразовский С.А., Дзялошинский И.Е., Кричевер И.М. — ЖЭТФ, 1982, т. 83, с. 389.
35. Заславский Г.М. Статистическая необратимость в нелинейных системах. — М.: Наука, 1970.
36. *Villain J., Gordon M.* — J. Phys. C., 1980, v. 13, p. 3117.
37. *Iizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K.* — Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 4392.
38. Головкин В.А., Леванюк А.П. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 3170.
39. *Toledano J.C., Toledano P.* — Ferroelectrics, 1980, v. 26, p. 715.
40. Инденбом В.Л. — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 115.
41. *Herpin A., Meriel P.* — J. Phys. Rad., 1961, v. 22, p. 337.
42. Изюмов Ю.А., Лаптев В.М. — Физ. метал. и металловед., 1983, т. 56, с. 877.
43. Витебский И.М. — ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 357.
44. Головкин В.А., Леванюк А.П. — ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 2296.
45. Головкин В.А., Санников Д.Г. — ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 959.
46. Головкин В.А. — ФТТ, 1980, т. 22, с. 2960.
47. *Janner A., Janssen T.* — Acta Cryst. A, 1980, v. 36, p. 399, p. 408.
48. Изюмов Ю.А., Лаптев В.М. — ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 2189.

К ГЛАВЕ 9

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982.
2. *Kadanoff L.P.* — Physics, 1966, v. 2, p. 263.
3. Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. — ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 2087.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976, ч. I.
5. *Wilson K.* — Phys. Rev. B, 1971, v. 4, pp. 3174, 3184.
6. *Wilson K., Kogut J.* — Phys. Rep., 1974, v. 12C, p. 75.
7. Ма Ш. Современная теория критических явлений. — М.: Мир, 1980.
8. Паташинский А.З., Покровский В.Л. — УФН, 1977, т. 121, с. 55.

9. Fisher M.E., Pfeuty P. — Phys. Rev. B, 1972, v. 6, p. 1889.
10. Fisher M. — Rev. of Modern Physics, 1974, v. 46, p. 597.
11. Aharony A. — Phys. Rev. B, 1973, v. 8, p. 4270.
12. Brezin E., Le Guillou J.C., Zinn-Justin J. — Phys. Rev. B, 1974, v. 10, p. 892.
13. Mukamel D., Krinsky S. — Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 5065.
14. Mukamel D., Krinsky S. — Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 5078.
15. Bak P., Mukamel D. — Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 5086.
16. Mukamel D.* — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 481.
17. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. — М.: Атомиздат, 1981.
18. Mukamel D., Krinsky S. — J. Phys. C, 1975, v. 8, p. L496.
19. Дзялошинский И.Е. — ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1930.
20. Бразовский С.А., Дзялошинский И.Е., Кухаренко Б.Г. — ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 2257.
21. Bak P., Krinsky S., Mukamel D. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 52.
22. Люксюттов И.Ф., Покровский В.Л. — Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 25, с. 22.
23. Domany E., Mukamel D., Fisher M.E. — Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 5432.
24. Jacobson H.H., Amit D.J. — Ann. Phys., 1981, v. 133, p. 57.
25. Barak Zvi, Walker M.B. — Phys. Rev. B, 1982, v. 25, p. 1969.
26. Люксюттов И.Ф., Покровский В.Л., Хмельницкий Д.Е. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1817.
27. Kosterlitz J.M., Nelson D.R., Fisher M.E. — Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 412.
28. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Скрыбин Ю.Н., Сыромятников В.Н. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 1101.
29. Griffiths R.B. — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 715.
30. Griffiths R.B. — Phys. Rev. B, 1973, v. 7, p. 545.
31. Wegner F.J., Riedel E.K. — Phys. Rev. B, 1973, v. 7, p. 248.
32. Hornreich R.M., Luban M., Shtrikman S. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1678.
33. Sak J., Grest G.S. — Phys. Rev. B, 1978, v. 17, p. 3602.
34. Grest G.S., Sak J. — Phys. Rev. B, 1978, v. 17, p. 3667.
35. Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Запрудский В.М. — УФН, 1981, т. 133, с. 103.
36. Hastings J.M., Corliss L.M., Kunnmann W., Mukamel D. — Phys. Rev. B, 1981, v. 24, p. 1388.
37. Hastings J.M., Corliss L.M., Kunnmann W., Thomas R., Begum R.J., Bak P. — Phys. Rev. B, 1980, v. 22, p. 1327.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

G — пространственная группа кристалла	d_p^k — перестановочное представление группы G
G_k — группа волнового вектора	d_m^k — механическое представление группы G
$g = \{h t_h\}$ — элемент пространственной группы; h — его поворотная часть, t_h — сопровождающая трансляция	d_M^k — магнитное представление группы G
t_n — произвольная целая трансляция кристалла	τ — неприводимое представление группы G_k по таблицам Ковалева
b — произвольный вектор обратной решетки	ψ_λ^{kv} — базисная функция неприводимого представления
b_1, b_2, b_3 — основные векторы обратной решетки	c_λ^{kv} — коэффициенты смешивания базисных функций представления
k — волновой вектор	η_λ или ξ_λ — компонента параметра порядка
$\{k\}$ — звезда волнового вектора	n — число компонент параметра порядка
k_L — луч звезды	φ — фаза комплексного параметра порядка
l_k — число лучей звезды	Φ — термодинамический потенциал
g_L — элемент-представитель разложения группы G по подгруппе G_k	r — коэффициент при квадратичном члене в разложении
d^{kv} — неприводимое представление группы волнового вектора (малое представление)	u_p — коэффициенты при четверных членах в разложении
l_v — размерность малого представления	δ — коэффициент связи сопутствующего и основного параметров порядка
D^{kv} — неприводимое представление пространственной группы	