

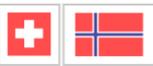


Владимир ДМИТРИЕВ

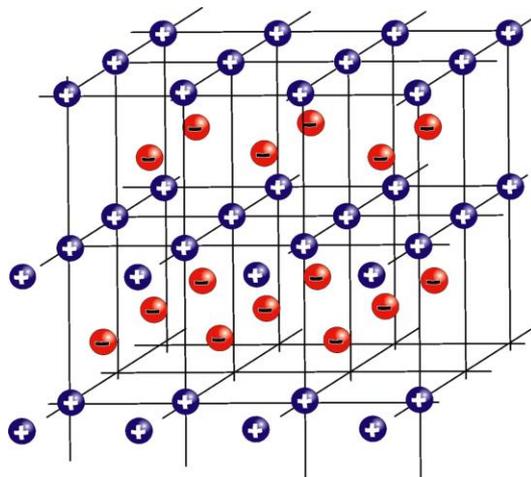


# Феноменологическая теория фазовых переходов (Часть 1)

# 1. Основные понятия феноменологической теории фазовых переходов



# Гипотетический фазовый переход в тетрагональном кристалле



$P4/mmm$

No. 123

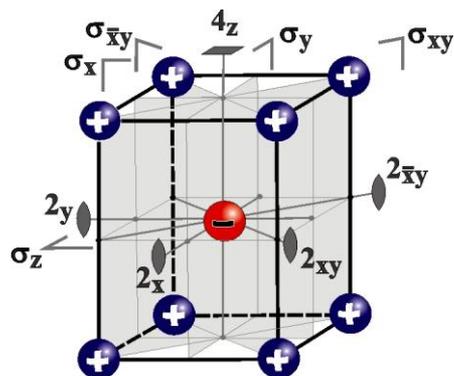
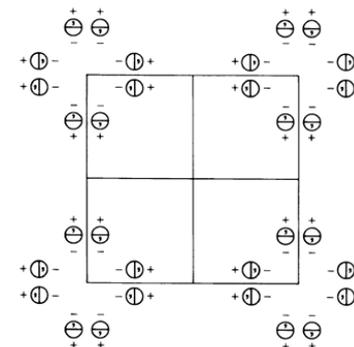
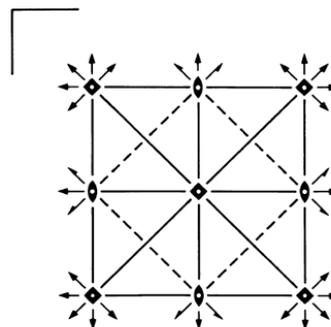
$D_{4h}^1$

$P 4/m 2/m 2/m$

$4/mmm$

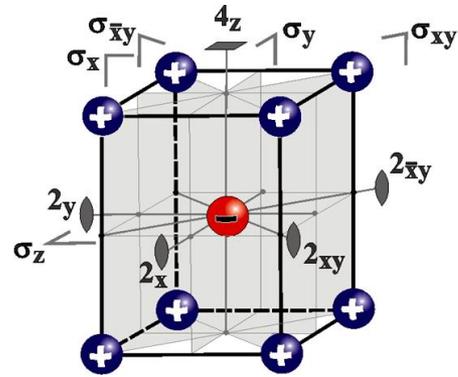
Tetragonal

Patterson symmetry  $P4/mmm$

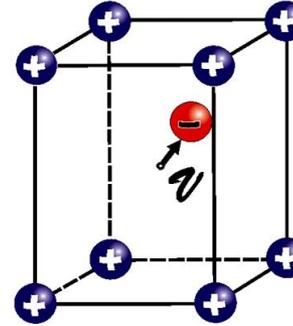


1	$d$	$4/mmm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
1	$c$	$4/mmm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
1	$b$	$4/mmm$	$0, 0, \frac{1}{2}$
1	$a$	$4/mmm$	$0, 0, 0$

International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 123, pp. 430–431.



$T > T_c$



$T < T_c$

$$\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$$

$$F(T, P, \mathbf{v})$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \vec{v}} \right|_{T, P} = 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{v}_{eq}$$

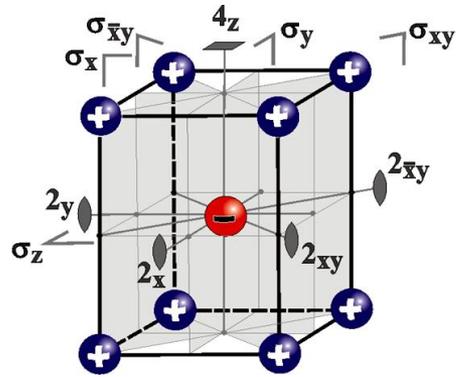
$$F_{eq}(T, P) = F(T, P, \mathbf{v}_{eq})$$

Предположения теории непрерывных переходов:

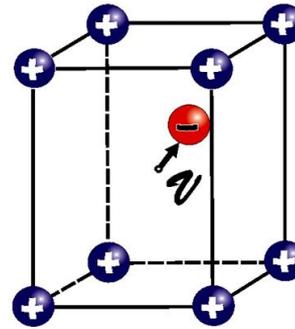
- Изменения  $\mathbf{v}$  непрерывны в точке перехода  $T_c$
- Свободная энергия  $F$  непрерывна и дифференцируема во всем интервале изменений  $T$  и  $P$

Возможно разложение  $F$  вблизи  $(T_c, P_c, \mathbf{v}_0)$

$\mathbf{v}=0$	$T_c$	$\mathbf{v}_0 \neq 0$
$G_0$		$G_d$



$T > T_C$



$T < T_C$

$$\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$$

Два неприводимых подпространства:

$$\phi_{01}(z) = v_z$$

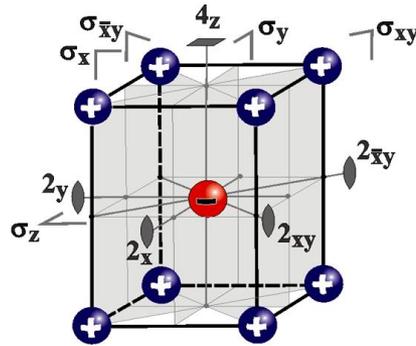
$$\phi_{02}(x, y) = (v_x, v_y)$$

$G_0$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$
$v_x$	$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$-v_x$	$v_x$
$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_x$	$v_y$	$-v_y$

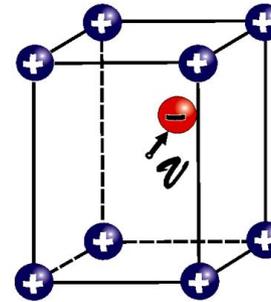
$G_0$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{x}y}$	$I$	$S_4^3$	$\sigma_z$
$v_z$	$v_z$	$v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$
$v_x$	$v_y$	$-v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_x$
$v_y$	$-v_x$	$v_x$	$-v_y$	$v_x$	$v_y$

$G_0$	$S_4$	$U_x$	$U_y$	$U_{xy}$	$U_{\bar{x}y}$
$v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$
$v_x$	$v_y$	$v_x$	$-v_x$	$v_y$	$-v_y$
$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_y$	$v_x$	$-v_x$

### Параметр порядка и его симметрия



$T > T_c$



$T < T_c$

$\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$

Два неприводимых подпространства:

$\varphi_{01}(z) = v_z$

$\varphi_{02}(x, y) = (v_x, v_y)$

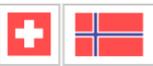
$\mathbf{M}(\mathbf{v}) = A_{2u}(z) + E_u(x, y)$

$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
1	1	1	1	1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

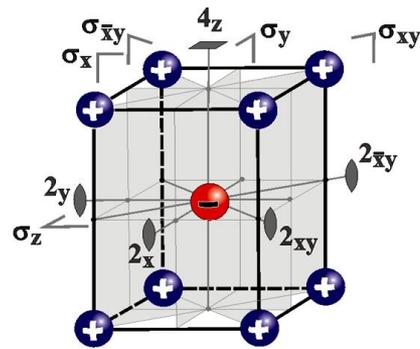
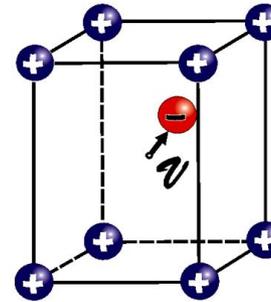
$A_{2u}$   
 $E_u$

$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{xy}}$	$I$	$S_4^3$	$\sigma_z$
1	1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

$S_4$	$U_x$	$U_y$	$U_{xy}$	$U_{\bar{xy}}$
-1	-1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$



## Параметр порядка


 $T > T_c$ 

 $T < T_c$ 

$$\varphi_{01}(z) = v_z$$

$$\varphi_{02}(x, y) = (v_x, v_y)$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_d(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, i} \eta_{\vec{k}, i} \varphi_{\vec{k}, i}(\vec{r})$$

Каждый из наборов  $\{\eta_{ki}\}$  и  $\{\phi_{ki}(\mathbf{r})\}$  образует базис соответствующего НП и, следовательно, любой из них может использоваться в качестве вариационного параметра для свободной энергии. В теории Ландау принято оперировать скалярными  $\{\eta_{ki}\}$ .

## Вариационная свободная энергия. Потенциал Ландау

Свободная энергия:

$$F = \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \int \exp \left\{ -\frac{1}{T} E(q) \right\} d\Gamma$$

Степени свободы:

«Равновесные»

«Критические», ответственные  
за понижение симметрии

$$F = -k_B T \ln \int \exp \left\{ -\frac{1}{T} [E_0(q) + E_1(q, \eta)] \right\} d\Gamma = F_0(P, T, \dots) + F_L(P, T, \eta)$$

Потенциал Ландау  $F_L(T, P, \eta)$

$$F_L^{eq}(P, T) = F(P, T, \eta_0) \quad \frac{\partial F_L(\eta)}{\partial \eta} = 0$$

Потенциал Ландау является непроинтегрированной по нескольким переменным частью термодинамического потенциала системы

# Однокомпонентный ПП

## Неравновесная энергия

$$F_L(P, T, \eta) = a_1(P, T)\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6$$

$$a_i(P, T) = \alpha_i(P - P_C) + \beta_i(T - T_C)$$

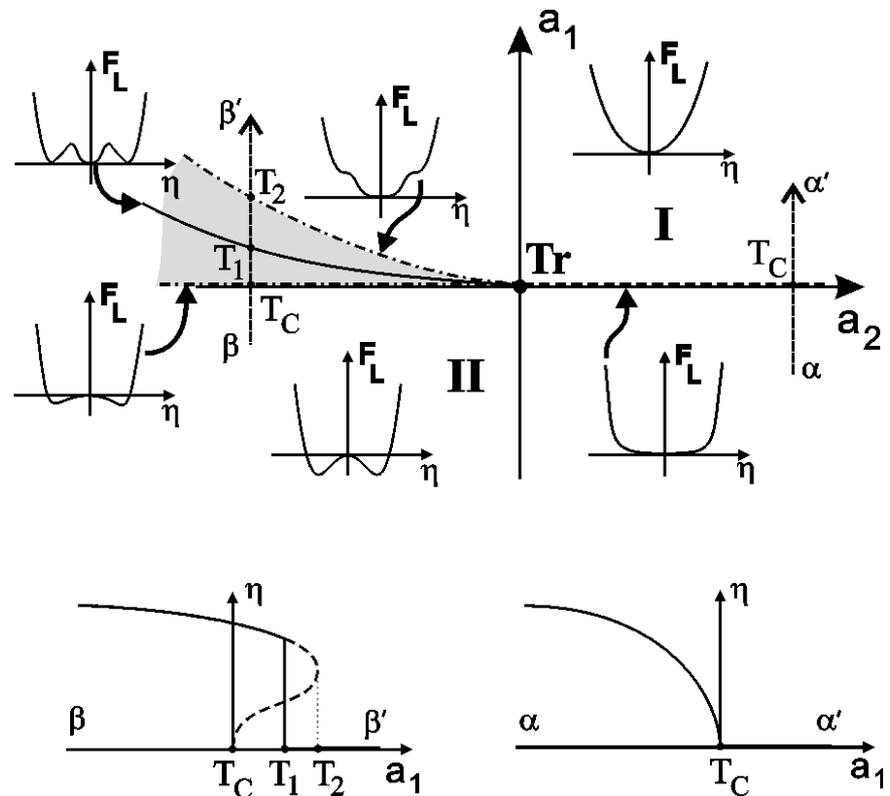
$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2\eta \left( a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 \right) = 0$$

**I.**  $\eta_I = 0$

**II.**  $\eta_{II}^2 = \frac{-a_2 \pm \sqrt{a_2^2 - 3a_1a_3}}{3a_3}$

$$\frac{\partial^2 F(P, T, \eta)}{\partial \eta^2} \geq 0$$

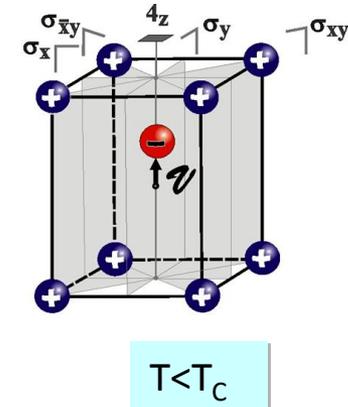
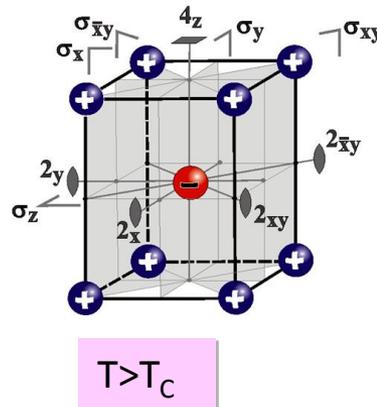
$$F_I = F_{II}$$





# Однокомпонентный ПП

## Симметрия искаженной структуры



$\varphi_{01}(z) = v_z$

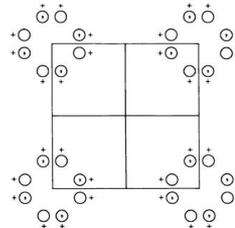
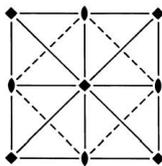
$P4mm$   
No. 99

$C_{4v}^1$   
 $P4mm$

$4mm$

Tetragonal

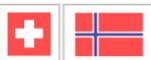
Patterson symmetry  $P4/mmm$



$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
1	1	1	1	1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{xy}}$	$I$	$S_4^3$	$\sigma_z$
1	1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

$S_4$	$U_x$	$U_y$	$U_{xy}$	$U_{\bar{xy}}$
-1	-1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$

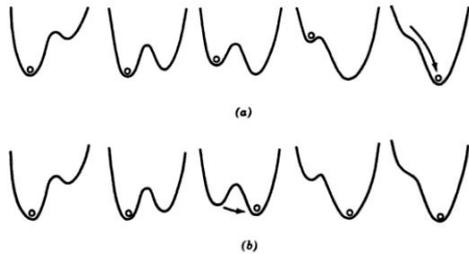


# Однокомпонентный ПП

## Фазовая диаграмма

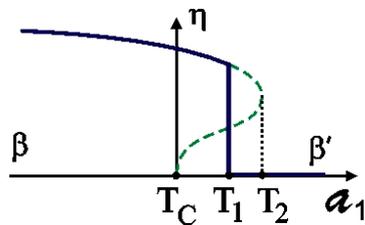
**Принцип наибольшего промедления:**

Система остается (мета)стабильной до исчезновения соответствующего минимума свободной энергии



(a) Delay Convention. (b) Maxwell Convention.

**Принцип Максвелла:** Система находится в состоянии, соответствующем глобальному минимуму свободной энергии.

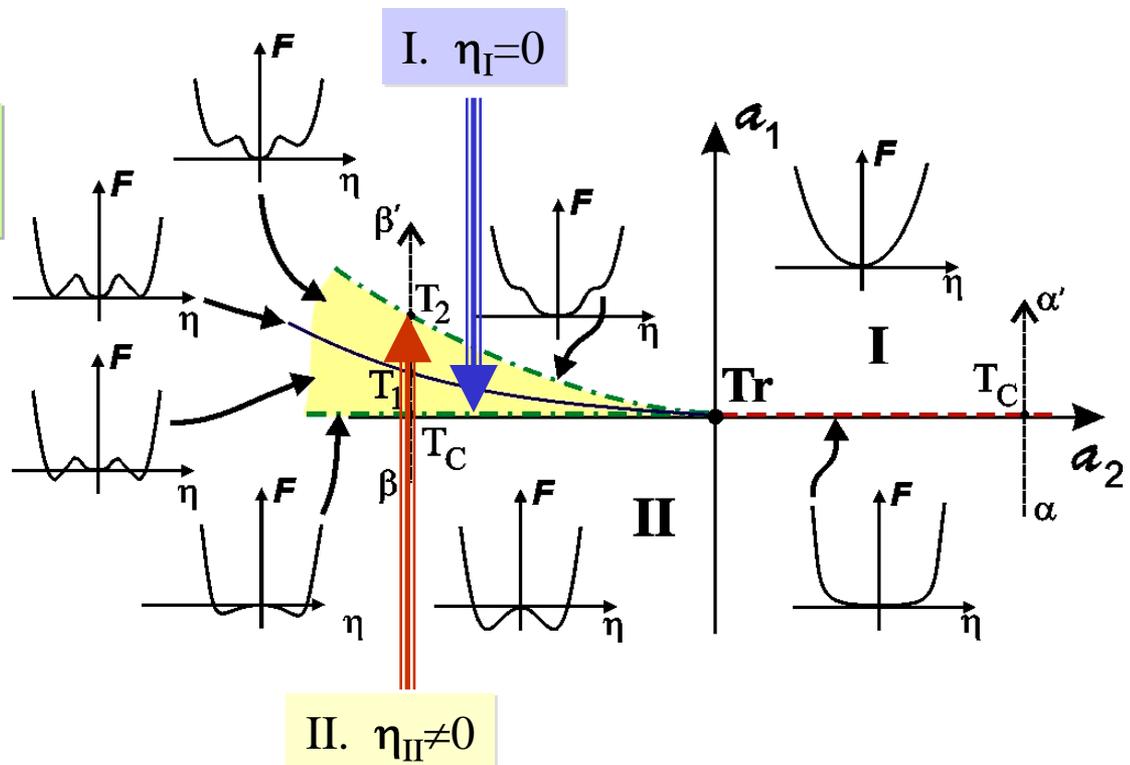


$$\frac{\partial^2 F(P, T, \eta)}{\partial \eta^2} = 0$$

Граница стабильности

$$F_I = F_{II}$$

Равенство энергий – линия перехода



# Однокомпонентный ПП

## Вариации свойств при переходе

$$\frac{\partial^2 F(P, T, \eta)}{\partial \eta^2} = 0 \quad F_I = F_{II}$$

$$\Delta T = T_2 - T_C = \frac{a_2^2}{3a_1 a_3}$$

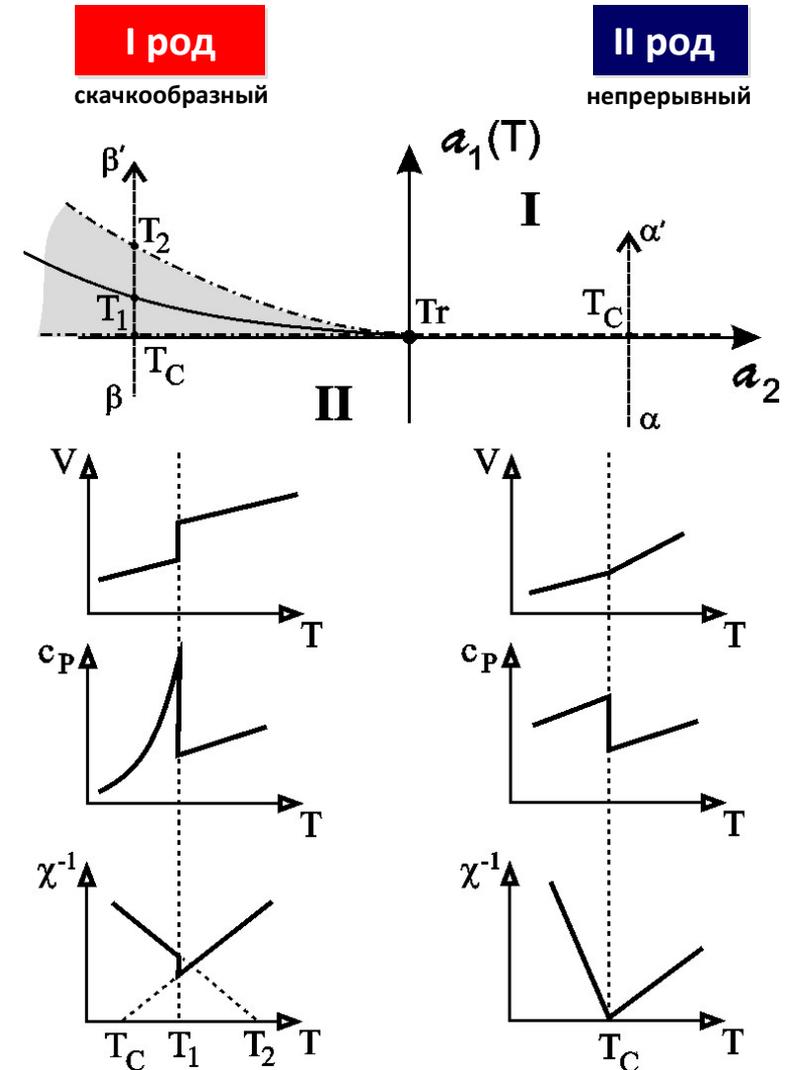
Скрытая  
теплота

$$L = T_1 \Delta S(T_1), \quad \Delta S = S_I - S_{II}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F_L}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial F_L^{eq}}{\partial T}\right)_P = S_0 + S_L$$

$$a_1(P, T) = a_{10}(T - T_C)$$

$$\Delta S = S_L = \frac{\partial F_0}{\partial T} = -\frac{\partial F_L}{\partial a_1} \cdot \frac{\partial a_1}{\partial T} = -\eta^2 \cdot \frac{\partial a_1}{\partial T} = -a_{10} \eta^2$$



# Однокомпонентный ПП

## Вариации свойств при переходе

$$\frac{\partial^2 F(P, T, \eta)}{\partial \eta^2} = 0 \quad F_I = F_{II}$$

$$\Delta T = T_2 - T_C = \frac{a_2^2}{3a_1 a_3}$$

Скрытая  
теплота

$$L = T_1 \cdot \Delta S(T_1) = \frac{a_1 a_2}{6a_3} T_1$$

Удельная  
теплоемкость

$$c_P = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad \Delta c_P = a_1^2 \sqrt{a_2^2 - 3a_1 a_3}$$

Восприимчивость  
по ПП

$$\chi_I^{-1} = 2a_1$$

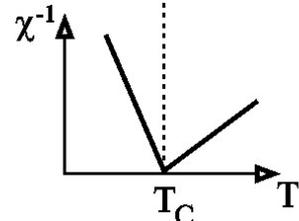
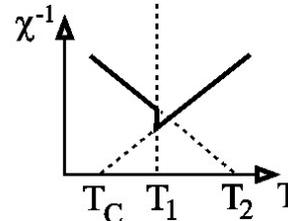
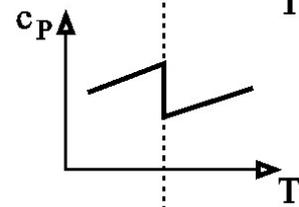
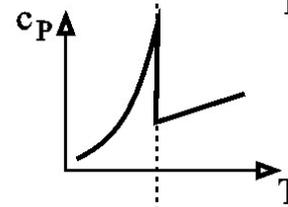
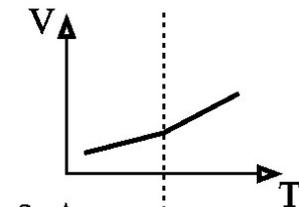
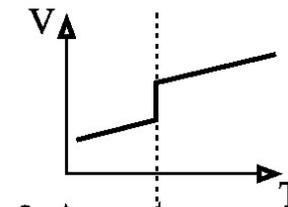
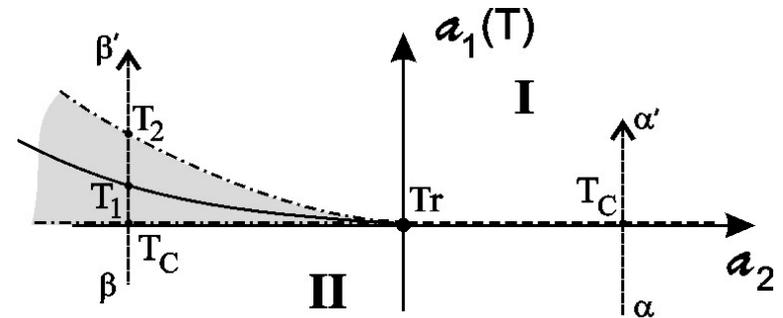
$$\chi_{II}^{-1} = -8 \left( a_1 + a_2 \eta^2 \right), \quad \Delta \chi_{I-II}^{-1} = \frac{5a_2^2}{2a_3}$$

**I род**

скачкообразный

**II род**

непрерывный



## 2. Общие принципы феноменологического описания фазовых переходов



- Выделение набора вариационных степеней свободы системы – определение **параметра порядка**
- Построение вариационной (неравновесной) свободной энергии системы – **потенциала Ландау**
- Минимизация свободной энергии (потенциала Ландау) и нахождение равновесных состояний системы – построение **фазовой диаграммы**

## ● Параметр порядка

Средняя плотность вероятности  
распределения заряда

$\rho_0(\mathbf{r})$

$\rho_d(\mathbf{r})$

Пространственная симметрия  
системы

$G_0$

$G_d$

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_d(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, i} \eta_{\vec{k}, i} \varphi_{\vec{k}, i}(\vec{r})$$

$$\varphi_{\vec{k}, j}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot U_{\vec{k}, j}(\vec{r})$$

$G_0$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$
$v_x$	$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$-v_x$	$v_x$
$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_x$	$v_y$	$-v_y$
$G_0$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{x}\bar{y}}$	$I$	$S_4^3$	$\sigma_z$
$v_z$	$v_z$	$v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$
$v_x$	$v_y$	$-v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_x$
$v_y$	$-v_x$	$v_x$	$-v_y$	$v_x$	$v_y$
$G_0$	$S_4$	$U_x$	$U_y$	$U_{xy}$	$U_{\bar{x}\bar{y}}$
$v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$
$v_x$	$v_y$	$v_x$	$-v_x$	$v_y$	$-v_y$
$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_y$	$v_x$	$-v_x$

## ● Параметр порядка

Средняя плотность вероятности  
распределения заряда

$\rho_0(\mathbf{r})$

$\rho_d(\mathbf{r})$

Пространственная симметрия  
системы

$G_0$

$G_d$

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_d(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, i} \eta_{\vec{k}, i} \varphi_{\vec{k}, i}(\vec{r})$$

$$\varphi_{\vec{k}, j}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot U_{\vec{k}, j}(\vec{r})$$

$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
1	1	1	1	1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{xy}}$	$I$	$S_4^3$	$\sigma_z$
1	1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
$S_4$	$U_x$	$U_y$	$U_{xy}$	$U_{\bar{xy}}$
-1	-1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$

$A_{2u}$

$E_u$



● Неравновесная энергия.  
Потенциал Ландау

$$F = -k_B T \ln \int \exp \left\{ -\frac{1}{T} [E_0(q) + E_1(q, \eta)] \right\} d\Gamma = F_0(P, T, \dots) + F_L(P, T, \eta)$$

$$F[\rho_d(\vec{r})] = F_0[\rho_0(\vec{r})] + F_L[\rho_0(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})]$$

$$F_L[\rho_0(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})]$$

Как функция пространственных координат инвариантна относительно преобразований пространственной группы  $G_0$

$$F_L(\eta_i) = F_L[I_j(\eta_i)]$$

Как функция компонент ПП инвариантна относительно матричных преобразований группы  $L(\tau_n)$  неприводимого представления

$$F_d(T, P, \eta) = F_0(T, P) + F_L(T, P, \eta)$$

$$\frac{\partial F_d(T, P, \eta)}{\partial \eta_i} = \frac{\partial F_L(T, P, \eta)}{\partial \eta_i} = 0$$

# Пространство параметра порядка

SOVIET PHYSICS - SOLID STATE

VOL. 13, NO. 1

JULY, 1971

## PHASE TRANSITIONS CHARACTERIZED BY A MULTICOMPONENT ORDER PARAMETER

Yu. M. Gufan

Translated from *Fizika Tverdogo Tela*, Vol. 13, No. 1,  
pp. 225-231, January, 1971  
Original article submitted July 13, 1970;  
revision submitted September 8, 1970

A method is proposed for use in the Landau theory of phase transitions by which one can show, by using the entire series expansion of the thermodynamic potential in powers of the order parameter, in which of the crystalline modifications a transition with a given order parameter is possible. One can also determine the minimum number of phenomenological parameters which completely describe the thermodynamic characteristics of the crystal.



$m$ -Мерное неприводимое представление  $\tau_n(\mathbf{k}_i)$  группы  $G_0$

$m$ -Компонентный параметр порядка  $\{\eta_1 \dots \eta_m\}$

$m$ -Мерное эвклидово пространство  $\varepsilon_m \sim \{\mathbf{e}_1 \dots \mathbf{e}_m\}$

$\{\eta_1 \dots \eta_m\}$  есть проекция вектора  $\eta$   
на орты  $\{\mathbf{e}_1 \dots \mathbf{e}_m\}$   $\varepsilon_m$ -пространства

В  $\varepsilon_m$ -пространстве :

- $F_L(\eta)$  – скалярная функция
- $\left\{ \frac{\partial F_L}{\partial \vec{\eta}} \right\} = \left\{ \frac{\partial F_L}{\partial \eta_i} \right\}_{i=1 \div m}$  – вектор-функция

- $m$ -Мерное неприводимое представление  $\tau_n(\mathbf{k}_i)$  группы  $G_0$

- $m$ -Мерное пространство  $\varepsilon_m \sim \{\mathbf{e}_1 \dots \mathbf{e}_m\}$

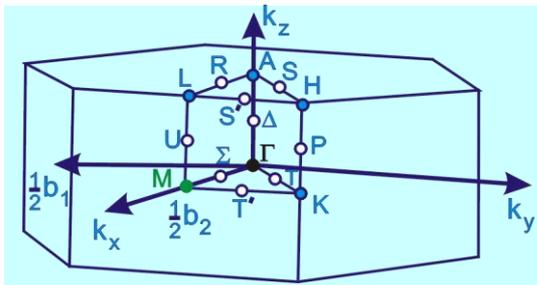
Набор матриц  $\{\mathbf{M}_i(\mathbf{g}_j)\}$  размерности  $m \times m$  неприводимого представления  $\tau_n(\mathbf{k}_i)$  образует группу  $\mathbf{L}$  - образ гомоморфизма пространственной группы  $G_0$

Группа матриц  $\{\mathbf{M}_i(\mathbf{g}_j)\}$  - точечная группа  $\mathbf{L}$  в  $\varepsilon$ -пространстве

Пространственная группа  $G_0$  – группа бесконечного порядка

$$\varphi_{\vec{k},j}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot U_{\vec{k},j}(\vec{r})$$

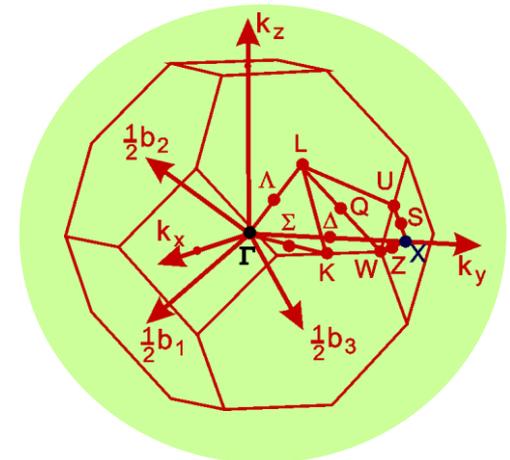
Точечная группа  $\mathbf{L}$  – группа конечного порядка



Точки Лифшица

230 пространственных групп  $G_0$  –  
тысячи неприводимых представлений  $\tau_n(\mathbf{k}_i)$

106 матричных групп  $\mathbf{L} \{\tau_n(\mathbf{k}_i)\}$





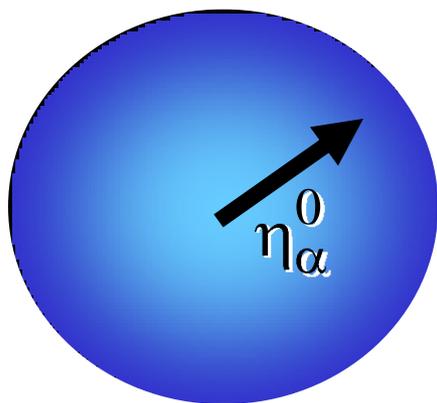
## Минимумы свободной энергии. Инвариантные подпространства пространства ПП

$$F_L[\rho_0(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})]$$

Как функция пространственных координат потенциал Ландау инвариантен относительно преобразований пространственной группы  $G_0$

$$F_L(\eta_i) = F_L[I_j(\eta_i)]$$

Как функция компонент ПП потенциал Ландау инвариантен относительно матричных преобразований группы  $L(\tau_n)$  неприводимого представления



$$\epsilon_m \longleftrightarrow L$$

$$\epsilon_j^\alpha \longleftrightarrow H_\alpha$$

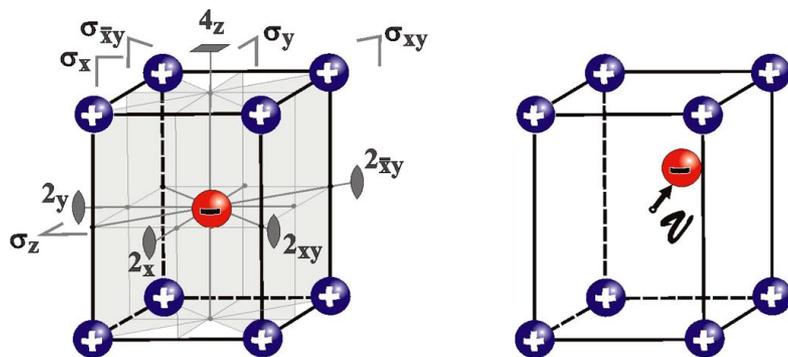
$\eta_\alpha^0$  и  $grad F(\eta_\alpha^0)$  имеют идентичные симметричные свойства

$H_\alpha$

Направления максимальной симметрии в пространстве ПП соответствуют экстремумам потенциала Ландау  $F(\eta)$

$$\begin{matrix} \eta_\alpha^0 \\ \vdots \\ \eta_\omega^0 \end{matrix} \leftarrow \begin{matrix} H_\alpha \\ \vdots \\ H_\omega \end{matrix} \xrightarrow{G_d^i = K(\tau_n) + g_1 \cdot K(\tau_n) + \dots + g_r K(\tau_n)} \begin{matrix} G_\alpha \\ \vdots \\ G_\omega \end{matrix}$$

## Фазовый переход с двухкомпонентным ПП



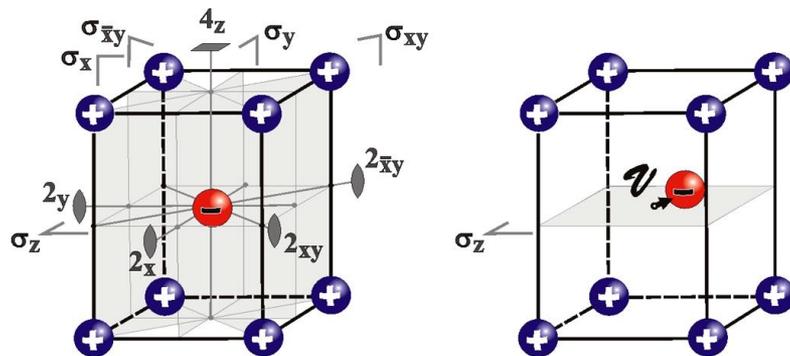
$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
1	1	1	1	1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{xy}}$	$I$	$S_4^3$	$\sigma_z$
1	1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

$S_4$	$U_x$	$U_y$	$U_{xy}$	$U_{\bar{xy}}$
-1	-1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$



# Фазовый переход с двухкомпонентным ПП



$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
1	1	1	1	1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

$E_u$

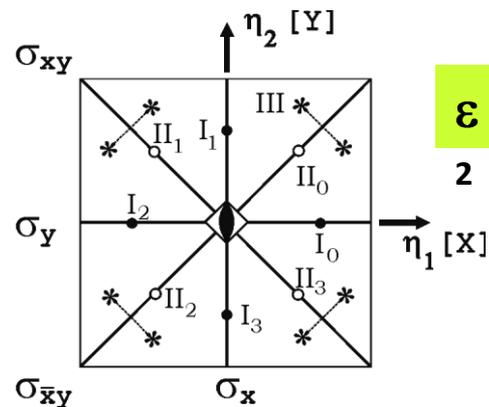
$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{xy}}$	$I$	$S_4^3$	$\sigma_z$
1	1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

$$\begin{cases} \phi_1 = v_x \\ \phi_2 = v_y \end{cases}$$

$S_4$	$U_x$	$U_y$	$U_{xy}$	$U_{\bar{xy}}$
-1	-1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$

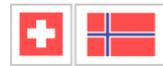
$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, i} \eta_{\vec{k}, i} \phi_{\vec{k}, i}(\vec{r})$$

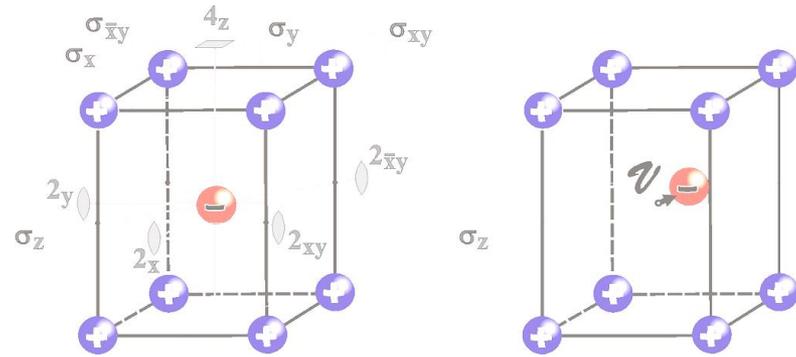
$$\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$$



$\epsilon$

2

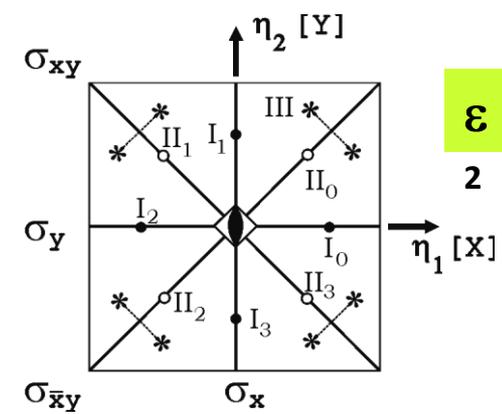




$G_0=P4/mmm$	$E; \sigma_z$	$C_4; S_4$	$C_2; I$	$C_4^3; S_4^3$
$E_u$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\mathcal{L}(E_u)$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$

$G_0=P4/mmm$	$\sigma_x; U_y$	$\sigma_y; U_x$	$\sigma_{xy}; U_{\bar{x}\bar{y}}$	$\sigma_{\bar{x}\bar{y}}; U_{xy}$
$E_u$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\mathcal{L}(E_u)$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{x}\bar{y}}$

$\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$



$K=Pm$



$$E: \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \eta_1 = \eta_1 \rightarrow \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix};$$

$$C_4: \begin{pmatrix} & 1 \\ -1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \eta_1 = \eta_2 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$C_2: \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_1 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$C_4^3: \begin{pmatrix} & -1 \\ 1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_2 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$\sigma_x: \begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} -\eta_1 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = 0 \\ \eta_2 = \eta_2 \rightarrow \eta_2 = \eta \neq 0 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 0 \\ -\eta \end{pmatrix};$$

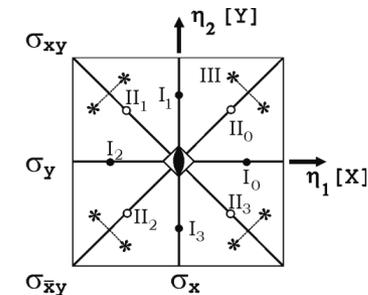
$$\sigma_y: \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \eta_1 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta \neq 0 \\ -\eta_2 = \eta_2 \rightarrow \eta_2 = 0 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ 0 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$\sigma_{xy}: \begin{pmatrix} & -1 \\ -1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} -\eta_2 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0 \\ -\eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ -\eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ \eta \end{pmatrix};$$

$$\sigma_{\bar{xy}}: \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \eta_2 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0 \\ \eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ \eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ -\eta \end{pmatrix}.$$

$$\mathbf{0}: \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{I}: \begin{pmatrix} \eta \\ 0 \end{pmatrix}_0, \begin{pmatrix} 0 \\ \eta \end{pmatrix}_1, \begin{pmatrix} -\eta \\ 0 \end{pmatrix}_2, \begin{pmatrix} 0 \\ -\eta \end{pmatrix}_3;$$

$$\mathbf{II}: \begin{pmatrix} \eta \\ \eta \end{pmatrix}_0, \begin{pmatrix} -\eta \\ \eta \end{pmatrix}_1, \begin{pmatrix} -\eta \\ -\eta \end{pmatrix}_2, \begin{pmatrix} \eta \\ -\eta \end{pmatrix}_3; \quad \mathbf{III}: \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}.$$



$$\mathbf{0}: \eta_1 = \eta_2 = 0; \quad \mathbf{I}: \eta_1 = \eta \neq 0, \eta_2 = 0;$$

$$\mathbf{II}: \eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0; \quad \mathbf{III}: \eta_1 \neq \eta_2 \neq 0.$$

$$E: \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \eta_1 = \eta_1 \rightarrow \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix};$$

$$C_4: \begin{pmatrix} & 1 \\ -1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \eta_1 = \eta_2 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$C_2: \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_1 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$C_4^3: \begin{pmatrix} & -1 \\ 1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_2 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$\sigma_x: \begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} -\eta_1 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = 0 \\ \eta_2 = \eta_2 \rightarrow \eta_2 = \eta \neq 0 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 0 \\ -\eta \end{pmatrix};$$

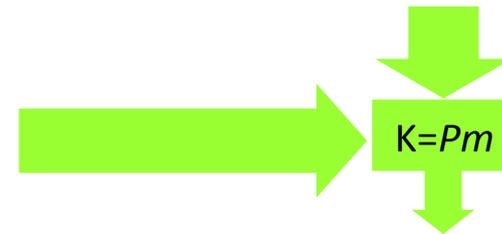
$$\sigma_y: \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \eta_1 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta \neq 0 \\ -\eta_2 = \eta_2 \rightarrow \eta_2 = 0 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ 0 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$\sigma_{xy}: \begin{pmatrix} & -1 \\ -1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} -\eta_2 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0 \\ -\eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ -\eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ \eta \end{pmatrix};$$

$$\sigma_{\bar{xy}}: \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \eta_2 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0 \\ \eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ \eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ -\eta \end{pmatrix}.$$

0 :  $\eta_1 = \eta_2 = 0$ ; I :  $\eta_1 = \eta \neq 0, \eta_2 = 0$ ;

II :  $\eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0$ ; III :  $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ .



**0** :  $H_0 = 4/mmm \rightarrow G_0 = P4/mmm$

**I** :  $H_I = m (E, \sigma_y) \rightarrow G^I_d = Pm_z m_y 2_x$

**II** :  $H_{II} = m (E, \sigma_{\bar{xy}}) \rightarrow G^{II}_d = Cm_z m_{\bar{xy}} 2_{xy}$

**III** :  $H_{III} = 1 (E) \rightarrow G^{III}_d = Pm_z$

## Фазовый переход с двухкомпонентным ПП

### Базисные инварианты. Потенциал Ландау

$$\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$$

$G_0=P4/mmm$	$E; \sigma_z$	$C_4; S_4$	$C_2; I$	$C_4^3; S_4^3$
$E_u$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\mathcal{L}(E_u)$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$

**1**     $\eta_1^2 \quad \eta_2$

**2**     $\eta_1^2 \quad \eta_2^2$

**3**     $\eta_1^2 + \eta_2^2 \quad \eta_1^2 \cdot \eta_2^2$

$G_0=P4/mmm$	$\sigma_x; U_y$	$\sigma_y; U_x$	$\sigma_{xy}; U_{\bar{xy}}$	$\sigma_{\bar{xy}}; U_{xy}$
$E_u$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\mathcal{L}(E_u)$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{xy}}$

**1**

**2**

**3**

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$$

$$I_2 = \eta_1^2 \cdot \eta_2^2$$

$$I_2' = \eta_1^4 + \eta_2^4 = I_1^2 - I_2$$

$$F_L(\eta_1, \eta_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + \dots + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + \dots + \gamma_{12} I_1 I_2 + \gamma_{112} I_1^2 I_2 + \dots$$



Владимир ДМИТРИЕВ



# Феноменологическая теория фазовых переходов (Часть 2)

# Феноменологическая теория фазовых переходов

## УГЛОВАЯ ЗАДАЧА

- Определение ПП
- Определение группы  $L$
- Построение ЦРБИ
- Геометрическое перечисление решений уравнений состояния
- Установление пространственной симметрии диссимметричных фаз

## РАДИАЛЬНАЯ ЗАДАЧА

- Выбор термодинамической модели
- Решение модельных уравнений состояния : вычисление значений ПП в диссимметричных фазах
- Нахождение линий (поверхностей) потери устойчивости фаз
- Нахождение линий (поверхностей) равенства энергий фаз, то есть линий фазовых переходов

# Радиальная задача. Теория фазовых диаграмм

## РАДИАЛЬНАЯ ЗАДАЧА

- Выбор термодинамической модели
- Решение модельных уравнений состояния : вычисление значений ПП в диссимметричных фазах
- Нахождение линий (поверхностей) потери устойчивости фаз
- Нахождение линий (поверхностей) равенства энергий фаз, то есть линий фазовых переходов

Июнь 1991 г.

Том 161, № 6

### УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

515.164:517.925:536.42

### МЕТОДЫ ТЕОРИИ ОСОБЕННОСТЕЙ В ФЕНОМЕНОЛОГИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

*Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, С.В. Павлов*

(Ростовский государственный педагогический институт,  
НИИ физики при РГУ, Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова)

$$F_L^0(\eta) \leftarrow F_L^{\text{mod}}(\eta_i) = a_1 \eta_i^2 + a_2 \eta_i^3 + a_3 \eta_i^4 + \dots + a_m \eta_i^n + \dots$$

Аппроксимирующий полином эквивалентен "истинному" с точностью до членов, обращающихся в нуль вместе с градиентом

$$F_L^{\text{norm}}(\eta_i) = a_1 \eta_i^2 + a_2 \eta_i^3 + a_3 \eta_i^4 + \dots + a_m \eta_i^n$$

$$F_{\text{iso}}^{\text{norm}}(\eta) = a_1 \eta + a_2 \eta^2 + a_3 \eta^4$$

## Фазовый переход с двухкомпонентным ПП

### Фазовая диаграмма

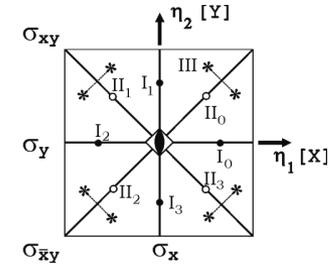
$G_0=P4/mmm$	$E; \sigma_z$	$C_4; S_4$	$C_2; I$	$C_4^3; S_4^3$
$E_u$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\mathcal{L}(E_u)$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$

$G_0=P4/mmm$	$\sigma_x; U_y$	$\sigma_y; U_x$	$\sigma_{xy}; U_{\bar{xy}}$	$\sigma_{\bar{xy}}; U_{xy}$
$E_u$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\mathcal{L}(E_u)$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\bar{xy}}$

$$\eta = \{\eta_1, \eta_2\}$$

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$$

$$I_2 = \eta_1^2 \cdot \eta_2^2$$

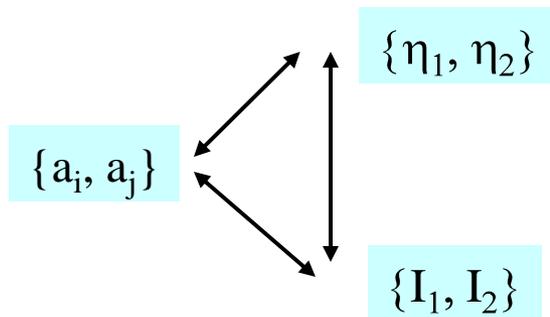


$$F_L(\eta_1, \eta_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + \dots + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + \dots + \gamma_{12} I_1 I_2 + \gamma_{112} I_1^2 I_2 + \dots$$

0 :  $\eta_1 = \eta_2 = 0$ ; I :  $\eta_1 = \eta \neq 0, \eta_2 = 0$ ;

II :  $\eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0$ ; III :  $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ .

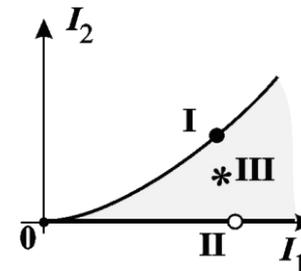
### Пространства



0 :  $I_1 = I_2 = 0$ ; I :  $I_1 = \eta^2, I_2 = 0$

II :  $I_1 = 2\eta^2, I_2 = \eta^4 \rightarrow I_2 = \frac{1}{4} I_1^2$

Многообразие орбит



$$dF = d^2F = 0$$



## Многокомпонентные ПП

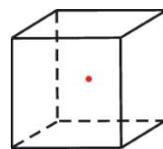
m3m	$C_2^x$	$C_2^y$	$C_3^{xyz}$	$C_2^{xy}$	I
$\mathcal{L}$	$\begin{bmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & 1 \\ 1 & & \\ & 1 & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & 1 & \\ 1 & & \\ & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{bmatrix}$

$$I_1 = P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2$$

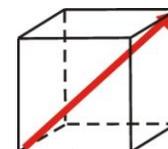
$$I_2 = P_X^4 + P_Y^4 + P_Z^4$$

$$I_3 = P_X^2 P_Y^2 P_Z^2$$

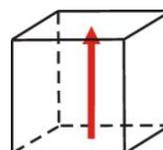
$$F(I_1, I_2, I_3) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + d_1 I_3 + c_{12} I_1 I_2$$



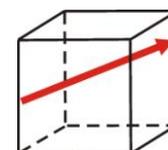
0.  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$   
 $H_0 = \mathcal{L} = m3m \equiv O_h$



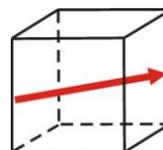
III.  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta \neq 0$   
 $H_{III} = 3m \equiv C_{3v}$



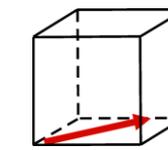
I.  $\eta_1 = \eta \neq 0, \eta_2 = \eta_3 = 0$   
 $H_I = 4mm \equiv C_{4v}$



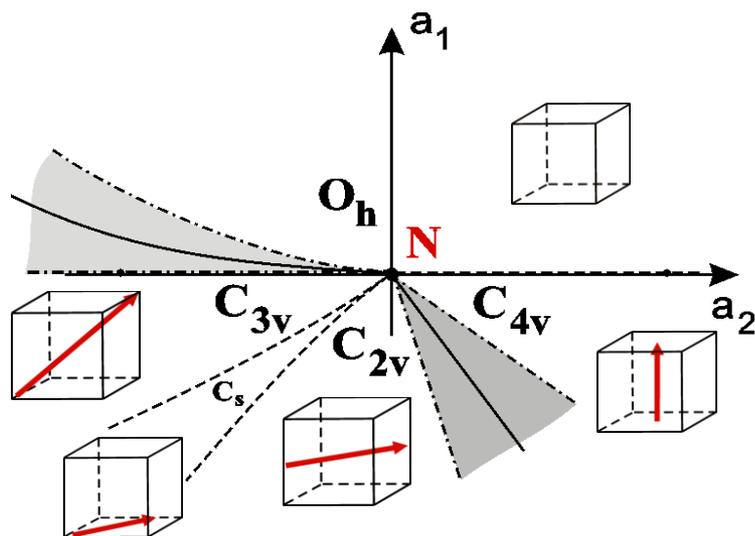
IV.  $\eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0, \eta_3 = 0$   
 $H_{IV} = m \equiv C_s$



II.  $\eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0, \eta_3 = 0$   
 $H_{II} = 2mm \equiv C_{2v}$



V.  $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0, \eta_3 = 0$   
 $H_V = m \equiv C_s$

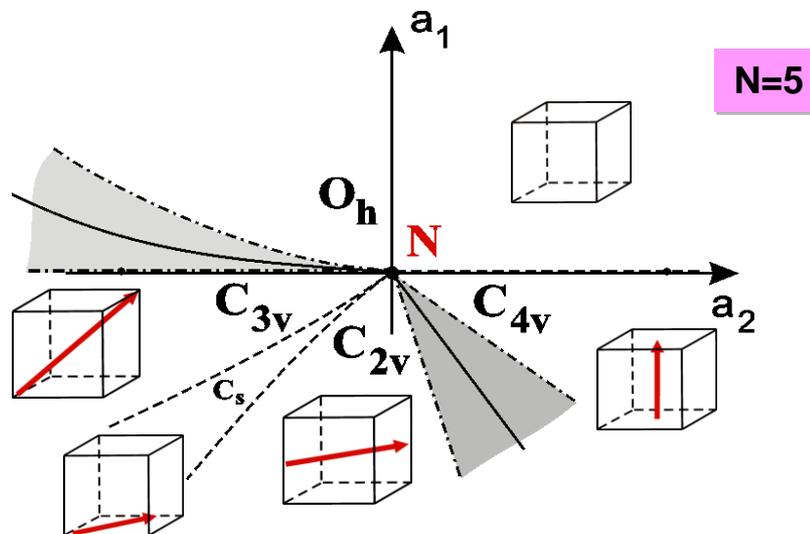


## Многокомпонентные ПП N-фазные точки

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (i=1 \div C)$$

**Правило фаз Гиббса** : в системе, состоящей из **C независимых** компонент может находиться одновременно в равновесии не больше чем **C+2** фазы

$$\underline{\pi \leq C+2}$$

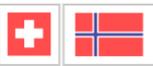


$$F = -k_B T \ln \int \exp \left\{ -\frac{1}{T} [E_0(q) + E_1(q, \eta)] \right\} d\Gamma = F_0(P, T, \dots) + F_L(P, T, \eta)$$

$$\frac{\partial F(P, T, \eta_{\bar{k}, i})}{\partial \eta_{\bar{k}, i}} = 0$$

$$\frac{\partial^2 F(P, T, \eta_{\bar{k}, i})}{\partial \eta_{\bar{k}, i}^2} = 0$$

### **3. Приводимые наборы вариационных параметров : два параметра порядка**

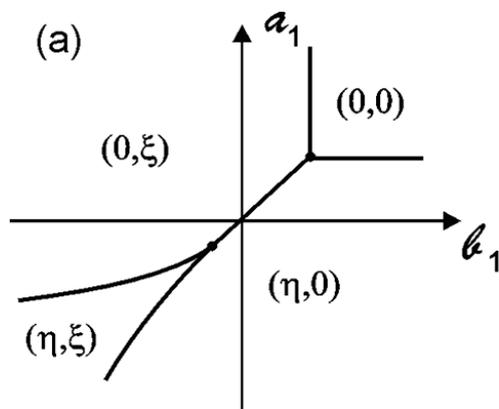


Биквадратное взаимодействие :  
« триггерные » переходы

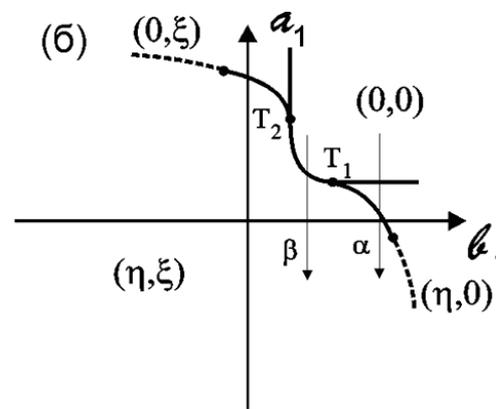
$$F_L(\eta, \xi) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + b_3 \xi^6 + \gamma \eta^2 \xi^2$$

 $F_L(\eta)$ 
 $F_L(\xi)$ 
 $F_{INT}(\eta, \xi)$ 

$$\Delta = 4a_2 b_2 - \gamma^2$$



$$\gamma > 0, a_2 < 0, b_2 > 0, \Delta > 0$$



$$\gamma < 0, a_2 < 0, b_2 < 0, \Delta > 0$$

## Линейно-квадратичное взаимодействие : несобственные ферроики

$$F_L(\eta, \xi) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + \gamma \eta^2 \xi$$

$$F_L(\eta)$$

$$F_L(\xi)$$

$$F_{INT}(\eta, \xi)$$

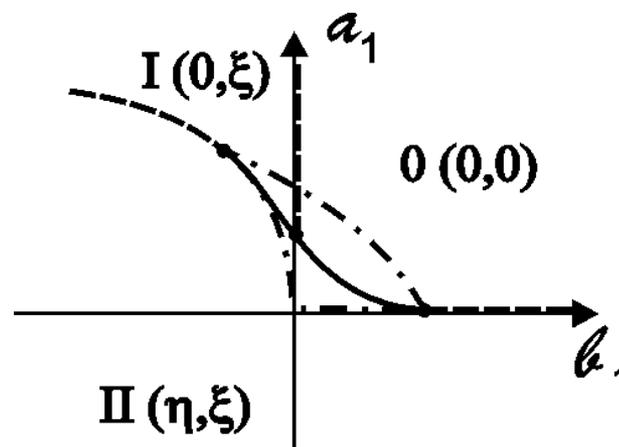
$$\frac{\partial F_L}{\partial \eta} = 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 2\gamma\xi) = 0$$

$$\frac{\partial F_L}{\partial \xi} = 2\xi(b_1 + 2b_2\xi^2) + \gamma\eta^2 = 0$$

$$\mathbf{0} : \eta = \xi = 0 ; \quad \mathbf{I} : \eta = 0, \quad \xi^2 = -\frac{b_1}{2b_2} \neq 0$$

$$\mathbf{II} : \eta^2 = \frac{a_1 + 2\gamma\xi}{2a_2} \neq 0 ,$$

$$8a_2b_2\xi^3 + 2(2a_2b_2 + \gamma^2)\xi + a_1\gamma = 0 \rightarrow \xi \neq 0.$$

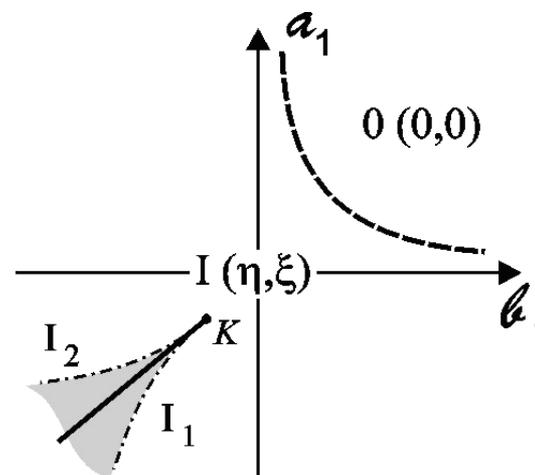


## Билинейная связь : квазисобственные переходы

$$F_L(\eta, \xi) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + \gamma_1 \eta \xi + \gamma_2 \eta^2 \xi^2$$

 $F_L(\eta)$ 
 $F_L(\xi)$ 
 $F_{INT}(\eta, \xi)$ 

**0** :  $\eta = \xi = 0$  ; **I** :  $\eta = \xi \neq 0$



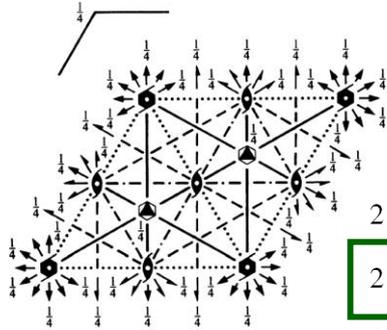
## 4. Реконструктивные фазовые переходы



## Реконструктивный фазовый переход в гексагональном кристалле

No. 194

$P 6_3/m 2/m 2/c$

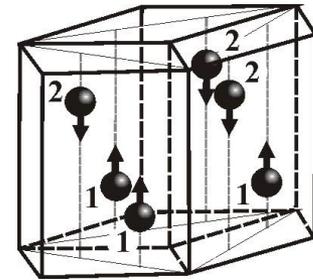


$B_{1g}$

$\phi = \zeta_1 - \zeta_2$

2	$d$	$\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$
2	$c$	$\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$
2	$b$	$\bar{6} m 2$	$0, 0, \frac{1}{4}$	$0, 0, \frac{3}{4}$
2	$a$	$\bar{3} m$	$0, 0, 0$	$\bar{6} m 2$

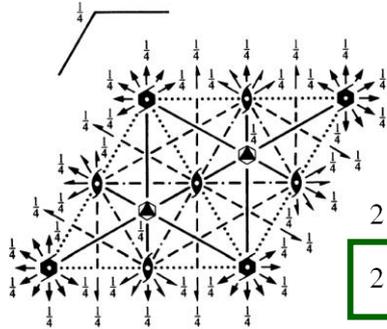
$G_0 = P6_3/mmc \Rightarrow G_d = P\bar{3}m1$



## Реконструктивный фазовый переход в гексагональном кристалле

No. 194

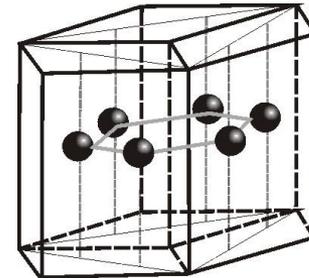
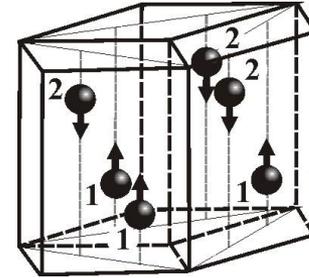
$P 6_3/m 2/m 2/c$



$B_{1g}$

$\phi = \zeta_1 - \zeta_2$

2	$d$	$\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$
2	$c$	$\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$
2	$b$	$\bar{6} m 2$	$0, 0, \frac{1}{4}$	$0, 0, \frac{3}{4}$
2	$a$	$\bar{3} m .$	$0, 0, 0$	$\phi, \bar{\phi}, \frac{1}{2}$



$G_0 = P6_3/mmc$

$G_d = P\bar{3}m1$



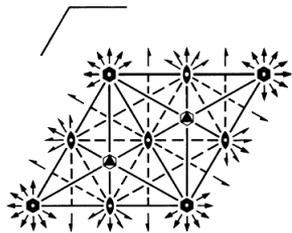
$G_{d'} = P6/mmm$

$P6/mmm$

$D_{6h}^1$

No. 191

$P 6/m 2/m 2/m$

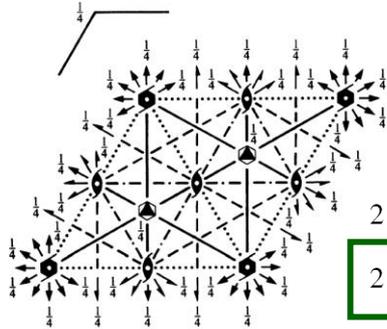


2	$d$	$\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$
2	$c$	$\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$
1	$b$	$6/m m m$	$0, 0, \frac{1}{2}$	
1	$a$	$6/m m m$	$0, 0, 0$	

## Реконструктивный фазовый переход в гексагональном кристалле

No. 194

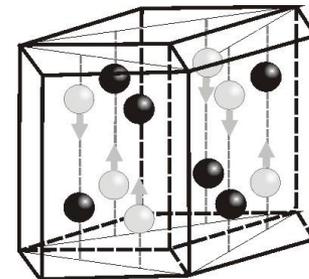
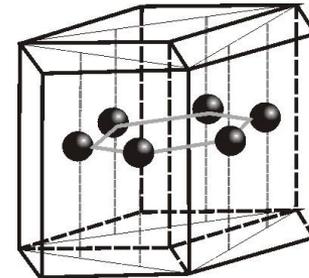
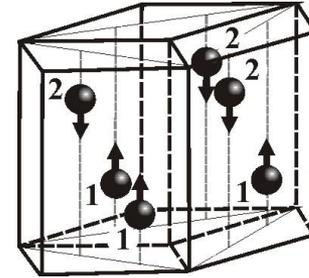
$P 6_3/m 2/m 2/c$



$B_{1g}$

$\phi = \zeta_1 - \zeta_2$

2	$d$	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$
2	$c$	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$
2	$b$	$\bar{6}m2$	$0, 0, \frac{1}{4}$	$0, 0, \frac{3}{4}$
2	$a$	$\bar{3}m.$	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$



$G_0 = P6_3/mmc$

$G_d = P\bar{3}m1$

$G_{d'} = P6/mmm$

$G_{d'} = P6/mmm$

$G_d = P\bar{3}m1$

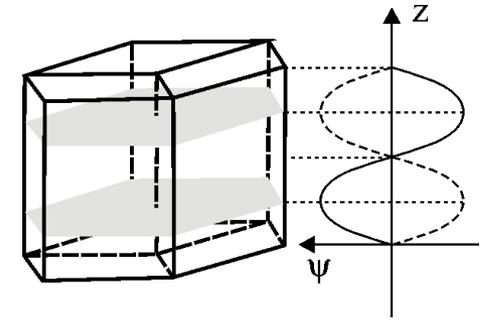
$G_0 = P6_3/mmc$

## Волны плотности

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R}_j)} + \text{к.с.}$$

Структура кристалла и механизм конкретного фазового перехода позволяют ограничить рассмотрение:

- а) одной подрешеткой [атомы в двухкратной позиции 2(c)],
- б) единственным вектором  $\vec{k}=2\pi/c \cdot [001]=\vec{c}^*$ ,
- в) первыми гармониками ряда Фурье.



$$\psi_0(z) = \frac{A}{2} \left[ \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( \frac{c}{4} - z \right) \right] + \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( \frac{c}{4} + z \right) \right] \right]$$

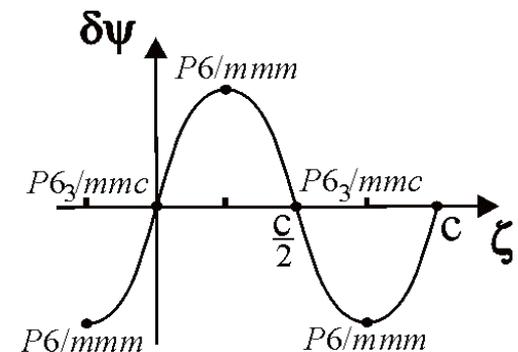
$$\psi_d(z, \zeta) = \frac{A}{2} \left[ \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( \frac{c}{4} + \zeta_1 - z \right) \right] + \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( \frac{c}{4} + \zeta_2 - z \right) \right] \right]$$

$$\delta\psi(z, \zeta) = \psi_0(z) - \psi_d(z, \zeta) = \frac{A}{2} \left[ \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( \frac{c}{4} + \zeta - z \right) \right] + \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( -\frac{c}{4} - \zeta - z \right) \right] - \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( -\frac{c}{4} - z \right) \right] - \cos \left[ \vec{c}^* \cdot \left( \frac{c}{4} - z \right) \right] \right]$$

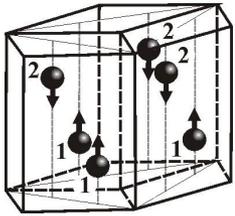
$$\frac{c^* c}{4} = \frac{\pi}{2}$$

$$\delta\psi(z, \zeta) = -2A \cdot \sin(c^* z) \cdot \cos(c^* \zeta)$$

$$\eta(\zeta) = \eta_0 \cdot \sin(c^* \zeta)$$



# Потенциал Ландау. Фазовая диаграмма

 $B_{1g}$ 

$$\phi = \zeta_1 - \zeta_2$$

$$F_L[\eta(\zeta)] = a_1 \eta(\zeta)^2 + a_2 \eta(\zeta)^4 + a_3 \eta(\zeta)^6$$

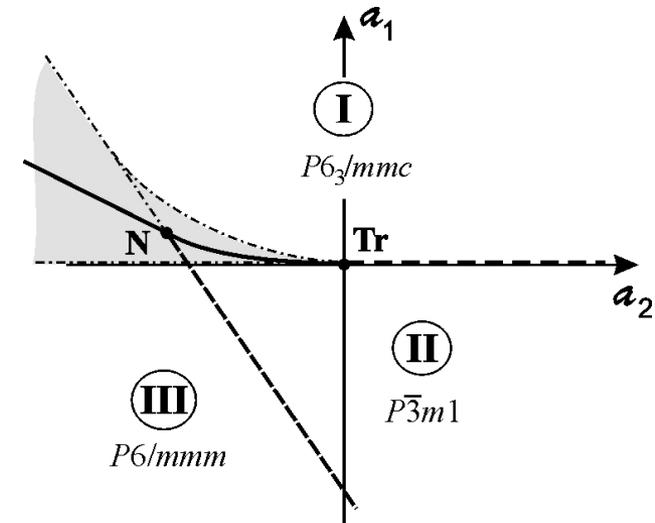
$$\frac{\partial F_L}{\partial \zeta} = \frac{\partial F_L}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} = 0$$

$$2\eta \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} \cdot \left( a_1 + 2a_2 \eta^2 + 3a_3 \eta^4 \right) = 0$$

$$\eta_I = 0$$

$$\left( a_1 + 2a_2 \eta^2 + 3a_3 \eta^4 \right) = 0 \rightarrow \eta_{II} \neq 0$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \zeta} = 0 \rightarrow \eta_{III} = \eta_0 = \text{const}$$



$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} + \frac{\partial F}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial^2 \eta}{\partial \zeta^2} \geq 0$$

$$2 \left( a_1 + 2a_2 \eta^2 + 3a_3 \eta^4 \right) \left\{ \left( \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} \right)^2 + \eta \frac{\partial^2 \eta}{\partial \zeta^2} \right\} + 8\eta^2 \left( \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} \right)^2 \left( a_2 + 3a_3 \eta^2 \right) \geq 0$$

# Феноменологическая теория фазовых переходов

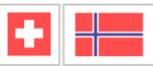
## Теория Ландау

Общая процедура анализа фазовых переходов в теории Ландау разделена на два этапа :

- решение «угловой задачи» устанавливает симметрию и физическую реализацию параметра порядка, классифицирует по симметрии все решения уравнений состояния, перечисляя таким образом устойчивые фазы кристалла, и определяет их пространственную группу;
- «радиальная задача» теории включает вычисление границ устойчивости фаз и линий переходов между ними, то есть построение фазовых диаграмм системы, а также описание поведения различных физических параметров при фазовых переходах.

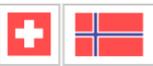
Показано, что «угловая задача» является полностью безмодельной - ответы её базируются лишь на симметрии системы и соответствующего параметра порядка.

Решения «радиальной задачи», в частности, топология фазовых диаграмм, в существенной степени контролируются точными математическими методами.



## **5. Отрицательное тепловое расширение и Антиизоструктурные фазовые переходы**

ИНДИЙ и сплавы на его основе



# Аномальные упругие свойства металла IIIA-группы ИНДИЯ необычны для простых металлов

*Acta Cryst.* (1969), A25, 415

## Anisotropic Thermal Expansion of Indium

BY V. T. DESHPANDE AND RAM RAO PAWAR

*Physics Department, College of Science, Osmania University, Hyderabad-7, India,*

(Received 2 October 1968)

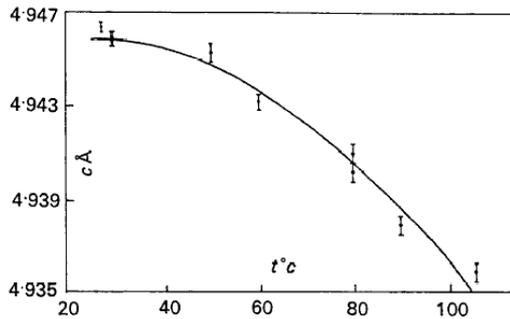
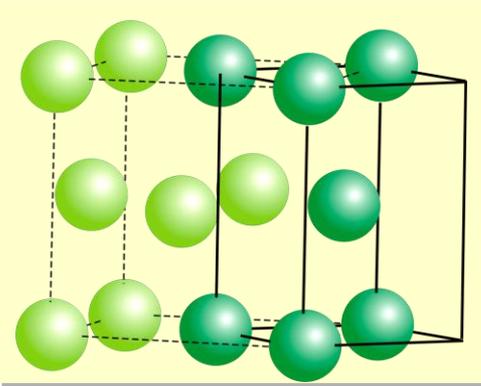


Fig. 1. Temperature variation of the lattice parameters of indium.

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 44, NUMBER 2

1 JULY 1991-II

## Effect of pressure on the lattice distortion of indium to 56 GPa

K. Takemura

*National Institute for Research in Inorganic Materials, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan*

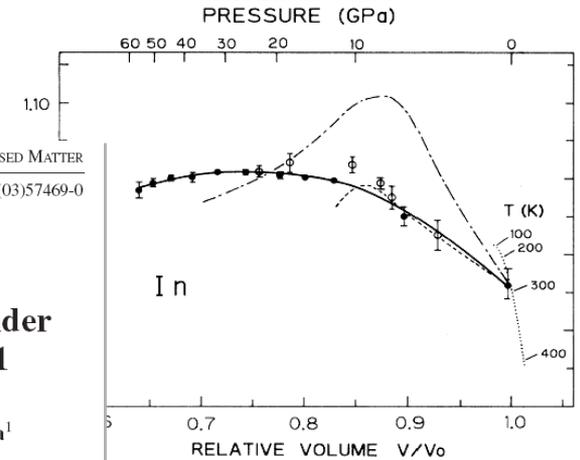
(Received 14 November 1990; revised manuscript received 18 March 1991)

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 1635-1641

PII: S0953-8984(03)57469-0

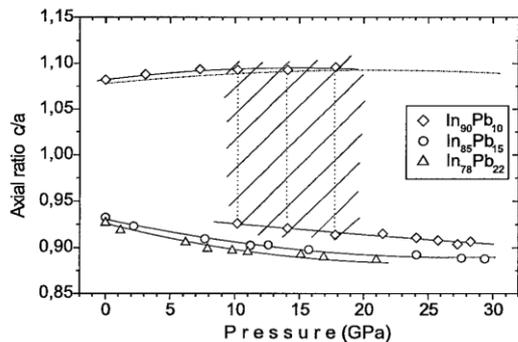


## Phase transition in a tetragonal In<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> alloy under high pressure: a switch from $c/a > 1$ to $c/a < 1$

V F Degtyareva<sup>1</sup>, I K Bdkin<sup>1</sup>, F Porsch<sup>2</sup> and N I Novokhatskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia

<sup>2</sup> Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität-Bonn, 53113 Bonn, Germany



Собственный сегнетоэластический переход в кубическом кристалле

Экспериментально измеряемая  
тетрагональная деформация

$$\varepsilon_1 = (c/a_t - 1)$$

является одной из симметрически  
эквивалентных:

$$\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (u_{zzz} - u_{xx} - u_{yyy})$$

$$\eta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{xx} - u_{yy})$$

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 = \rho^2$$

$$I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2 = \rho^3 \cos 3\theta$$

$$F(\rho, \theta) = a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_1^2$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \rho (a_1 + 3a_2 \rho \cos 3\theta + 4a_3 \rho^2) = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = -3a_2 \rho^3 \sin 3\theta = 0$$

- I.  $\rho = 0$  ( $\eta_1 = \eta_2 = 0$ )
- II.  $\cos 3\theta = +1$  ( $\eta_1 = \eta \neq 0, \eta_2 = 0$ )
- III.  $\cos 3\theta = -1$  ( $\eta_1 = -\eta \neq 0, \eta_2 = 0$ )
- VI.  $\rho \neq 0, \cos 3\theta \neq 1$  ( $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ )

## Собственный сегнетоэластический переход в кубическом кристалле

Экспериментально измеряемая  
тетрагональная деформация

$$\varepsilon_1 = (c/a_t - 1)$$

является одной из симметрически  
эквивалентных:

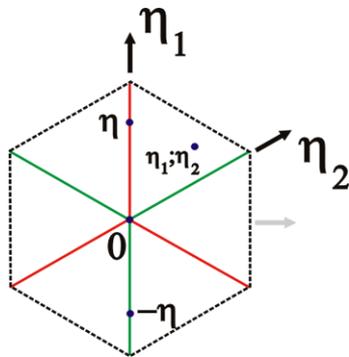
$$\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varepsilon_{zzz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yyy})$$

$$\eta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$$

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 = \rho^2$$

$$I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2 = \rho^3 \cos 3\theta$$

$$F(\rho, \theta) = a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_1^2$$



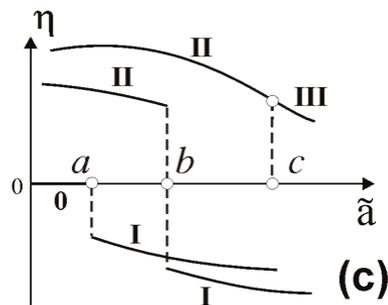
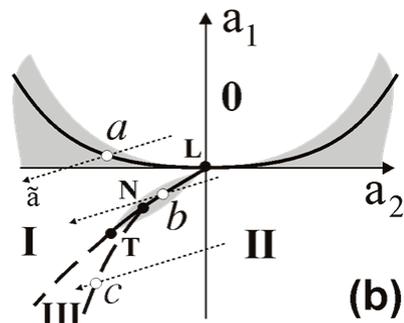
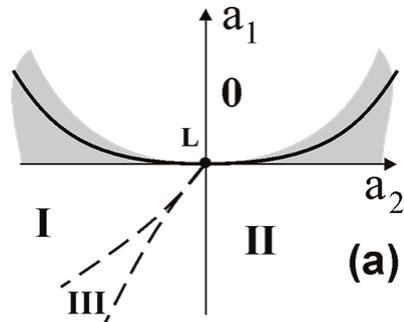
I.  $\rho = 0$  ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ )

II.  $\cos 3\theta = +1$  ( $\varepsilon_1 = \varepsilon \neq 0, \varepsilon_2 = 0$ )

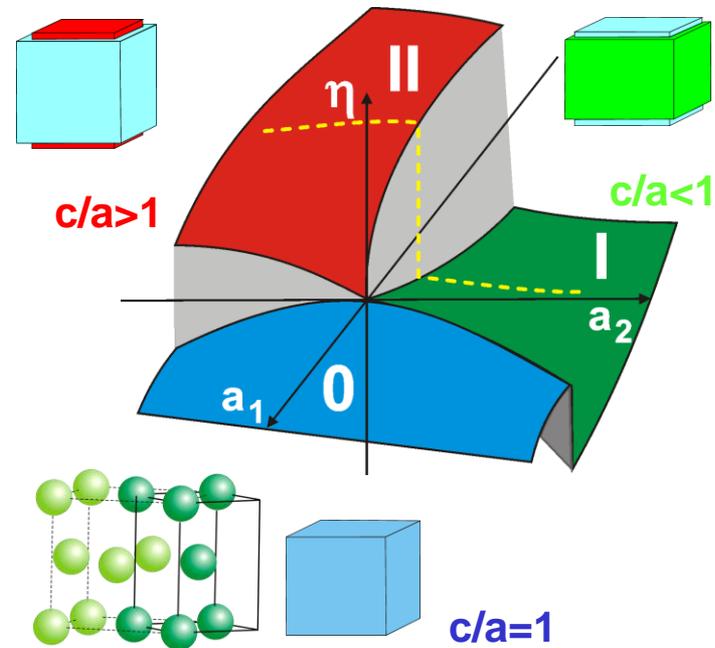
III.  $\cos 3\theta = -1$  ( $\varepsilon_1 = -\varepsilon \neq 0, \varepsilon_2 = 0$ )

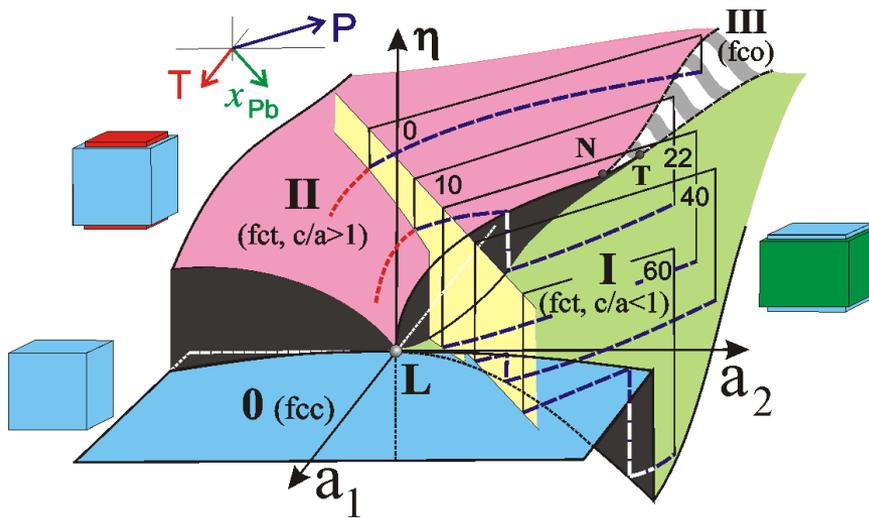
VI.  $\rho \neq 0, \cos 3\theta \neq 1$  ( $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq 0$ )

Обобщенная фазовая диаграмма

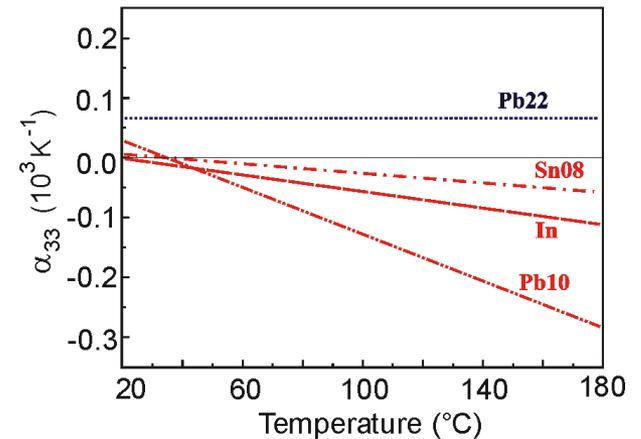
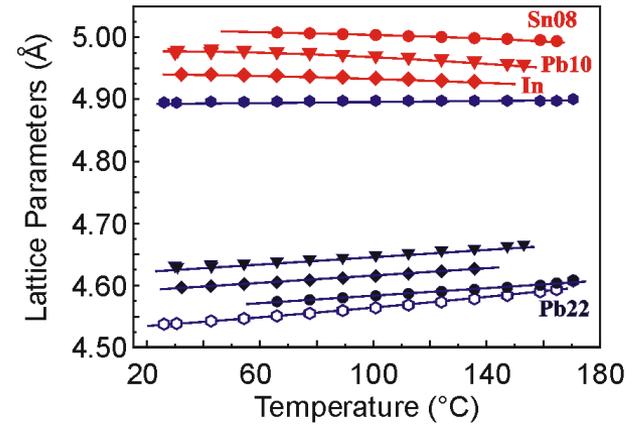


I. $\rho=0$	$(\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0)$	$m\bar{3}m$
II. $\text{Cos}3\theta=+1$	$(\varepsilon_1 = \varepsilon \neq 0, \varepsilon_2 = 0)$	$4/m\bar{m}m$
III. $\text{Cos}3\theta=-1$	$(\varepsilon_1 = -\varepsilon \neq 0, \varepsilon_2 = 0)$	$4/m\bar{m}m$
VI. $\rho \neq 0, \text{Cos}3\theta \neq 1$	$(\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq 0)$	$m\bar{m}m$





Экспериментами с чистым **In** и его сплавами установлено, что аномальное температурное расширение имеет место в тетрагональных структурах с  $c/a > 1$  (фаза II), но не в фазе I с  $c/a < 1$



Знак  $\alpha_{33}$  коррелирует со знаком сегнетоэластического ПП



$$\varepsilon_T = \varepsilon_{th} + \varepsilon_{OP}$$

$$\alpha_3 = \alpha_{33} = (\partial e_3 / \partial T) = (\partial c / \partial T) / c$$

$$\alpha_1 = \alpha_{11} = \alpha_{22} = (\partial e_1 / \partial T) = (\partial a / \partial T) / a$$

$$\alpha_3^t = \alpha_1^c + \alpha_{cr}$$

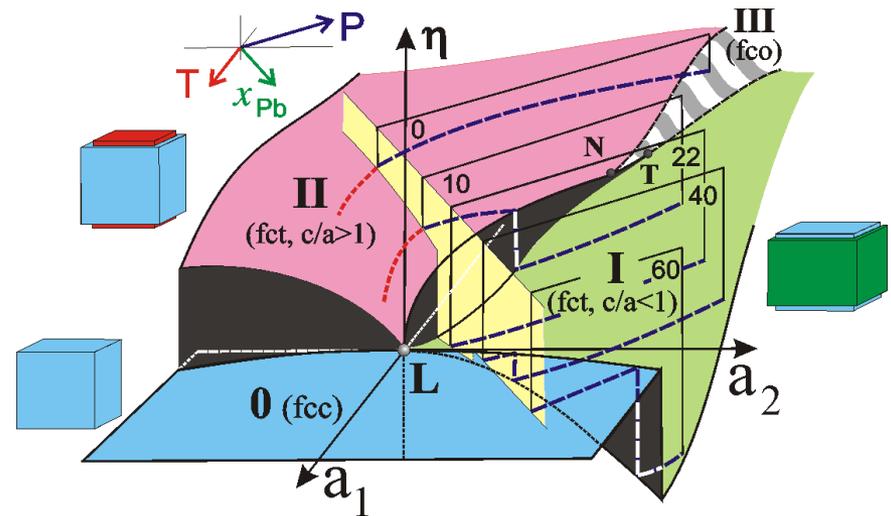
$$\alpha_{cr} = \frac{1}{c} \frac{\partial(\Delta c)}{\partial T} \cong \frac{\partial \eta}{\partial T}$$

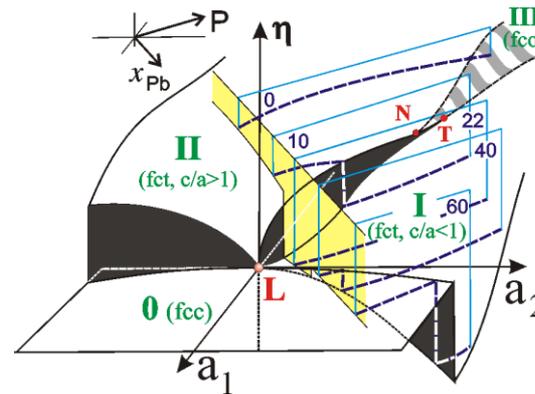
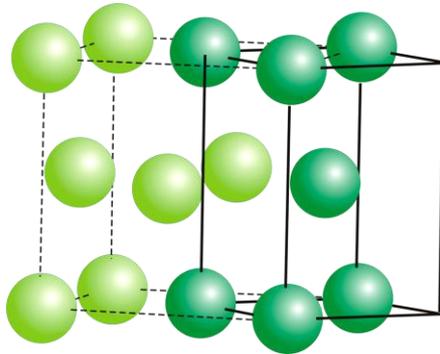
$$a_1 = \alpha_0 (T - T_C)$$

$$\eta_{I,II} = \frac{\mp 3a_2 \pm (9a_2^2 + 32a_1 a_{11})^{1/2}}{8a_{11}}$$

$$\alpha_{cr}^{I,II} \cong \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{P,x} = \pm 2\alpha_1 \left[ a_2^2 + 32\alpha_1 (T - T_C) a_{11} \right]^{1/2}$$

$$\alpha_{cr} \propto -(T - T_C)^{-1/2}$$





**Физические свойства материала:** Феноменологическая теория показывает, что аномальные термоупругие свойства материала определяются наличием и температурным поведением спонтанной деформации, возникающей при собственном сегнетоэластическом переходе

**«Симметричные правила отбора»:** Принято считать, что структурные нестабильности в индии и его сплавах связаны с электронной подсистемой. Наш симметричный анализ позволяет заключить что:

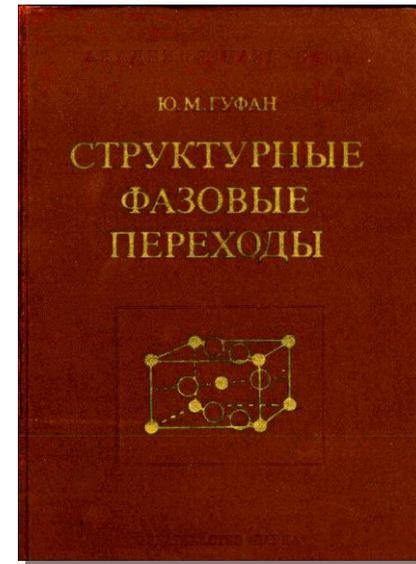
- Фазовый переход связан с сегнетоэластическим ПП в центре ЗБ, ПП преобразуется по двухмерному НП  $E_g$ .
- Собственные функции сегнетоэластического механизма преобразуются как симметричные комбинации диагональных компонент тензора второго ранга. Аналогичные трансформационные свойства имеют функции 4d-электронов и, следовательно, изменения именно в системе этих электронов индуцируют фазовый переход.



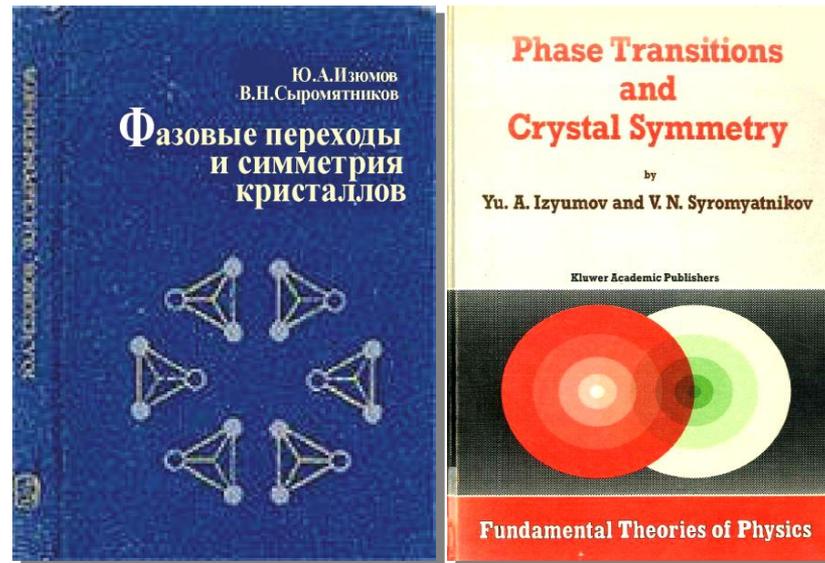
**ЛАНДАУ Л.Д., ЛИФШИЦ Е.М.**  
**Статистическая физика. Часть 1**  
**(Курс “Теоретическая физика”, ч.5)**  
**Изд. Физматлит, Москва, 2005 г.**



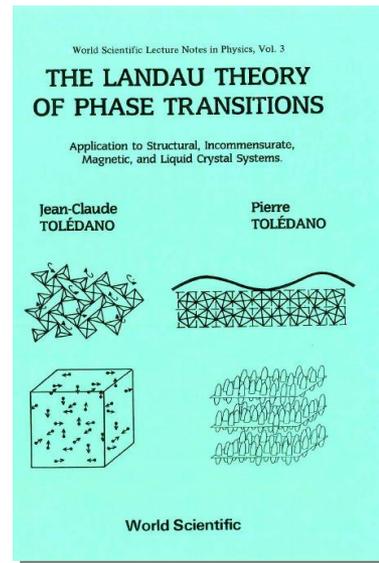
**ГУФАН Ю.М.**  
**Термодинамическая теория**  
**фазовых переходов**  
Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1982 г.



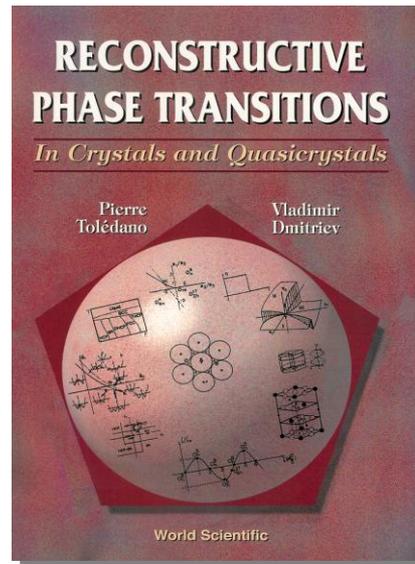
**ГУФАН Ю.М.**  
**Структурные фазовые переходы**  
Изд. Наука, Москва, 1982 г.



**ИЗЮМОВ Ю.А., СЫРОМЯТНИКОВ В.Н.**  
**Фазовые переходы и симметрия кристаллов**  
Изд. Наука, Москва, 1984 г.  
English Ed.:  
**Izyumov Yu.A. and Syromyatnikov V.N.**  
**Phase transitions and crystal symmetry**  
Kluwer, Dordrecht, 1990



**Tolédano J.-C. and Tolédano P.**  
**The Landau theory of phase transitions**  
**World Scientific, Singapore, 1990**  
Русский перевод :  
**ТОЛЕДАНО Ж.-К., ТОЛЕДАНО П.**  
**Теория Ландау фазовых переходов**  
**Изд. Мир, 1994 г.**



**TOLEDANO P. and DMITRIEV V.**  
**Reconstructive phase transitions in crystals and quasicrystals**  
**World Scientific, Singapore, 1996.**