



**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ**

ВЛАДИМИР ДМИТРИЕВ
SNBL at ESRF, BP220, 38043 Grenoble, France

Приведенный текст является конспектом лекций, прочитанных слушателям 45-ой Зимней школы ПИЯФ РАН по Физике Конденсированного Состояния (ФКС-45, Райвола, 14-19 марта 2011 г.). Подбирая материал для лекции автор не испытывал иллюзий по поводу того, что в течении двух часов можно доходчиво изложить всё разнообразие идей и методов, представляющих сегодняшнее состояние феноменологической теории фазовых переходов. Слушатели, думается, тоже не были полны оптимизма по поводу своей готовности использовать аппарат теории сразу по прослушивании этого лаконичного курса. Именно поэтому лекции сосредоточены главным образом на изложении исходных постулатов и последующей логике применения феноменологической теории. Автор считает свою задачу успешно выполненной, если его молодые коллеги, используя лекции как путеводитель, смогут в будущем, не потерявшись в многочисленных математических ответвлениях феноменологического формализма, самостоятельно освоить необходимые методы теории и строить или использовать адекватные модели, описывающие их собственные экспериментальные находки.

1. Основные понятия феноменологической теории фазовых переходов

Феноменологический подход в описании структурных фазовых переходов неизменно ассоциируется с теорией Ландау *фазовых переходов второго рода*. Действительно, именно в работах Л.Д.Ландау^[1], рассматривавших только переходы второго рода, были сформулированы основные понятия и принципы, как оказалось, более общего феноменологического метода анализа фазовых переходов, которые позволили позже построить полную теорию явления, включающую и переходы первого рода.

Теория Ландау является именно феноменологической – она не ставит своей целью установить наличие фазового перехода в какой-либо системе, напротив, *экспериментально* установленный факт фазового перехода служит отправной точкой теории. Целью же феноменологической теории Ландау является согласованное, основанное на соображениях симметрии описание изменений *микроскопических* характеристик кристалла при переходе (пространственной симметрии, кристаллической структуры, фононных спектров и т.п.) и измеренных аномалий в поведении *макроскопических* величин (тепловых, электрических, упругих, оптических и т.д.). Более того, уже в первых работах, использовавших феноменологический подход, было показано, что поведение некоторых измеряемых характеристик кристаллов не зависит от микроскопических особенностей механизмов фазовых переходов, а определяется исключительно средней симметрией кристалла и тем, как эта симметрия изменяется при переходе.

^[1] Ландау Л.Д. ЖЭТФ, 7, 19 (1937); и Ландау Л.Д. ЖЭТФ, 7, 627 (1937)

Феноменологический подход был предложен Ландау для переходов второго рода, непрерывный характер которых сыграл существенную роль в выработке основополагающих принципов теории. Несмотря на то, что впоследствии это первоначальное ограничение было снято, и теория распространена и на переходы первого рода, мы, следуя традиции, начнем наше рассмотрение с примера непрерывного структурного перехода типа смещения.

1.1. ГИПОТЕТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ

Рассмотрим воображаемый ионный кристалл тетрагональной симметрии $P4/mmm$, элементарная ячейка которого показана на Рис.1.1(а). Катионы занимают узлы примитивной тетрагональной решетки Бравэ, анионы находятся в центре ячеек. Такая centrosymmetrichная структура предполагается стабильной при температурах выше T_C . Ниже температуры перехода предпо-

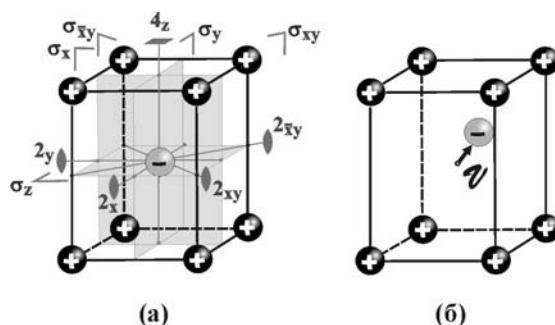


Рисунок 1.1 Понижение симметрии кристалла в результате смещения аниона: (а) Исходная тетрагональная структура симметрии $P4/mmm$. (б) Низкосимметричная структура, искаженная смещением центрального иона в произвольном направлении (v_x, v_y, v_z) .

Таблица 1.1 Преобразование компонент вектора смещения (v_x, v_y, v_z) под действием элементов симметрии группы $P4/mmm$

G_0	C_4	C_2	C_4^3	σ_x	σ_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	σ_{xy}	$\sigma_{\bar{xy}}$	I	S_4^3	σ_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}	$U_{\bar{xy}}$
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	$-v_x$

жим стабильной другую, деформированную структуру, в которой центральный анион сдвинут в произвольном направлении и уже не занимает симметричной позиции. Будем характеризовать изменение его положения в ячейке вектором $\mathbf{v}=(v_x, v_y, v_z)$; высокосимметричная структура $4/mmm$ соответствует $\mathbf{v} = 0$.

Проанализируем вариации вектора \mathbf{v} при изменении температуры кристалла. Теория Ландау рассматривает смещения аниона (v_x, v_y, v_z) как вариационные степени свободы системы. Равновесные значения $\mathbf{v}_{eq}(T, P)$ при любых заданных T и P могут

быть найдены путем минимизации некой вариационной свободной энергии $F(T, P, \nu)$. Соответственно, равновесной энергией системы будет $F_{eq}(T, P) = F(T, P, \nu_{eq})$.

Таким образом для дальнейшего описания системы необходимо конкретизировать вид вариационной свободной энергии как функции компонент вектора ν . Основным здесь является предположение о *непрерывности* фазового перехода. Это означает, во-первых, что непрерывными считаются изменения компонент вектора ν в точке перехода $T = T_C$. Во-вторых, предполагается, что сама свободная энергия F является функцией регулярной, то есть непрерывной и дифференцируемой во всем рассматриваемом интервале вариации параметров, что позволяет разложить её в ряд Тэйлора вблизи точки перехода (T_C, P_C, ν_0) . Подчеркнем, что в силу малости вариационных параметров вблизи точки перехода, функция $F(T, P, \nu)$ будет равна сумме первых членов своего разложения в ряд Тэйлора по переменным ν , $|T - T_C|$, $|P - P_C|$.

1.2. ПАРАМЕТР ПОРЯДКА И ЕГО СИММЕТРИЯ

Пример, представленный в предыдущем разделе, позволяет заключить, что возникновение ненулевого параметра ν , характеризующего величину и направление смещения аниона из симметричной позиции, приводит к фазовому переходу в кристалле с понижением симметрии от G_0 до G_d . Проследим теперь за преобразованиями ν под действием элементов симметрии исходной фазы [Рис. 1.1(a)]. Таблица 1.1 суммирует результаты такой операции для всех 16 элементов симметрии группы кристаллического класса $4/m\bar{3}m$. Легко видеть, что набор вариационных переменных (ν_x, ν_y, ν_z) разбивается на два независимых. Проекция вектора ν_z либо остается неизменной, либо меняет знак под действием элементов симметрии из группы G_0 . Таким образом мы имеем все основания рассматривать ν_z в качестве базисного вектора некоторого одномерного векторного

пространства. Такое пространство, в силу того, что оно не содержит подпространств меньшей размерности, называется *неприводимым инвариантным* относительно группы G_0 .

В противоположность v_z компоненты v_x и v_y под действием половины из 16 элементов симметрии переходят друг в друга. Они образуют, таким образом базис двумерного векторного пространства, инвариантного и неприводимого относительно G_0 . Заметим, что полный набор компонент (v_x, v_y, v_z) также является базисом инвариантного трехмерного векторного пространства, однако пространство это не является неприводимым. Оно содержит, как мы выяснили, два подпространства, задаваемых базисами $\phi_1(z) = v_z$ и $\phi_2(x,y) = (v_x, v_y)$, и является *приводимым*. Два набора переменных (v_z) и (v_x, v_y) , таким образом, могли бы рассматриваться независимо друг от друга.

Таблица 1.2 представляет в матричном виде преобразования, совершаемые элементами группы $G_0 = P4/mmm$ над компонентами вектора \mathbf{v} (см. Табл. 1.1). Трехмерные матрицы преобразований вектора \mathbf{v} были бы квазидиагональными, имея на диагонали одномерную (координата z) и двумерную (x,y) матрицы. Матричное представление, в полном соответствии с вышесказанным, оказывается приводимым, и в Табл. 1.2 оно уже разделено на неприводимые части. Сравнивая полученные наборы матриц с таблицами неприводимых представлений точечной группы $4/mmm$, легко узнать в них два неприводимых представления: одномерное A_{2u} и двумерное E_u , образующих приводимое векторное представление этой группы. Последнее не является удивительным, так как мы исследовали выше преобразования именно вектора, а независимость (приводимость) преобразований в базальной плоскости и вдоль выделенной оси естественна для тетрагональной симметрии.

Таблица 1.2 Матрицы, описывающие преобразования компонент вектора (v_x, v_y, v_z) в Таб. 1.1

C_4	C_2	C_4^3	σ_x	σ_y
1	1	1	1	1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

σ_{xy}	$\sigma_{\bar{x}y}$	I	S_4^3	σ_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}	$U_{\bar{x}y}$
-1	-1	-1	-1	-1
$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что искажение кристаллической структуры может быть разложено, как по базису, по вариационным степеням свободы, которые, в свою очередь, образуют базисы неприводимых векторных (под)пространств. Иными словами, мы можем определить параметр порядка (ПП) для фазового перехода, причем компоненты такого ПП преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии G_0 высокосимметричной фазы.

Теория Ландау в своем классическом виде предполагает определенное соответствие между элементами групп симметрии структур до и после фазового перехода. Низкосимметричная структура симметрии G_d рассматривается как слегка искаженная симметричным образом высокосимметричная G_0 . Вследствие этого изменение плотности вероятности распределения атомов в структуре при переходе может быть разложено по симметричным базисным функциям $\phi_{ki}(\mathbf{r})$ неприводимых представлений группы G_0 :

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_d(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) = \sum \eta_{ki} \phi_{ki}(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

где η_{ki} – компоненты ПП, \mathbf{k} – вектор обратного пространства, характеризующий изменение при переходе трансляционной симметрии кристалла; i – номер неприводимого представления. Набор скалярных величин $\{\eta_{ki}\}$ характеризует «вес» соответствующего «элементарного» симметричного искажения в общем искажении структуры при фазовом переходе. Линейная связь между скалярными компонентами ПП η_{ki} и базисными функциями $\phi_{ki}(\mathbf{r})$, которые в рассмотренном примере являлись векторами, но могли бы иметь и иной физический смысл, указывает на идентичность их симметричных свойств: они преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению группы G_0 . Каждый из наборов $\{\eta_{ki}\}$ и $\{\phi_{ki}(\mathbf{r})\}$ образует базис соответствующего неприводимого представления и, следовательно, любой из них может использоваться в качестве вариационного параметра для неравновесной свободной энергии. В феноменологической теории Ландау принято оперировать первым из наборов – скалярными $\{\eta_{ki}\}$.

1.3. ВАРИАЦИОННАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ. ПОТЕНЦИАЛ ЛАНДАУ

В термодинамике система характеризуется в каждой точке фазового пространства (то есть при некоторых заданных внешних условиях) своей свободной энергией:

$$F = \langle E \rangle - TS = -k_B T \cdot \ln Z = -k_B T \cdot \ln \int \exp\left\{-\frac{1}{T} E(q)\right\} d\Gamma. \quad (1.2)$$

В уравнении (1.2) k_B это константа Больцмана, Z – статистическая сумма, а интегрирование проводится по всему фазовому пространству. Как мы установили выше, в феноменологическом подходе Ландау все степени свободы разделены на две категории: а) ограниченное число «критических» (вариационных, неравновесных), ответственных за понижение симметрии кристалла [см. уравнение (1.1)], и б) множество остальных переменных, вариации которых не приводят ни к изменению симметрии системы, ни к каким-либо сингулярностям в её свободной энергии. Потенциал F , таким образом, приобретает вид:

$$F = -k_B T \cdot \ln \int \exp\left\{-\frac{1}{T} [E_0(q) + E_1(q, \eta)]\right\} d\Gamma = F_0(P, T, \dots) + F_L(P, T, \eta). \quad (1.3)$$

Функция F_L в выражении (1.3), называемая также потенциалом Ландау, является вариационной, а не равновесной энергией, так как она вычисляется для произвольного значения ПП. Равновесным же $F_L^{eq}(P, T) = F(P, T, \eta_0)$ становится то значение потенциала, которое получено в результате минимизации F_L как функции ПП:

$$\frac{\partial F_L(\eta)}{\partial \eta} = 0. \quad (1.4)$$

Потенциал Ландау является, таким образом, непроинтегрированной по нескольким переменным частью термодинамического потенциала системы.

Вариационная свободная энергия (потенциал Ландау), как и всякая энергия, является скалярной величиной. Вследствие этого она должна быть инвариантной относительно всех преобразований из группы симметрии высокосимметричной фазы G_0 : структуры, искаженные произвольным смещением ν , также как и смещением ν' , полученным из ν действием элемента симметрии из G_0 , должны иметь одинаковые энергии. В силу линейности преобразований симметрии, в разложении энергии члены разных степеней не переходят друг в друга, и группы полиномов одной степени сами по себе являются инвариантами. Следовательно, разложение потенциала Ландау должно быть проведено по однородным инвариантным комбинациям компонент ПП, то есть по соответствующему базису полиномиальных инвариантов.

1.4. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЙ ПП : ПОТЕНЦИАЛ ЛАНДАУ

Общая форма потенциала Ландау $F_L(T, P, \eta)$ полностью определяется симметрией ПП, то есть не зависит от конкретных моделей, принятых для перехода. Равновесные же значения компонент ПП как функций феноменологических параметров находятся путем минимизации потенциала F и, принимая во внимание соответствующие математические упрощения, уже зависят от специфических моделей, выбранных для аппроксимации $F_L(\eta)$. Наиболее важным в таких моделях является выбор максимальной степени полиномов, до которой $F_L(\eta)$ раскладывается в ряд Тэйлора.

Анализ симметричных свойств смещения ν , понижающего симметрию нашего гипотетического кристалла (см. Раздел 1.2), позволил заключить, что мы имеем дело с двумя параметрами порядка : однокомпонентным $\eta = \nu_z$ и двухкомпонентным

$\xi=(v_x, v_y)$, преобразующимся по разным неприводимым представлениям группы $G_0=P4/mmm$. Поскольку их действие на структуру в существенной степени независимо, продолжим наше рассмотрение для простейшего из них, $\eta=v_z$, что позволит нам, без особого усложнения математического аппарата, максимально полно исследовать термодинамические свойства системы.

Закон преобразования ПП η под действием элементов симметрии группы G_0 (см. Табл.1.2) указывает на наличие в целом рациональном базисе единственного инварианта $I=\eta^2$, по которому и следует раскладывать потенциал Ландау :

$$F_L(P, T, \eta) = a_1 I + a_2 I^2 + a_3 I^3 = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6. \quad (1.5)$$

Потенциал шестой степени (1.5) является «каноническим» в феноменологической теории, так как, несмотря на свою математическую простоту, уже позволяет исследовать основные особенности не только непрерывных (второго рода), но и скачкообразных (первого рода) фазовых переходов. Фазовые переходы во многих системах характеризуются именно таким однокомпонентным ПП, а ещё больше примеров может быть найдено, когда сложная задача с многокомпонентным ПП сводится к исследованию именно такого «эффективного» потенциала.

Требование положительности $F(\eta)$ во всем интервале возможных изменений η устанавливает ограничение на знак коэффициента при члене высшей степени в разложении (1.5): $a_3 > 0$. Равновесные значения ПП, минимизирующие неравновесный потенциал, получаются как решения «уравнений состояния»:

$$\frac{dF}{d\eta} = 2\eta \cdot (a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4) = 0. \quad (1.6)$$

Два типа решений уравнения (1.6):

$$I: \eta_1 = 0; \quad (1.7a)$$

$$\text{II} : (a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4) = 0; \quad \eta_{II}^2 = \frac{-a_2 \pm \sqrt{a_2^2 - 3a_1a_3}}{3a_3} \quad (1.76)$$

соответствуют: (I) исходной высокосимметричной фазе $G_0 = P4/mmm$; (II) деформированным низкосимметричным состояниям кристалла.

1.5. СИММЕТРИЯ ИСКАЖЕННОЙ СТРУКТУРЫ

Возникновение ненулевого $\eta_{II} \neq 0$ в точке перехода вызывает искажение исходной структуры, описываемое функцией $\Delta\rho(\mathbf{r})$ [см. уравнение (1.1)]. Определим симметрию такой деформированной структуры. Для того возможны два пути: (а) прямое использование структурной информации; (б) теоретико-групповая процедура. Первый состоит в простой проверке, какие из элементов симметрии группы $G_0 = P4/mmm$ оставляют неизменной новую, диссимметричную структуру с анионом, сдвинутым из centrosymmetric позиции вдоль оси \mathbf{z} . Легко видеть, что центр инверсии, а также все плоскости отражения и оси второго порядка перпендикулярные этой оси не переводят новую структуру саму в себя и, следовательно, не входят в группу симметрии новой фазы. Оставшиеся элементы образуют группу полярного класса $G_a = P4mm$. Следует отметить, что простота такого метода определения группы симметрии является кажущейся. Она обусловлена как простотой исходной гипотетической структуры, так и наглядностью соответствующего ПП. Анализ реальных систем и переходов в них более сложен, а потому не столь эффективен.

Второй метод не использует никакой структурной информации, а исследует инвариантность равновесного ПП η_{II} , соответствующего диссимметричной фазе, относительно действий элементов симметрии из группы $G_0 = P4/mmm$. Поскольку на компоненты ПП действуют не сами элементы g_i

группы, а соответствующие им матричные элементы $M(g_i)$ неприводимого представления, то мы и должны отобразить те элементы симметрии группы, относительно чьих матриц в представлении инвариантен равновесный ПП. В рассмотренном случае однокомпонентного ПП его значение $\eta_1 \neq 0$ инвариантно относительно элементов $(+1)$ одномерного неприводимого представления A_{2u} из Табл. 1.2. Элементы симметрии группы $G_0 = P4/mmm$, соответствующие такой одномерной единичной матрице, образуют ту же группу $G_{\bar{d}} = P4mm$, что была получена нами выше путем геометрических манипуляций со структурой. Заметим, что в теории групп такую группу элементов, соответствующих единичному элементу матричной группы НП называют ядром гомоморфизма представления.

1.6. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЙ ПП : ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Условия минимума энергии

$$\frac{d^2 F}{d\eta^2} \geq 0 \quad (1.8)$$

для каждой из фаз, наряду с требованием положительности решений–квадратов ПП (1.7б) реализуются в фазовую диаграмму (в координатах феноменологических параметров a_1 - a_2), приведенную на Рис.1.2. Равенства в (1.8) позволяют вычислить линии потери устойчивости фаз:

$a_2 > 0$: $a_1 = 0$ – «нижний» предел фазы I,

«верхний» предел фазы II; (1.9а)

$a_2 < 0$: $a_1 = 0$ – «нижний» предел фазы I, (1.9б)

$a_1 = \frac{a_2^2}{3a_3}$ – «верхний» предел фазы II. (1.9в)

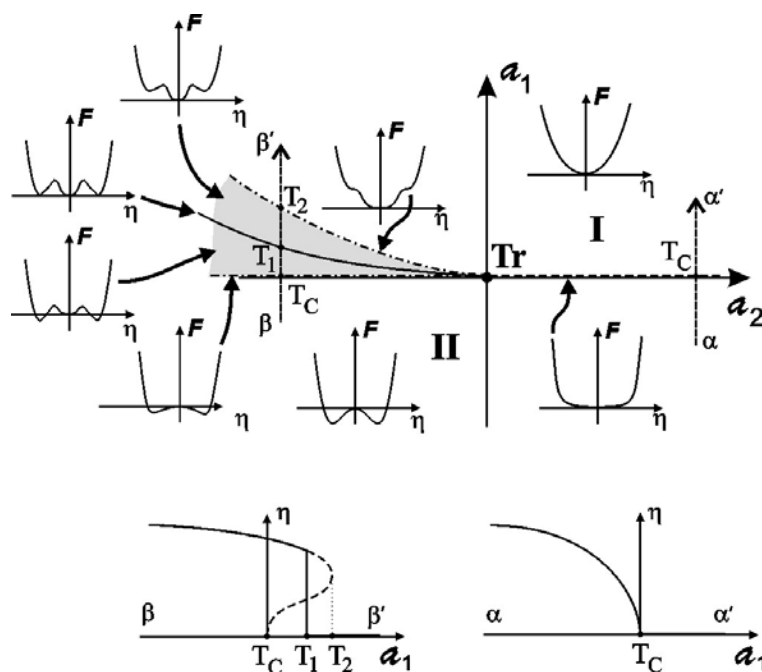


Рисунок 1.2 Фазовая диаграмма, соответствующая модельному потенциалу (1.5). Сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии – линии переходов первого и второго рода, а также линии потери устойчивости фаз, соответственно. Трикритическая точка Tr разделяет линии переходов второго рода $T=T_C$ ($a_2>0$) и переходов первого рода $T=T_1$ ($a_2<0$). Заштрихована область сосуществования фаз I и II. Профиль потенциала Ландау $F_L(\eta)$ показан в характерных областях и на линиях фазовой диаграммы. Внизу показана типичная функциональная зависимость параметра порядка от феноменологического коэффициента a_1 в двух трансформационных режимах.

При положительном a_2 [условие (1.9a)] области устойчивости фаз I и II не перекрываются, и переход между ними, таким образом, непрерывен. Иная картина наблюдается для

отрицательного a_2 . В области фазовой диаграммы, ограниченной линиями (1.9б) и (1.9в), фазы I и II сосуществуют, указывая на то, что переход между ними является переходом первого рода. Поскольку мы, следуя принципу Максвелла, считаем точкой перехода ту, где энергии соответствующих фаз равны, $F_I = F_{II}$, то линия переходов второго рода $a_1 = 0$ ($a_2 > 0$) совпадает с линиями устойчивости обеих фаз. При $a_2 < 0$ линия переходов первого рода между I и II

$$a_1 = \frac{a_2^2}{4a_3} \quad (1.10)$$

лежит, естественно, в пределах области сосуществования этих фаз. Два этих трансформационных режима разделены на фазовой диаграмме трикритической точкой $Tr(a_1 = 0, a_2 = 0)$.

1.7. ОТ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕННЫМ : ВАРИАЦИИ СВОЙСТВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ

В феноменологической теории, вследствие её происхождения от теории непрерывных переходов и, соответственно, использования разложений по малым параметрам, принято считать, что в выражениях для потенциала Ландау типа (1.5) : (а) лишь коэффициенты при низших степенях зависят от интенсивных термодинамических переменных, таких как приведенные температура $(1 - T/T_C)$ или давление $(1 - P/P_C)$; и (б) зависимость эта не выше чем линейная. В предположении, что только a_1 в (1.5) линейно зависит от температуры: $a_1(T) = a_{10}(T - T_C)$, рассмотрим тепловые эффекты при фазовом переходе, характерные для этой модели.

1.7.1. *Теплота перехода*

Скрытая теплота перехода L пропорциональна разности энтропий фаз граничащих в точке перехода T_1 (или T_C , если переход непрерывный) $\Delta S = S_I - S_{II}$: $L = T_1 \Delta S(T_1)$. Энтропия каждой из фаз находится из равновесной энергии $F_{eq}(T, P, \eta_0)$:

$$S = - \left(\frac{\partial F_{eq}}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial F_L^{eq}}{\partial T} \right)_P = S_0 + S_L, \quad (1.11)$$

где F_0 и S_0 – свободная энергия и энтропия, относящиеся к «некритическим» степеням свободы (см. раздел 1.3) и общие, таким образом, для всех фаз. Добавочная энтропия S_L , принимая во внимание зависимость от температуры только a_1 :

$$S_L = - \frac{\partial F_L}{\partial T} = - \frac{\partial F_L}{\partial a_1} \cdot \frac{\partial a_1}{\partial T} = - \eta^2 \cdot \frac{\partial a_1}{\partial T} = - a_{10} \eta^2. \quad (1.12)$$

Таким образом при переходе второго рода между I и II (то есть при $a_2 > 0$) $\Delta S_{I-II} = 0$, и, следовательно, скрытая теплота L_{I-II} тоже равна нулю.

При $a_2 < 0$ величина скачка энтропии на линии переходов первого рода, задаваемой уравнением (1.9в), уже отлична от нуля:

$$\Delta S_{I-II} = - \frac{a_{10} a_2}{6 a_3}.$$

Обратим внимание на то, что предполагая температурно-зависимым только коэффициент a_1 при квадратичном члене в F_L , мы приходим к заключению, что избыточная энтропия S_L есть гармоническая функция ПП: $S_L \propto \eta^2$ (1.11). Таким образом, именно обратная гипотеза о гармоничности S_L сводит набор температурно-зависимых коэффициентов в потенциале Ландау к единственному $a_1(T)$. Признание же функции $S_L(\eta)$ ангармоничной делает такими же и другие коэффициенты.

1.7.2. Удельная теплоемкость

Аномальная часть удельной изобарической теплоемкости, например, можно вычислить, используя выражения (1.11-1.12) для энтропии:

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 F_{eq}}{\partial T^2} \right)_P, \quad (1.13)$$

где F_{eq} есть потенциал Ландау, в который подставлены минимизирующие его значения ПП. Тогда скачек удельной теплоемкости c_P при непрерывном переходе ($a_2 > 0$) составит:

$$\Delta c_P(a_2 > 0) = T_C \cdot \frac{a_{10}^2}{2a_2}, \quad (1.14)$$

а в режиме перехода первого рода ($a_2 < 0$):

$$\Delta c_P(a_2 < 0) = \frac{a_{10}^2}{a_2} \left(\frac{a_2^2}{4a_{10}a_3} + T_C \right). \quad (1.15)$$

1.7.3. Восприимчивости, связанные с ПП

Восприимчивость системы χ_η определяется как предел удельного значения отклика системы при стремлении к нулю внешнего (измерительного) поля :

$$\chi_\eta = \lim_{\varepsilon_\eta \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \varepsilon_\eta} \right)_{\eta^0}, \quad (1.16)$$

где ε_η – это поле, сопряженное величине η . Например, в рассмотренном выше примере перехода с векторным ПП $\eta = v_z$ и возникающей в связи с этим переходом макроскопической спонтанной поляризацией p_z , сопряженным является электрическое поле, а χ_η пропорциональна диэлектрической восприимчивости системы.

Таблица 1.3 Тепловые характеристики фазовых переходов в модели (1.5)

Переход I-II	Температура перехода T_I	Скрытая теплота L	Скачек теплоемкости Δc_p	Ширина области сосущество- вания фаз
$a_2 > 0$ (II род)	T_C	0	$T_C \cdot \frac{a_{10}^2}{2a_2}$	0
$a_2 < 0$ (I род)	$T_C + \frac{a_2^2}{4a_{10}a_3}$	$-T_1 \cdot \frac{a_{10}a_2}{6a_3}$	$\frac{a_{10}^2}{a_2} \left(\frac{a_2^2}{4a_{10}a_3} + T_C \right)$	$a_1 = \frac{a_2^2}{3a_3}$

Рассмотрим поведение кристалла, испытывающего фазовый переход, в слабом поле ε_η . Для расчета его равновесного состояния необходимо к потенциалу Ландау типа (1.5) добавить энергию ПП во внешнем поле :

$$F = F_L - \eta \cdot \varepsilon_\eta. \quad (1.17)$$

Минимизируя F по η , дифференцируя затем полученное выражение по ε_η и устремляя ε_η к нулю, находим выражение для обратной восприимчивости χ_η^{-1} (обратная восприимчивость просто наглядней отражает особенности функции):

$$\chi_I^{-1} = 2a_1, \quad (1.18a)$$

$$\chi_{II}^{-1} = -8(a_1 + a_2\eta^2). \quad (1.18b)$$

Подставив же в уравнения (1.18) равновесные значения ПП на линии фазовых переходов, получим величины скачков обратной восприимчивости при переходе :

$$(a_2 > 0) \quad \Delta\chi_{I-II}^{-1} = 0; \quad (1.19a)$$

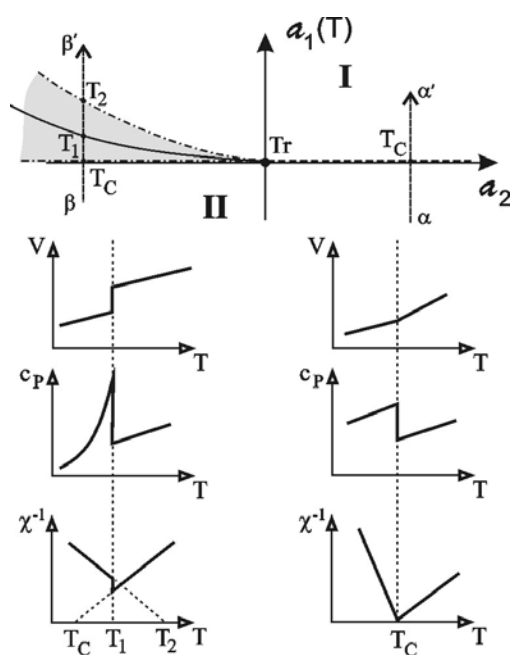


Рисунок 1.3 Температурное поведение объема V , удельной теплоемкости c_p и обратной восприимчивости χ^{-1} для разных термодинамических траекторий ($a_2 < 0$ и $a_2 > 0$) в модели (1.5).

$$(a_2 < 0) \quad \Delta\chi_{I-II}^{-1} = \frac{5a_2^2}{2a_3}. \quad (1.19b)$$

Таблица 1.3 и Рис. 1.3 суммируют результаты анализа поведения некоторых макроскопических параметров системы при фазовом переходе, моделируемом неравновесной энергией (1.5).

2. Общие принципы феноменологического описания фазовых переходов

Сформулируем теперь в общем виде основные принципы феноменологической теории Ландау фазовых переходов, которым мы следовали при рассмотрении гипотетического примера в предыдущем разделе. Наиболее важными этапами в феноменологическом рассмотрении являются: (а) выделение набора вариационных степеней свободы – определение *параметра порядка* для фазового перехода; (б) построение вариационной (неравновесной) свободной энергии системы как функции компонент ПП – *потенциала Ландау*; (в) минимизация свободной энергии и нахождение различных равновесных состояний системы – *низкосимметричных фаз*.

2.1. ПАРАМЕТР ПОРЯДКА И СТРУКТУРА ДИССИММЕТРИЧНЫХ ФАЗ

Структуры фаз, превращающихся друг в друга при фазовом переходе, задаются функциями $\rho_0(\mathbf{r})$ и $\rho_d(\mathbf{r})$ – средними плотностями вероятности распределения заряда (массы). Как и характеризуемые структуры, функции $\rho_0(\mathbf{r})$ и $\rho_d(\mathbf{r})$ имеют симметрию G_0 и G_d , описываемую одной из 230 пространственных групп. Искажение структуры при фазовом переходе, $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_d(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$, раскладывается по ортонормированным функциям

$$\phi_{kn\alpha}(\mathbf{r}) = U_{kn\alpha}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

которые образуют базисы физически неприводимых представлений (НП) τ_n группы G_0 :

$$\Delta\rho(x, y, z) = \sum_{kn\alpha} \eta_{kn\alpha} \cdot \phi_{kn\alpha}(x, y, z), \quad (2.2)$$

где η_{kna} – скалярные коэффициенты разложения, не зависящие от x , y и z . Векторы обратного пространства \mathbf{k} характеризуют изменения функции $\phi_{kna}(\mathbf{r})$ под действием трансляционных элементов из группы G_0 , они образуют неприводимые звезды векторов обратного пространства. Индекс n нумерует неприводимые представления группы G_0 , а α – базисные функции каждого НП τ_n . Функции $U_{kna}(\mathbf{r})$ из (2.1) определены внутри примитивной ячейки кристалла, а векторы \mathbf{k} – внутри соответствующей зоны Бриллюэна.

Разложение (2.2) проводится по функциям, представляющим из себя произведения скаляров η_i на функции координат ϕ_i , причем набор функций $\{\phi_i\}$ является полным. Можно считать поэтому, что под действием матриц $M(g_i)$, соответствующих в НП элементам симметрии g_i группы G_0 , преобразуются не сами функции $\phi_{kna}(\mathbf{r})$, а коэффициенты перед ними, то есть набор $\{\eta_{kna}\}$ также образует базис соответствующего НП τ_n . Таким образом, мы фиксируем функции $\phi_{kna}(\mathbf{r})$, содержащие информацию о *структуре* кристалла (то есть они имеют, в результате, определенный вид, задаваемый симметрией, и нормированную амплитуду), а скалярные коэффициенты η_{kna} определенные только на уровне *симметрии* кристалла, считаем вариационными параметрами. Возникновение введенного подобным образом *параметра порядка* $\eta \neq 0$ должно приводить, следуя (2.2), к искажениям структуры и понижению симметрии кристалла. ПП, следовательно, становится вариационным параметром неравновесной свободной энергии.

2.2. НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И СТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ

Неравновесный термодинамический потенциал теории Ландау является нелинейным функционалом плотности распределения заряда :

$$F[\rho_d(\mathbf{r})]=F_0[\rho_0(\mathbf{r})]+F_L[\rho_0(\mathbf{r}),\Delta\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.3)$$

Каждая из энергий в (2.3) есть скаляр, некое число, а $F_0[\rho_0(\mathbf{r})]$, естественно, обладает симметрией исходной высокосимметричной фазы G_0 , так как сама структура, описываемая функцией $\rho_0(\mathbf{r})$, инвариантна относительно любых преобразований из группы G_0 . Но раз это так, то и $F[\rho_d(\mathbf{r})]$ и $F_L[\rho_0(\mathbf{r}),\Delta\rho(\mathbf{r})]$ инвариантны относительно G_0 , понижая свою симметрию лишь при подстановке равновесных значений ПП.

Если вариационный функционал $F_L[\rho_0(\mathbf{r})]$ инвариантен в координатном пространстве относительно всех преобразований g_i пространственной группы G_0 , то он же как функция компонент ПП $F_L(\boldsymbol{\eta}_i)$ инвариантен относительно всех преобразований матрицами $M(g_i)$ « активного » неприводимого представления τ_n группы G_0 , по которому преобразуется ПП. Таким образом, он может быть представлен как целая рациональная функция $F_L(I_j)$ однородных полиномов $I_1(\eta_i), \dots, I_n(\eta_i)$, образующих целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) группы матриц НП. Последующее разложение в ряд Тэйлора, следовательно, необходимо проводить по степеням полиномов из ЦРБИ.

Однако, прежде чем конкретизировать полиномиальную форму вариационной энергии $F_L(\boldsymbol{\eta}_i)$ для m -компонентного ПП и пытаться решать соответствующую систему уравнений состояния :

$$\frac{\partial F(\{\eta_i\})}{\partial \eta_j} = 0 \quad (i, j=1, \dots, m), \quad (2.4)$$

следует констатировать, что все математические трудности, связанные с выбором максимальной степени разложения $F_L(\boldsymbol{\eta}_i)$ в ряд и последующими попытками решить уравнения максимально высоких степеней, происходят из стремления использовать явный вид решений таких уравнений. Введем поэтому промежуточный этап в процедуру решения уравнений (2.4) и исследуем пока только симметрию этих уравнений и их возможных решений.

2.2.1. Пространство параметра порядка

Изложенная ниже геометрическая интерпретация задачи о нахождении минимумов свободной энергии была предложена Ю.М.Гуфаном в его статье^[2] и развита в последующих его работах. Подробное изложение метода, а так же полную библиографию можно найти в монографиях автора метода (см. раздел Рекомендуемая литература). Здесь мы будем следовать логике и использовать аргументы, предложенные ранее Ю.М.Гуфаном.

Рассмотрим m -мерное эвклидово пространство ε_m , размерность которого совпадает с размерностью активного НП τ_n . На осях выбранной в таком ε_m -пространстве декартовой системы координат будем откладывать значения компонент ПП η_1, \dots, η_m . Совокупность скалярных величин $\{\eta_k\}$ можно считать проекциями m -мерного вектора на орты ε -пространства $\{e_1, \dots, e_m\}$. Тогда и неравновесный потенциал $F(\boldsymbol{\eta})$ можно рассматривать как скалярную функцию, определяемую в ε_m , а её производную по компонентам ПП $\{\partial F / \partial \boldsymbol{\eta}\} = \{\partial F / \partial \eta_i\}$ как вектор-функцию в ε -пространстве.

Набор матриц неприводимого представления образует группу, которую мы будем называть \mathcal{L} -группой. В англоязычной литературе такую матричную группу принято называть образом I_0 (image group) гомоморфизма группы G_0 ^{a)}. Все матрицы группы

^[2] Гуфан Ю.М. *ФТТ*, **13**, 225 (1971)

^{a)} Напомним, что ядром гомоморфизма является набор элементов $\{g_i\}$ группы G_0 , матрицы которых совпадают с единичной матрицей в пространстве ε_m . Мы уже отмечали, например, в Разделе 1, что ядром гомоморфизма в случае одномерного представления A_{2n} группы $G_0 = P4/mmm$ в Табл.1.2 является $K = G_d = P4mm$. В случае двухмерного представления E_u таких элементов всего два: E и σ_z , и ядром гомоморфизма является группа $K = Pm$. Если K содержит только тривиальное преобразование E , говорят об изоморфном отображении множества элементов группы симметрии G_0 на множество матриц НП.

\mathcal{L} ортогональны, так как в НП они являются действительными и унитарными. Их действие на компоненты ПП можно рассматривать как геометрические преобразования в ε -пространстве, которые сохраняют начало координат и длины векторов. В пространстве ε_m группу матриц НП можно поэтому интерпретировать как *точечную* группу $\mathcal{L}(\tau_n)$, точнее, как её векторное представление.

Пространственные группы являются группами бесконечного порядка, поскольку они содержат, наряду с конечным числом поворотов и отражений, бесконечное число трансляций, образующих подгруппу целочисленных трансляций кристаллической решетки. Экспоненциальные функции в (2.1) образуют базисы НП такой подгруппы трансляций. Ядро гомоморфизма $K(\tau_n)$ по представлению τ_n вследствие этого оказывается группой бесконечного порядка. Единичной матрице НП соответствует не только конечное число элементов симметрии $\{g_i\}$, но и все эти элементы, «умноженные» на бесконечное число целочисленных трансляций решетки, для которых $\exp(ik_j r) = 1$.

Подавляющее число случаев фазовых переходов в кристаллах сопряжено либо с сохранением его трансляционной симметрии (неизменные элементарные трансляции, ферродисторсионный переход), либо с *кратным* увеличением трансляций решетки (антиферродисторсионный переход). В этих случаях векторы k_j , характеризующие НП, по которому преобразуются компоненты ПП, имеют выделенную симметрию в обратном пространстве, то есть симметрия соответствующих точек в зоне Бриллюэна отличается от симметрии всех близлежащих (например, вершины ЗБ). Оказывается что для всех 230 пространственных групп с тысячами их НП существует всего 106 таких матричных групп $\mathcal{L}(\tau_n)$ разной размерности. Отметим в заключение, что описание переходов в длиннопериодические или несоизмерные структуры не меняет схемы рассмотрения фазового перехода, затрагивая лишь порядок группы $\mathcal{L}(\tau_n)$.

2.2.2. Минимумы свободной энергии : Инвариантные подпространства пространства ПП

Как отмечалось выше, неравновесный термодинамический потенциал F_L инвариантен относительно всех элементов симметрии из группы G_0 , и, следовательно, как функция ПП η , он инвариантен относительно всех преобразований из группы $\mathcal{L}(\tau_n)$. Тогда набор производных из (2.4) $\{\partial F/\partial \eta_1, \dots, \partial F/\partial \eta_n\} = \nabla F(\eta)$ преобразуется под действием элементов $M(g_i)$ из группы $\mathcal{L}(\tau_n)$ так же, как и компоненты вектора η в ε -пространстве. Рассмотрим какое-либо направление в ε -пространстве, задаваемое вектором η_α^0 и его подпространство изотропии симметрии \mathcal{H}_α . В этом случае $\nabla F(\eta_\alpha^0)$ и η_α^0 направлены как два вектора, первый – ковариантный, второй – контравариантный, имеющие одинаковые симметричные свойства. Это означает, что и $\nabla F(\eta_\alpha^0)$ принадлежит к тому же пространству изотропии \mathcal{H}_α и, следовательно, для доказательства наличия экстремума в направлении η_α^0 достаточно рассмотреть функцию одной переменной $F(\eta_\alpha^0)$ вдоль направления η_α^0 . В то же время можно показать, что одномерные пространства изотропии подобных типов с необходимостью являются направлениями максимальной симметрии в ε -пространстве. Все это, в свою очередь, означает, что направления максимальной симметрии в пространстве ПП соответствуют экстремумам свободной энергии.

Очевидным становится метод перечисления всех возможных различных по симметрии решений уравнений состояния (2.4) феноменологической теории : необходимо просто найти все подгруппы \mathcal{H}_α точечной группы $\mathcal{L}(\tau_n)$, оставляющие инвариантными некоторые подпространства меньшей размерности. Только эти подгруппы \mathcal{H}_α оставляют инвариантными соответствующие векторы η_α^0 и, следовательно, они могут характеризовать симметрию решений уравнений (2.4). Пространственная симметрия фазы, соответствующей решению η_α^0 системы уравнений состояния, которое, в свою очередь,

инвариантно относительно набора матричных элементов $\{M(g_i)\} = \mathcal{H}_\alpha$ определяется группой

$$G_d^\alpha = K(\tau_n) + g_1 \cdot K(\tau_n) + \dots + g_r \cdot K(\tau_n). \quad (2.5)$$

Таким образом, а) перечисление всех подгрупп \mathcal{H}_α группы симметрии ПП $\mathcal{L}(\tau_n)$, б) нахождение для них инвариантных векторов η_α^0 , и в) определение пространственной симметрии соответствующих фаз в соответствии с (2.5), полностью решает задачу перечисления всех низкосимметричных фаз G_d^α системы, связанных с заданным ПП. Особо подчеркнем, что само решение не потребовало никаких предположений о виде функциональной зависимости $F_L(\eta)$ – решалась чисто геометрическая задача в многомерном пространстве ПП, то есть рассмотрение было *безмодельным*.

2.3. ПРИМЕР ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА С ДВУХКОМПОНЕНТНЫМ ПП

Применим изложенный выше метод к исследованию возможных фазовых переходов в структуре симметрии $P4/mmm$ (Рис.1.1), описаной в Разделе 1. Теперь, в отличие от предыдущего примера, параметр порядка будет преобразовываться по неприводимому представлению E_u из центра ЗБ примитивной тетрагональной решетки.

2.3.1. Параметр порядка. Пространство ПП и его подпространства изотропии

В большинстве случаев феноменологическая процедура исследования фазовых переходов в системе с известной структурой или хотя бы с известной её пространственной симметрией начинается с одной из двух групп вопросов.

(А) Известная, экспериментально изученная фаза считается исходной, высокосимметричной G_0 , и мы хотели бы для

некоторого выбранного ПП найти возможные низкосимметричные фазы G_d^α и описать аномалии в поведении физических свойств системы (макро- или микроскопических) при переходах между ними.

(Б) Другая ситуация возникает, когда одну или несколько наблюдаемых фаз мы считаем низкосимметричными G_d^α и хотели бы найти единую высокосимметричную G_0 для них и установить симметрию ПП и возможные микроскопические механизмы соответствующих фазовых переходов. Такая информация позволила бы, следуя затем путем (А), оценить стабильность наблюдаемых структур, предсказать возможные новые фазы и указать соответствующие механизмы потери устойчивости.

Начнем наше рассмотрение ограничившись лишь информацией о симметрии ПП: пусть он преобразуется по двумерному НП E_u из центра ЗБ примитивной тетрагональной решетки. Шестнадцать элементов кристаллического класса $4/mmm$ и соответствующие им матрицы НП E_u , лишь восемь из которых различны, приведены в Таб.2.1.

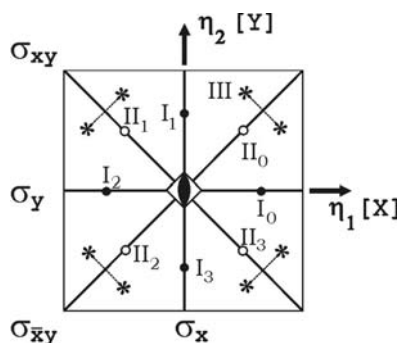


Рисунок 2.1 Пространство ε_2 двухкомпонентного параметра порядка (η_1, η_2) и элементы его группы симметрии $\mathcal{L}=4mm$.

Таблица 2.1 Элементы пространственной группы $P4/mmm$, матрицы неприводимого представления E_u и элементы группы ПП $\mathcal{L}(E_u)$.

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

Группа двухкомпонентного ПП $\mathcal{L}(E_u)$ состоит, таким образом, из восьми матричных элементов. $\mathcal{L}(E_u)$ изоморфна точечной группе тетрагонального класса $4mm$, а её геометрический образ представлен на Рис.2.1. Низкая размерность пространства ПП ε_m ($m \leq 3$) позволяет легко визуализировать его (Рис.2.1) и использовать для перечисления подгрупп \mathcal{H}_α существующие таблицы точечных групп. Однако для $m > 3$ наглядность теряется и необходим иной, более универсальный подход, алгоритм которого мы и проиллюстрируем ниже.

Для начала в ε_2 -пространстве найдем для каждой матрицы-элемента симметрии её «стационарный вектор», то есть вектор инвариантный относительно действия этой матрицы:

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

$$\begin{aligned}
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 \begin{matrix} \eta_1 = \eta_2 \\ -\eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \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 \begin{matrix} -\eta_1 = \eta_1 \\ -\eta_2 = \eta_2 \end{matrix} \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 \begin{matrix} -\eta_2 = \eta_1 \\ \eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \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 \\ \eta_2 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \eta_1 = 0 \\ \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 \\ -\eta_2 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \eta_1 = \eta \neq 0 \\ \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 \\ -\eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0 \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 \\ \eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0 \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ \eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ -\eta \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Таким образом находим четыре группы разных по структуре стационарных векторов в ε -пространстве:

$$\begin{aligned} \mathbf{0} &: \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; & \mathbf{I} &: \begin{pmatrix} \eta \\ 0 \end{pmatrix}_0, \begin{pmatrix} 0 \\ \eta \end{pmatrix}_1, \begin{pmatrix} -\eta \\ 0 \end{pmatrix}_2, \begin{pmatrix} 0 \\ -\eta \end{pmatrix}_3; \\ \mathbf{II} &: \begin{pmatrix} \eta \\ \eta \end{pmatrix}_0, \begin{pmatrix} -\eta \\ \eta \end{pmatrix}_1, \begin{pmatrix} -\eta \\ -\eta \end{pmatrix}_2, \begin{pmatrix} \eta \\ -\eta \end{pmatrix}_3; & \mathbf{III} &: \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

На Рис.2.1 показаны соответствующие характеристические точки в ε_2 -пространстве, их нумерация совпадает с нумерацией в (2.7).

Вектор $\mathbf{0}$ с очевидностью соответствует исходной фазе G_0 , в которой, по определению, $\eta_1 = \eta_2 = 0$ (начало координат в ε_2). Вектор \mathbf{III} общего положения в пространстве ПП задает фазу с наименьшей симметрией.

Группы векторов \mathbf{I}_α и \mathbf{II}_β сходны тем, что, с одной стороны, внутри каждой совокупности они преобразуются друг в друга под действием некоторых элементов симметрии группы $\mathcal{L}(E_u)$, образуя таким образом независимые неприводимые звезды в ε_2 -пространстве. С другой стороны, в \mathcal{L} -группе нет элементов, которые преобразовывали бы звезды \mathbf{I}_α и \mathbf{II}_β друг в друга. Это позволяет утверждать, что векторы $\boldsymbol{\eta}_I$ и $\boldsymbol{\eta}_{II}$ соответствуют разным минимумам свободной энергии, то есть описывают разные фазы кристалла. Однако очевидно, что каждое из соответствующих энергетических состояний четырехкратно вырождено. Вырождение состояния и его образ в виде звезды векторов $\{\boldsymbol{\eta}_\alpha, \dots, \boldsymbol{\eta}_{\alpha'}\}$ означает наличие у низкосимметричной структуры эквивалентных доменов.

Суммируя наше геометрическое рассмотрение, можно утверждать, что если исследуемый кристалл симметрии $P4/mmm$ находится под действием двухкомпонентного ПП, преобразующегося по НП E_u , мы можем ожидать появления на его фазовой диаграмме четырех фаз:

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{0} : \eta_1 = \eta_2 = 0; \quad \mathbf{I} : \eta_1 = \eta_2 \neq 0, \quad \eta_2 = 0; \\
 & \mathbf{II} : \eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0; \quad \mathbf{III} : \eta_1 \neq \eta_2 \neq 0.
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

2.3.2. Пространственная симметрия диссимметричных фаз.

Для определения пространственной группы симметрии диссимметричных фаз, соответствующих решениям уравнений состояния (2.8), необходимо найти подгруппы изотропии \mathcal{H}_α для каждого из векторов $\mathbf{0-III}$, а затем воспользоваться правилом (2.5), умножив каждый из элементов группы \mathcal{H}_α на ядро гомоморфизма НП $E_u K = Pm$.

Вектор $\mathbf{0} : \{0,0\}$ инвариантен относительно всех матриц группы $\mathcal{Q}(E_u)$, и группа симметрии этой фазы, естественно, есть $P4/mmm$.

Вектор $\mathbf{I} : \{\eta, 0\}$ инвариантен относительно двух элементов группы $\mathcal{Q}(E_u)$: E и σ_y , то есть её подгруппы $\mathcal{H}_I = m$. Умножая E и σ_y на K , получим $G_d^I = Pm_2 m_y 2_x$.

Группа \mathcal{H}_{II} содержит подобный набор элементов, но в неё входит диагональная плоскость отражения $\sigma_{\bar{x}y}$ (Рис.2.1). Группа симметрии фазы II $G_d^{II} = Cm_2 m_{\bar{x}y} 2_{xy}$.

Наконец, группа изотропии вектора общего положения $\{\eta_1, \eta_2\}$ \mathcal{H}_{III} содержит лишь тривиальное преобразование E , а группа пространственной симметрии соответствующей фазы III совпадает с ядром гомоморфизма $G_d^{III} = K = Pm$.

Сделаем два замечания. Первое – терминологическое: поскольку «решение» уравнений состояния феноменологической теории и последующее нахождение симметрии фаз свелось к определению ориентации векторов в пространстве III и исследованию их точечной симметрии, соответствующий раздел получил название *угловой задачи* теории Ландау.

Второе замечание относится к очевидной простоте алгоритмизации использованных операций. Именно эта простота привела к тому, что большинство существующих пакетов компьютерных программ для перечисления возможных

диссимметричных фаз кристаллов используют процедуры, описанные в 2.3.1–2.3.2. Наиболее известным и легко доступным является пакет ISOTROPY⁶⁾.

2.3.3. Физическая реализация ПП

Задаваясь вопросом о возможной физической реализации ПП, мы, фактически, интересуемся тем, из каких физических величин могут быть построены базисные функции типа (2.1) соответствующего НП τ_n , а ещё точнее, какой физический смысл имеют функции $U_{kn\alpha}(\mathbf{r})$. В нашем случае (см. Разделы 1.1–1.2) представление E_u , как неприводимая часть векторного представления, было построено путем манипуляций с вектором, следовательно, одной из реализаций ПП может быть спонтанный дипольный момент – вектор макроскопической поляризации кристалла. Переходы с таким ПП принято называть сегнето-электрическими.

Классифицируя переход подобным образом мы остаемся на уровне макроскопических проявлений фазового перехода. Однако же первоначально мы рассматривали смещение иона, характеризуя его вектором $\mathbf{v}=(v_x, v_y, v_z)$. Микроскопический смысл такого ПП очевиден – это переход типа смещения. Рассматривавшиеся смещения образуют собственные векторы фононов, которые принято характеризовать как «мягкие» или, что более точно, *критические*, указывая таким образом на потенциальные аномалии в фононных спектрах кристалла.

Обратим особое внимание на то, что два полученных определения фазового перехода не являются альтернативными. Напротив, они дополняют друг друга, характеризуя как внешние (макроскопические) проявления фазового перехода, так и атомистический механизм его реализации в конкретной

⁶⁾ Комплекс программ ISOTROPY свободно доступен по адресу <http://stokes.byu.edu/isotropy.html>.

структуре. В сложных многоатомных структурах несколько разных по природе микроскопических механизмов могут иметь идентичную симметрию, преобразуясь по одному и тому же представлению, и все они, в той или иной мере, должны проявиться при понижении симметрии кристалла.

2.3.4. Базисные инварианты. Потенциал Ландау

Исчерпывающее описание процедуры построения целого рационального базиса инвариантов (ЦРБИ) из компонент ПП можно найти, например, в монографии [3], а адаптированную версию – в книге Ю.А.Изюмова и В.Н.Сыромятникова (см. Рекомендованную литературу). В нашем конкретном случае двухкомпонентного ПП, имеющего симметрию $\mathcal{L}=4mm$, задача не выглядит сложной. Отыскивая инвариантные комбинации компонент ПП, подействуем на них сначала диагональной минус-единичной матрицей, соответствующей элементу C_2 группы \mathcal{L} . Это даст нам два промежуточных инварианта η_1^2 и η_2^2 . Наличие в группе \mathcal{L} диагональных матриц, меняющих знак у одной из компонент ПП, но сохраняющих знак у другой (например, σ_x), запрещает квадратичные инварианты типа $\eta_1 \cdot \eta_2$. Последующее действие антидиагональных матриц «смешает» промежуточные мономы, приведя к окончательному результату – ЦРБИ для двухкомпонентного ПП симметрии $\mathcal{L}=4mm$ состоит из двух инвариантов:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2; \quad I_2 = \eta_1^2 \cdot \eta_2^2 \quad (\text{или } I_2' = \eta_1^4 + \eta_2^4). \quad (2.9)$$

Именно по степеням этих двух инвариантов I_1 и I_2 и следует раскладывать в ряд неравновесную энергию:

[3] Spencer A.J.M. *Theory of Invariants* (in: *Continuum Physics*. Edited by A.C.Eringen, Vol. I). Academic Press, New York, London, 1971. (Русский перевод : Э.Спенсер. *Теория инвариантов*. Изд. Мир, 1974)

$$F_L(\eta_1, \eta_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + \dots + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + \dots + \gamma_{12} I_1 I_2 + \gamma_{112} I_1^2 I_2 + \dots \quad (2.10)$$

Общий анализ (см., например, монографию Ю.М.Гуфана) показывает, что для определения области существования *всех* разных по симметрии диссимметричных фаз, возможных с заданным ПП, необходимо рассматривать модельный потенциал $F_L(\boldsymbol{\eta}_i)$ степени $l=2N$, где N – максимальная степень полиномов, входящих в ЦРБИ. Если к тому же потребовать, чтобы потенциал Ландау непротиворечиво описывал линию непосредственного контакта на фазовой диаграмме исходной высокосимметричной фазы с самой низкосимметричной, то условие ещё ужесточается, доводя необходимую степень до $l=2N+2$. Следует, однако, отметить, что модели, достаточные для рассмотрения реальных переходов, могут иметь существенно более низкие степени.

2.3.5. Радиальная задача : Топология фазовой диаграммы

Нахождение равновесных значений ПП, получение теоретической фазовой диаграммы системы и исследование аномалий её физических свойств при фазовых переходах являются предметом другого раздела феноменологической теории. Поскольку все перечисленные проблемы решаются нахождением и исследованием поведения модуля вектора $\boldsymbol{\eta}$ в пространстве ПП, они отнесены к *радиальной задаче* теории Ландау.

Может показаться, что, в отличие от безмодельного решения угловой задачи, ответы, полученные при рассмотрении радиальной, лишены универсальности из-за использования усеченных разложений в ряд по малым параметрам. Однако реальность, связанная с использованием в феноменологической теории новых математических методов, свидетельствует об обратном – адекватность большинства модельных результатов может быть проконтролирована на основании общего рассмотрения, использующего лишь данные о симметрии

потенциала Ландау. Важнейшим здесь стало применение методов математической *теории особенностей*, известной также как теория катастроф. Детальный анализ связей между феноменологической теорией фазовых переходов и теорией особенностей можно найти в обзорной статье [4]. Воспроизведем здесь некоторые из идей и результатов этой работы.

Разложение потенциала Ландау в ряд Тэйлора предполагает, что ряд этот должен сходиться к некоторому « истинному » потенциалу системы. Учет каждого последующего члена в разложении традиционно рассматривается как улучшение модели, то есть увеличение точности воспроизведения « истинной » функциональной формы потенциала. При таком рассмотрении, аналогично теории возмущений, требуется малость параметра порядка.

Для теории особенностей не только не требуется разложение по малому параметру, но и вообще нет ограничений на величину ПП. Если же неравновесная энергия системы все же представлена некоторым сходящимся рядом, то с помощью аппарата теории особенностей гладкими нелинейными заменами параметра порядка можно привести её к некоторому полиному *конечной степени*. Этот полином эквивалентен « истинному » потенциалу с точностью до членов, точно обращающихся в нуль вместе с градиентом потенциала. Полученный таким образом потенциал по определению приводит к результатам, качественно совпадающим с такими же для « истинного ».

Таким образом, применение теории особенностей для решения радиальной задачи не только не требует разложения по малому параметру, но помогает избежать многих ошибок и « парадоксов », возникающих в теории с малым ПП.

^[4] Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В. « Методы теории особенностей в феноменологии фазовых переходов » *УФН*, **161**, 109, 1991.

Покажем, как теория особенностей позволяет делать заключения о возможных границах на фазовой диаграмме нашей системы с двухкомпонентным ПП симметрии E_u , и сравним их с модельными результатами.

Вид ЦРБИ (2.9) задает отображение из ε -пространства компонент ПП в пространство инвариантов \mathcal{I} . Образ этого последнего называется многообразием орбит M действия группы \mathcal{L} на ε -пространстве. Следует отметить, что для \mathcal{L} -групп, порожденных отражениями ($4mt$ относится именно к таким), все базисные инварианты являются алгебраически независимыми и их число совпадает с размерностью НП τ_n пространственной группы G_0 . Таким образом двухмерное ε -пространство с координатной системой $\{\eta_1, \eta_2\}$ отобразится на двухмерное же пространство с координатной системой $\{I_1, I_2\}$.

Многообразие орбит M состоит из подмногообразий различной размерности, соответствующих разным по симметрии фазам. Потенциал Ландау является семейством функций, заданных на этом многообразии. Построив многообразие орбит для группы \mathcal{L} , мы получим некий аналог (отображение) фазовой диаграммы, так как на нем будут представлены все возможные решения уравнений состояния системы и указаны их области устойчивости. Видимое отличие будет состоять в том, что

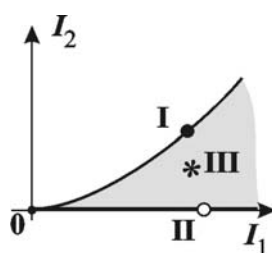


Рисунок 2.2 Многообразие орбит для группы симметрии $\mathcal{L}=4mt$.

области устойчивости фаз на привычных P - T диаграммах [или диаграммах в координатах a_i феноменологических параметров (Рис.1.2)] представляют из себя части координатной плоскости (размерность подпространства есть 2), а в пространстве орбит каждая из фаз представлена объектом (подпространством), размерность которого равна параметричности соответствующего решения уравнения состояния. Конкретно, в группе $\mathcal{L}=4mm$ решение $\mathbf{0}$ [см. уравнения (2.8)] является нуль-параметричным (у решения нет ни одной варьируемой переменной), решения \mathbf{I} и \mathbf{II} – однопараметрические (единственный варьируемый параметр – величина η), а \mathbf{III} – двухпараметрическое. Таким образом, на « фазовой диаграмме » в координатах базисных инвариантов I_1 - I_2 (на многообразии орбит группы $\mathcal{L}=4mm$) исходная высокосимметричная фаза будет представлена точкой. Областями устойчивости фаз \mathbf{I} и \mathbf{II} будут линии, а фазы \mathbf{III} – часть плоскости. Воспользовавшись выражениями для базисных инвариантов (2.9) и равновесными условиями (2.8), получим необходимые уравнения для « областей устойчивости » фаз $\mathbf{0}$ – \mathbf{III} (Рис.2.2) :

$$\mathbf{0} : I_1=I_2=0 ; \quad \mathbf{I} : I_1=\eta^2, I_2=0 ; \quad \mathbf{II} : I_1=2\eta^2, I_2=\eta^4 \rightarrow I_2 = \frac{1}{4}I_1^2. \quad (2.11)$$

Фаза \mathbf{III} локализована между линиями \mathbf{I} и \mathbf{II} .

Безмодельная фазовая диаграмма Рис.2.2 в пространстве орбит позволяет сделать общие заключения о необходимой топологии её модельных аналогов. Здесь следует отметить, что на границах между подпространствами (подмногообразиями) на Рис.2.2 по определению должны выполняться условия $dF=d^2F=0$. Это означает, что пересечение такой границы системой должно иметь непрерывный характер, то есть соответствующий фазовый переход должен быть переходом второго рода. При обратном отображении в пространство феноменологических коэффициентов восстанавливается размерность областей устойчивости и границ между ними. Таким образом, диаграмма

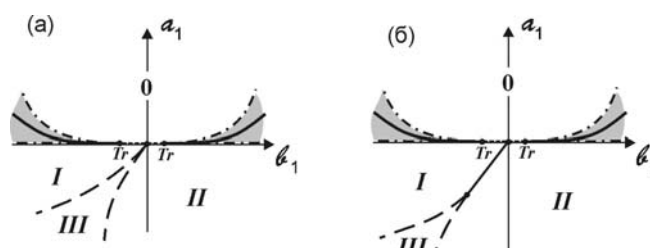


Рисунок 2.3 Фазовая диаграмма, соответствующая модельному потенциалу (2.12): а) $0 < a_2 < \gamma^2 / 4b_2$; б) $a_2 > \gamma^2 / 4b_2$. Сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии – линии переходов первого и второго рода, а также линии потери устойчивости фаз, соответственно. Тг - трикритические точки.

Рис.2.2 предсказывает возможность существования поверхности непрерывных переходов **I-III** и **II-III** и линии переходов второго рода между фазой **0** и фазами **I** и **II**. Непосредственное взаимопревращение фаз **I** и **II** может быть только переходом первого рода.

Сравним эти ограничительные выводы для $\mathcal{L}=4mm$ с фазовой диаграммой одной из моделей. В качестве $F_L(\eta_1, \eta_2)$ выберем полином восьмой степени следующего вида :

$$F_L(\eta_1, \eta_2) = F_L(I_1, I_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + \gamma I_1 I_2, \quad (2.12)$$

где I_1 и I_2 - базисные инварианты (2.9) \mathcal{L} -группы $4mm$. На рисунке 2.3 два сечения многомерной диаграммы соответствуют разным значениям параметра a_2 . Легко видеть, что топология фазовых диаграмм не противоречит условиям, заданным безмодельным рассмотрением, и, следовательно, модель (2.12) допустима.

3. Приводимые наборы вариационных параметров: два параметра подрядка

Ни в примере Разд.1, ни в обобщениях Разд.2 не возникало в качестве необходимого условия неприводимости пространства ПП и, следовательно, неприводимости представления группы G_0 , по которому преобразуются компоненты ПП. Лишь в целях упрощения математической части задачи мы воспользовались приводимостью трехмерного пространства вариаций смещения \mathbf{v} (Рис.1.1), рассмотрев по отдельности его неприводимые одномерное и двухмерное подпространства. В подобных случаях принято говорить о нескольких (в данном случае, двух) ПП. Необходимость введения в рассмотрение нескольких ПП чаще всего обоснована физическими (экспериментальными) причинами. Такими, например, как существование на фазовой диаграмме вещества структур, которые невозможно получить одним типом искажений из G_0 ; или необходимостью учесть взаимодействие различных структурных механизмов и проследить их влияние на экспериментально измеряемые параметры соединения. Ниже мы кратко рассмотрим несколько примеров с разными типами взаимодействия между ПП. Ограничимся, однако, только примерами однокомпонентных параметров порядка. Такое упрощение, с одной стороны, не помешает нам увидеть основные различия между теоретическими моделями, а с другой стороны, им соответствует немалое число примеров переходов в реальных системах.

3.1. БИКВАДРАТИЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ: “ТРИГГЕРНЫЕ” ПЕРЕХОДЫ

В простейшем случае двух однокомпонентных ПП разной симметрии η и ξ их общий ЦРБИ состоит из двух мономов второй степени ($N=2$): $I_1=\eta^2$ и $I_2=\xi^2$, а взаимодействие между ними имеет простейший вид $I_3=\eta^2\xi^2$. Подобный член в свободной

энергии систем с двумя ПП возможен при любой их симметрии, так как он является всего лишь произведением базисных инвариантов. Согласно оценкам, приведенным в Разд.2.3.4, минимальная степень адекватной модели должна быть $n=2N+2=6$:

$$F_L(\eta, \xi) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + b_3 \xi^6 + \gamma \eta^2 \xi^2. \quad (3.1)$$

Подробное исследование модели (3.1), её возможных упрощений и их последствий проведено в [5]. Из многих результатов этой работы приведем лишь две фазовые диаграммы (Рис.3.1), которые позволяют увидеть интересное явление. Причиной различия диаграмм (а) и (б) на Рис.3.1 являются разные знаки взаимодействия между двумя ПП – положительный на Рис.3.1(а) и отрицательный на Рис.3.1(б). В свете последующих рассуждений отметим, что оба ПП являются « активными » (symmetry breaking), то есть понижающими симметрию кристалла. Следствие этого – наличие на фазовых диаграммах двух фаз, в каждой из которых отличен от нуля только один из ПП : $(\eta, 0)$ симметрии G_d^η , и $(0, \xi)$ симметрии G_d^ξ , а также третьей

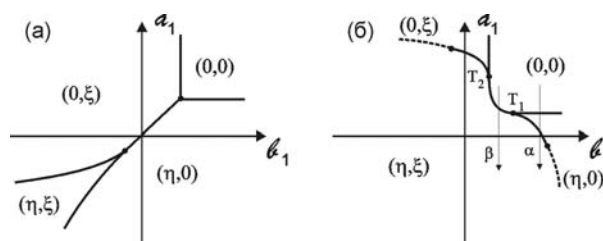


Рисунок 3.1 Равновесные фазовые диаграммы, соответствующие модельному потенциалу (3.1) : а) $\gamma > 0, a_2 < 0, b_2 > 0, \Delta > 0$; б) $\gamma < 0, a_2 < 0, b_2 < 0, \Delta > 0$ ($\Delta = 4a_2 b_2 - \gamma^2$). Сплошные и штриховые линии – линии переходов первого и второго рода. T_1 и T_2 - трехфазные точки.

[5] Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. ФТТ, 22, 463, 1980.

фазы, в которой оба ПП не равны нулю (η, ξ). Группа симметрии этой последней является пересечением групп симметрии двух предыдущих диссимметричных : $G_d^{\eta, \xi} = G_d^{\eta} \cap G_d^{\xi}$.

Отрицательное связывание двух ПП приводит к ситуации, когда, несмотря на фиксированные параметры потенциала при одном из них (ξ , например, $b_i = const$), ненулевой (и, отметим, не малый) второй, η , индуцирует его появление. Вариация a_1 на Рис.3.1(б) при $b_i = const$ может сначала привести к появлению отличного от нуля η (термодинамический путь α), а затем индуцировать появление на его фоне и $\xi \neq 0$. На термодинамическом пути β возникновение двух ПП происходит одновременно. Такие переходы, когда один ПП (η) «запускает» механизм иной по природе неустойчивости (ξ), никак симметрично не связанной с первой, получили название *триггерных*.

3.2. ЛИНЕЙНО-КВАДРАТИЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ : НЕСОБСТВЕННЫЕ ФЕРРОИКИ.

Крайне популярными оказались модели, в которых взаимодействие между ПП было квадратично по одному из них (первичному) и линейным по другому (вторичному): $I_3 = \eta^2 \xi$. Из многообразия отличающихся по сложности и полноте моделей выберем простейшую :

$$F_L(\eta, \xi) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + \gamma \eta^2 \xi. \quad (3.2)$$

Соответствующая система уравнений состояния :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_L}{\partial \eta} &= 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 2\gamma\xi) = 0, \\ \frac{\partial F_L}{\partial \xi} &= 2\xi(b_1 + 2b_2\xi^2) + \gamma\eta^2 = 0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

имеет три решения :

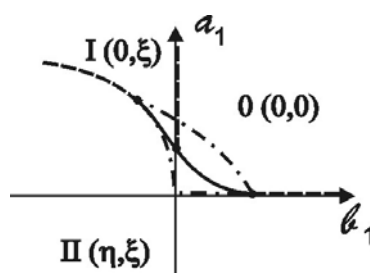


Рисунок 3.2 Фазовая диаграмма, соответствующая модельному потенциалу (3.2). Сплошные и штриховые линии – линии переходов первого и второго рода, штрих-пунктирные – линии потери устойчивости.

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

$$\mathbf{II} : \eta^2 = \frac{a_1 + 2\gamma\xi}{2a_2} \neq 0, 8a_2b_2\xi^3 + 2(2a_2b_2 + \gamma^2)\xi + a_1\gamma \neq 0 \rightarrow \xi \neq 0. \quad (3.4)$$

Фазовая диаграмма модели (3.2) приведена на Рис.3.2. Примечательно, что появление ненулевого η с неизбежностью инициирует появление ξ . Напротив, возникновение ненулевого ξ не дестабилизирует систему относительно механизма η . Понятно, таким образом, однозначная классификация η как первичного ПП, а ξ – как вторичного, индуцируемого. Соответствующие фазовые переходы получили название *несобственных* (improper). Широко известны такие переходы как несобственные сегнетоэлектрические (ferroelectric) и несобственные сегнетоэластические (ferroelastic), при которых дестабилизирующий механизм (первичный ПП перехода) не имеет симметрию ни вектора (спонтанная поляризация), ни симметричного тензора

второго ранга (спонтанная деформация). Тем не менее именно эти последние возникают при переходе **0-II**.

3.3. БИЛИНЕЙНАЯ СВЯЗЬ ДВУХ ПП: КВАЗИСОБСТВЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В реальных системах нередки случаи, когда фазовый переход происходит вследствие критического поведения нескольких ПП (механизмов) одинаковой симметрии. При этом невозможно выделить первичный, собственный ПП, так как все они равноправны. Такие переходы получили название *квазисобственных*. Простейшим модельным потенциалом, учитывающим симметричную идентичность двух ПП, является:

$$F_L(\eta, \xi) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + \gamma_1 \eta \xi + \gamma_2 \eta^2 \xi^2. \quad (3.5)$$

Система уравнений состояния такой модели имеет два решения :

$$\mathbf{0} : \eta = \xi = 0 ; \quad \mathbf{I} : \eta = \xi \neq 0. \quad (3.6)$$

Фазовая диаграмма с двумя этими стабильными фазами приведена на Рис.3.3. Возможность только непрерывного перехода между фазами **0** и **I** есть следствие ограничения полинома (3.5) четвертой степенью. Граница между фазами проходит по линии $4a_1 b_1 - \gamma_1^2 = 0$. Интересной особенностью фазовой диаграммы Рис.3.3 является наличие внутри области

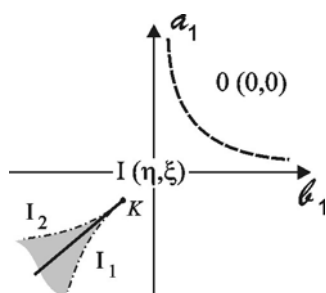


Рисунок 3.3 Фазовая диаграмма, соответствующая модельному потенциалу (3.5). Сплошная и штриховая линии – линии переходов первого и второго рода соответственно, штрих-пунктирные – линии потери устойчивости. *K* – критическая точка типа « жидкость-пар ».

стабильности диссимметричной фазы **I** изоструктурного фазового перехода. Линия $a_1=b_1$ этого перехода первого рода заканчивается в концевой критической точке K типа «жидкость-пар».

4. Реконструктивные фазовые переходы

Реконструктивные фазовые переходы широко представлены в кристаллах простых элементов, металлах и сплавах, минералах и комплексных жидкостях (лиотропных жидких кристаллах). Из множества разнородных определений термина «реконструктивный» выберем то, что указывает на их наиболее общую характеристику – симметричную: для групп симметрии двух фаз, связанных реконструктивным переходом, нарушается соотношение «группа-подгруппа». Отсутствие подгрупповых связей при перестройке структуры кристалла, казалось бы, категорически противоречит основам феноменологического подхода, так как в последнем они играют фундаментальную роль. В то же время, построение структурных схем реконструктивных превращений никогда не являлось неразрешимой задачей в кристаллохимии соединений, испытывающих такие переходы. Более того, соответствующие дисторсии структур в большинстве случаев имеют симметричный характер, и изменение плотности вероятности распределения атомов при реконструктивных переходах можно записать в виде (1.1) и (2.2). Укажем, для примера, на такие широко цитируемые трансформации, как механизм Бейна реконструктивной деформации объемно-центрированной кубической решетки в гранецентрированную кубическую, или механизм Бюргерса превращения объемно-центрированной кубической структуры в гексагональную плотноупакованную. Продемонстрируем некоторые особенности реконструктивных превращений и их описания на простейшем примере перехода в гипотетическом гексагональном кристалле.

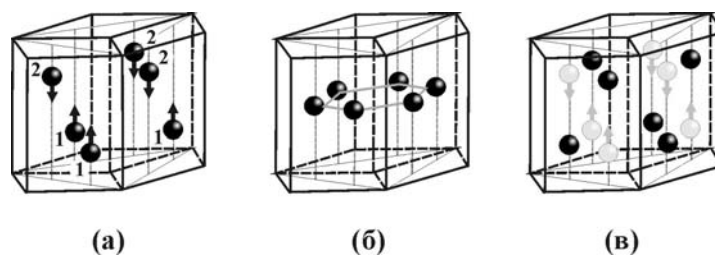


Рисунок 4.1 Смещения атомов в структуре симметрии $G_0=P6_3/mmc$ (а), превращающие её в другую, симметрии $G_d'=P6/mmm$ (б). Рисунок (в) показывает два ориентационных домена исходной структуры. Темные и светлые атомы принадлежат разным доменам.

4.1. МЕХАНИЗМ РЕКОНСТРУКТИВНОГО ПЕРЕХОДА В ГЕКСАГОНАЛЬНОМ КРИСТАЛЛЕ

Рассмотрим гипотетическую структуру симметрии $G_0=P6_3/mmc$, содержащую два атома в элементарной ячейке. Атомы занимают позиции $2(c):(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4})$. Пусть в этой структуре происходит эквитрансляционный фазовый переход, состоящий в антипараллельных смещениях атомов вдоль направления $[001]$ [Рис.4.1(а)]. Параметр порядка такого перехода преобразуется по одномерному неприводимому представлению B_{1g} группы симметрии исходной фазы. Его базисная функция имеет вид: $\phi=\zeta_1-\zeta_2$, где ζ_i – векторы смещений вдоль $[001]$, причем $|\zeta_1|=|\zeta_2|$ [Рис.4.1(а)]. Возникновение такой структурной деформации понижает пространственную симметрию кристалла до $G_d=P\bar{3}m1$, максимальной подгруппы G_0 , не меняя его трансляционной симметрии. Следуя феноменологическим процедурам, описаным в предыдущих разделах, мы найдем, что ЦРБИ в данном случае содержит один квадратичный инвариант $I_1=\eta^2$. Соответствующий

потенциал Ландау будет иметь уже известный нам «канонический» вид (1.5), а фазовая диаграмма, следовательно, совпадать с Рис.1.2. Таким образом, для рассматриваемого перехода полностью применим анализ из разделов 1.4-1.6, вплоть до вывода о возможном его непрерывном характере. Проследим, однако, за дальнейшей эволюцией структуры при увеличении смещения атомов.

Симметрия $G_d = P\bar{3}m1$ будет сохраняться при любых произвольных величинах смещений атомов ζ за исключением некоторых специальных значений. Так, при смещении атомов из начальных положений на четверть решеточной трансляции $\zeta = \frac{c_h}{4}$ все они оказываются на одном уровне $z = \frac{1}{2}$ [Рис.4.1(б)], восстанавливая в структуре простую зеркальную плоскость σ_z и создавая новую плоскость зеркального отражения $\sigma_{xy} = m$ вместо плоскости скользящего отражения $\langle \sigma_{xy} | \frac{1}{2}c \rangle = c$, существовавшей в группе $G_0 = P6_3/mmc$. Это, в свою очередь, повышает симметрию кристалла от $P\bar{3}m1$ до $P6/mmm$. Группа $G'_d = P6/mmm$ не является эквитрансляционной подгруппой $G_0 = P6_3/mmc$, то есть соотношение «группа-подгруппа» между G_0 и G'_d не выполняется.

Продолжив смещение атомов вдоль $[001]$, мы вновь переведем кристалл в фазу симметрии $P\bar{3}m1$, а достигнув величины смещения $\zeta = \frac{c_h}{2}$, вернемся в исходную фазу симметрии $G_0 = P6_3/mmc$. Точнее, в эквивалентный поворотный домен исходной высокосимметричной структуры [Рис.4.1(в)]. При дальнейшем движении атомов последовательность фаз повторится.

Очевидны два факта : а) скалярный параметр порядка η есть нелинейная функция кристаллографической варьируемой

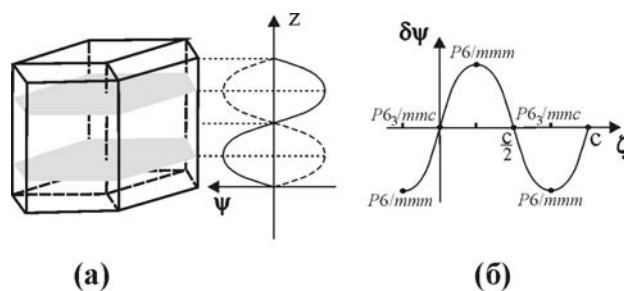


Рисунок 4.2 (а) Соотношение между волнами плотности и атомными плоскостями в структуре $G_0=P6_3/mmc$. (б) Периодическая функция вариации плотности $\delta\psi(\zeta)$.

величины – смещения атома; б) функция $\eta(\zeta)$ является периодической.

Выявленных особенностей эволюции структуры достаточно для интуитивных заключений о виде функции $\eta(\zeta)$, однако, воспользуемся для её нахождения более строгим методом.

4.2. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД $P6_3/mmc - P6/mmm$ В ТЕРМИНАХ ВОЛН ПЛОТНОСТИ

Определим положения атомов в структуре Рис.4.1(а) через функцию $\psi(\mathbf{r})$, которая задана для простоты суммой первых гармоник ряда Фурье :

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R}_j)} + \text{к.с.}, \quad (4.1)$$

где \mathbf{r} – векторная переменная, N – количество атомов в элементарной ячейке, A_j – нормализованная амплитуда, \mathbf{k} – волновой вектор, а \mathbf{R}_j задает позицию j -го атома. Функция (4.1) может рассматриваться как сумма стационарных волн плотности,

распространяющихся вдоль \mathbf{k} , перпендикулярно атомным плоскостям [Рис.4.2(а)]. Максимумы $\psi(\mathbf{r})$ совпадают со средними позициями атомов. Структура кристалла и механизм конкретного фазового перехода позволяют ограничить рассмотрение а) одной подрешеткой [атомы в двухкратной позиции 2(c)], б) единственной вектором $\mathbf{k}=2\pi/c \cdot [\mathbf{001}]=c^*$, и в) лишь первыми гармониками ряда Фурье.

Исходная структура Рис.4.1(а) содержит два атома, лежащих в плоскостях, перпендикулярных $[001]$, расстояния между которыми $(z_{10}-z_{20})=c/2$. Соответствующая ψ_z -функция имеет вид :

$$\psi_0(z)=\frac{A}{2}\{\text{Cos}[c^* \cdot (z_{10} - z)] + \text{Cos}[c^* \cdot (z_{20} - z)]\}. \quad (4.2)$$

Здесь $A=A_1=A_2$, так как атомы идентичны, $|\mathbf{k}|=c^*$ - примитивная трансляция вдоль $[001]$ в обратном пространстве. Функция, характеризующая структуру, искаженную антипараллельными смещениями атомов, имеет вид:

$$\psi_d(z)=\frac{A}{2}\{\text{Cos}[c^* \cdot (z_{10} + \zeta_1 - z)] + \text{Cos}[c^* \cdot (z_{20} + \zeta_2 - z)]\}. \quad (4.3)$$

Подставляя в (4.2–3) данные о конкретной структуре ($z_{10}=c/4= -z_{20}$) и о деформации ($\zeta_2= -\zeta_1=\zeta$), получим функцию вариации плотности при переходе :

$$\begin{aligned} \delta\psi(z, \zeta) &= \psi_0(z) - \psi_d(z, \zeta) = \\ &= \frac{A}{2} \left[\text{Cos } c^* \left(\frac{c}{4} + \zeta - z \right) + \text{Cos } c^* \left(-\frac{c}{4} - \zeta - z \right) - \text{Cos } c^* \left(-\frac{c}{4} - z \right) - \text{Cos } c^* \left(\frac{c}{4} - z \right) \right]. \end{aligned}$$

Поскольку $\frac{c^* c}{4} = \frac{\pi}{2}$, получаем :

$$\delta\psi(z, \zeta) = -2A \cdot \text{Sin}(c^* \zeta) \cdot \text{Cos}(c^* z). \quad (4.4)$$

Функция (4.4) описывает, таким образом, периодическую деформацию исходной гексагональной структуры как функцию

величины смещений атомов [Рис.4.2(б)]. Параметр порядка η , по определению, является вариационной частью $\delta\psi(z,\zeta)$, то есть:

$$\eta(\zeta) = \eta_0 \cdot \text{Sin}(c \cdot \zeta). \quad (4.5)$$

4.3. ПОТЕНЦИАЛ ЛАНДАУ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Функция (4.5) полностью соответствует картине фазовых переходов, описанной в Разд.4.1. Действительно, значения $\eta=0$ соответствуют смещениям $\zeta=0, c/2, c, 3c/2, \dots$, при которых атомы находятся или оказываются в позициях исходной структуры симметрии $G_0 = P6_3/mmc$ [Рис.4.1(а)]. Специальные величины смещений $\zeta=c/4, 3c/4, 5c/4, \dots$ приводят атомы в единую плоскость [Рис.4.1(б)], создавая тем самым новый, не содержащийся в G_0 элемент симметрии, и приводя к симметрии $G'_d = P6/mmm$. При этих значениях ζ функция $\eta(\zeta)$ (4.6) имеет экстремумы. Остальные ненулевые значения $\eta(\zeta) \neq 0$ отвечают ромбоэдрической фазе $G_d = P\bar{3}m1$, группа симметрии которой является общей подгруппой групп G_0 и G'_d .

Следуя процедуре, описанной в Разд.1, определим потенциал Ландау как функционал ПП и функцию смещений атомов:

$$F_L[\eta(\zeta)] = a_1 \eta(\zeta)^2 + a_2 \eta(\zeta)^4 + a_3 \eta(\zeta)^6. \quad (4.7)$$

Минимизируя F_L относительно переменной ζ :

$$\frac{\partial F_L}{\partial \zeta} = \frac{\partial F_L}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} = 0, \quad (4.8)$$

получаем уравнение состояния:

$$2\eta \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} \cdot (a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4) = 0. \quad (4.9)$$

Кроме стандартных решений классической теории Ландау (1.7) – $\eta=0$ и $\eta_{II} \neq 0$, получаем ещё одно: $\frac{\partial \eta}{\partial \zeta} = 0 \rightarrow \eta_{III} = \eta_0 = \text{const}$,

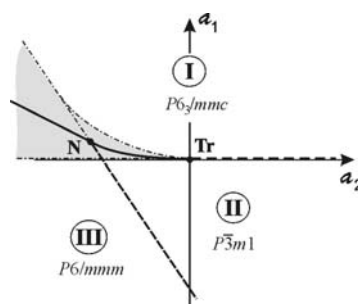


Рисунок 4.3 Фазовая диаграмма, соответствующая модельному потенциалу (4.7). Сплошная и штриховая линии – линии переходов первого и второго рода соответственно, штрих-пунктирные – линии потери устойчивости. Tr – трикритическая точка, N – трехфазная точка.

соответствующее экстремумам и, соответственно, *предельным* значениям III $\eta(\zeta)$ (Рис.4.2). Для простоты отнормируем величину III на единицу, то есть положим $\eta_0=1$.

Условия стабильности

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \zeta} + \frac{\partial F}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial^2 \eta}{\partial \zeta^2} \geq 0 \quad (4.10)$$

имеет вид:

$$2(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4) \left\{ \left(\frac{\partial \eta}{\partial \zeta} \right)^2 + \eta \frac{\partial^2 \eta}{\partial \zeta^2} \right\} + 8\eta^2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial \zeta} \right)^2 (a_2 + 3a_3\eta^2) \geq 0. \quad (4.11)$$

Таким образом, уравнения и неравенства (4.9) и (4.11) дают следующие три фазы и области их устойчивости:

I : Исходная $G_0=P6_3/mmc$ при $\eta(\zeta)=\text{Sin}(c^*\zeta)=0$, то есть при $\zeta=0, c/2, c, 3c/2\dots$; эта фаза устойчива при $a_1 \geq 0$.

II : Ромбоэдрическая фаза $G_d = P\bar{3}m1$ («фаза Ландау»), величина η_{III} в которой задается уравнением [1.7(б)]. Область устойчивости фазы **II** ограничена «сверху» условием $a_1 \leq a_2^2 / 3a_3$.

III : «Предельная» фаза (non-Landau phase) $G'_d = P6/mmm$, в которой $\eta_{III} = \eta_0 = 1$, и область устойчивости ограничена сверху прямой $a_1 = (-2a_2 - 3a_3)$.

Фазовая диаграмма модели (4.7) приведена на Рис.4.3. Интересно сравнить её с канонической фазовой диаграммой Рис.1.2.

Наибольший интерес представляет новая фаза **III** ($\eta_{III} = \eta_0 = 1$) и линия переходов первого рода между ней и исходной фазой **I** ($\eta = 0$). С кристаллографической точки зрения переходы эти реконструктивные, так как G'_d не является подгруппой G_0 . С термодинамической точки зрения это линии скачкообразных переходов с максимально возможными аномалиями в поведении характеристик кристалла, так как переходы происходят между состояниями с предельными значениями $\eta = 0$ и $\eta = 1$. Важно отметить, что топология фазовой диаграммы, содержащей линии реконструктивных переходов не зависит от полноты модельного неравновесного потенциала, то есть от максимальной степени аппроксимирующего его полинома. В силу постоянства величины $\eta = \eta_0$ в предельной фазе и на её границах, линии потери устойчивости этой фазы и линии равенства энергии с другими фазами (линии переходов первого рода) являются *прямыми* в координатах a_i феноменологических коэффициентов потенциала Ландау. К тому же, эти прямые касательны к аналогичным линиям (кривым) обычных фаз с $\eta \neq const$.

5. Заключение

Феноменологическая теория Ландау фазовых переходов – это, прежде всего, теория симметрии : она базируется на принципах симметрии, она оперирует симметрией различных пространств, её результаты контролируются симметрией и, в существенной степени, представляются в терминах симметрии. Именно симметрично обоснованные её результаты являются безмодельными, геометрически точными. Основываясь на одном из наиболее фундаментальных, « первых » принципов – принципе суперпозиции симметрий, теория Ландау допускает минимальное число феноменологических гипотез, необходимых для конкретизации расчетов, используя для этого достоверную экспериментальную информацию. В своей « угловой » части теория Ландау – это принцип Кюри, распространенный на многомерные пространства параметров порядка : задача минимизации свободной энергии в ней сведена к нахождению симметрий подпространств, образуемых воздействием многомерного вектора ПП, ориентированного различными способами в ε -пространстве, на группу симметрии этого пространства. В « радиальной » же части теории показано, что топология фазовых диаграмм полностью определяется симметрией ПП – все симметрично-обусловленные их особенности зависят от стратификации пространства базисных инвариантов, построенных из компонент ПП.

Как всякая симметричная процедура, теория Ландау дает, прежде всего, правила отбора. И эти строгие правила отбора действительно не только для последующих модельных расчетов в рамках самой феноменологической теории, но задают жесткие рамки и для соответствующих микроскопических и статистических теорий – именно на основе теории Ландау можно определить, когда такие теории применимы к описанию фазовых переходов в исследуемых кристаллах, магнитных или жидкокристаллических системах.

Теория Ландау позволяет легко учитывать, в дополнение к первичному ПП, с помощью контролируемых симметрией взаимодействий, иные, макроскопические измеряемые степени свободы системы, которые необходимы для понимания поведения системы в целом. В этой же простоте связывания разных по природе степеней свободы системы заложены и очевидные перспективы дальнейшего распространения теории Ландау. Отчасти это уже реализуется, по крайней мере, в двух направлениях.

Первое направлено на получение численных значений феноменологических коэффициентов потенциала Ландау. Исходя из экспериментов, которые обеспечивают данными не только о вариации критических, первичных ПП, но и о сопутствующих изменениях упругих, динамических и прочих свойств кристалла, удастся восстановить с численной точностью полный потенциал, включающий как первичный ПП, так и важные вклады от индуцированных ПП.

Другое направление – минимизация, с помощью установления симметрично-обусловленных завязок, числа независимо варьируемых параметров, необходимых для полной характеристики систем. Примером может служить включение в широко используемый кристаллографами пакет компьютерных программ FULLPROF^[6] теоретико-групповой процедуры, позволяющей даже в сложных структурах выделить небольшое число «критических» степеней свободы и установить уравнения их связи с другими, некритическими, существенно упростив таким образом процедуру решения и уточнения структур кристаллов при фазовых переходах^[7].

^[6] Rodrigues-Carvajal J., *Physica B* **192**, 55 (1993).

[<http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>]

^[7] Perez-Mato, J. M., Orobengoa, D., Aroyo, M. I. *Acta Cryst.* **A66**, 558 (2010).

В этом же русле лежит пока не реализованная возможность существенного уменьшения количества « свободных » вариационных переменных при расчетах устойчивости структур « из первых принципов ». Очевидная экономия в этом случае вычислительных ресурсов позволила бы систематически усложнять соответствующие модели и улучшить, таким образом, предсказательную способность методов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика. Часть 1* (Курс «Теоретическая физика», ч.5). Изд. Физматлит, Москва, 2005.
- Гуфан Ю.М. *Термодинамическая теория фазовых переходов*. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1982 г.
- Гуфан Ю.М. *Структурные фазовые переходы*. Изд. Наука, Москва, 1982.
- Изыумов Ю.А., Сыромятников В.Н. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*. Изд. Наука, Москва, 1984. (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)
- Tolédano P. and Dmitriev V. *Reconstructive phase transitions in crystals and quasicrystals*. World Scientific, Singapore, 1996.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные понятия феноменологической теории фазовых переходов	1
1.1 Гипотетический фазовый переход в кристалле	2
1.2 Параметр порядка и его симметрия	4
1.3 Вариационная свободная энергия. Потенциал Ландау	8
1.4 Однокомпонентный ПП : потенциал Ландау	9
1.5 Симметрия искаженной структуры	11
1.6 Однокомпонентный ПП : фазовая диаграмма	12
1.7 От феноменологических параметров к термодинамическим переменным : вариации свойств при переходе	14
1.7.1 <i>Теплота перехода</i>	15
1.7.2 <i>Удельная теплоемкость</i>	16
2. Основные принципы феноменологического описания фазовых переходов	19
2.1 Параметр порядка и структура диссимметричных фаз	19
2.2 Неравновесный потенциал и стабильные фазы	20
2.2.1 <i>Пространство параметра порядка</i>	22
2.2.2 <i>Минимумы свободной энергии : инвариантные подпространства пространства ПП</i>	24
2.3 Пример фазового перехода с двухкомпонентным ПП	25
2.3.1 <i>Параметр порядка. Пространство ПП и его подпространства изотропии</i>	25
2.3.2 <i>Пространственная симметрия диссимметричных фаз</i>	30
2.3.3 <i>Физическая реализация ПП</i>	31

2.3.4	<i>Базисные инварианты. Потенциал Ландау</i>	32
2.3.5	<i>Радиальная задача : топология фазовой диаграммы</i>	33
3.	Приводимые наборы вариационных параметров : два параметра порядка	38
3.1	Биквадратичное взаимодействие : « триггерные » переходы	38
3.2	Линейно-квадратичное взаимодействие : несобственные ферроики	40
3.3	Билинейная связь двух ПП : квазисобственные переходы	42
4.	Реконструктивные фазовые переходы	43
4.1	Механизм реконструктивного перехода в гексагональном кристалле	44
4.2	Фазовый переход $P6_3/mmc-P6_3/mmt$ в терминах волн плотности	46
4.3	Потенциал Ландау и фазовая диаграмма	48
5.	Заключение	51
	РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	53