

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535-36

**РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ***В. Л. Гинзбург, А. Ш. Леванюк, А. А. Собянин***СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	615
2. Основы теории рассеяния света . . . . .	619
а) Общие выражения для интенсивности рассеянного света (619). б) Связь флуктуаций диэлектрической проницаемости с флуктуациями параметра порядка (622).	
3. Флуктуации вблизи точек фазовых переходов . . . . .	626
а) Некоторые сведения из теории фазовых переходов (627). б) Флуктуации параметра порядка (630). в) Учет связи флуктуаций параметра порядка с флуктуациями других величин; пространственно-однородный случай (631). г) Пространственно-неоднородные флуктуации. Учет дальнедействующих сил (633). д) Флуктуации четвертого порядка (636).	
4. Интегральная интенсивность рассеянного света . . . . .	637
а) Рассеяние первого порядка (638). 1) Рассеяние на флуктуациях параметра порядка при отсутствии дальнедействующих сил (638); 2) Учет флуктуаций величин, линейно связанных с параметром порядка. Влияние сдвиговых деформаций и дальнедействующих сил (640). б) Рассеяние второго порядка (641). в) Обсуждение некоторых экспериментальных данных (643).	
5. Спектральная плотность интенсивности рассеянного света (648) а) Рассеяние первого порядка. Случай одной квазигармонической мягкой моды (648). б) Рассеяние первого порядка при учете связи параметра порядка с другими величинами. Спектр рассеяния второго порядка (654).	
6. Влияние дефектов на рассеяние света вблизи точек фазовых переходов . .	663
7. Заключительные замечания . . . . .	666
Цитированная литература . . . . .	668

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Вблизи точек ряда фазовых переходов нарастают флуктуации тех или иных физических величин. Изучение таких флуктуаций представляет большой интерес; их можно исследовать, в частности, методом рассеяния света, рентгеновских лучей и нейтронов. Классическими примерами аномально сильного рассеяния (конкретно, рассеяния света) на флуктуациях в области фазовых переходов являются опалесценция вблизи критической точки в системе жидкость — газ (пар) и опалесценция при приближении к критической температуре смешения двух жидкостей. В первом случае велики флуктуации плотности, а во втором — флуктуации концентрации, обуславливающие возрастание флуктуаций показателя преломления, что и приводит к росту интенсивности рассеянного света (см. <sup>1</sup> и указанную там литературу). Аналогичные явления наблюдаются в жидких кристаллах и в твердом теле. В этих случаях картина особенно сложна и многообразна, что объясняется целым рядом причин, ясных из дальнейшего (сейчас достаточно упомянуть о специфичности фазовых переходов первого рода в твердых телах и необходимости учитывать,

вообще говоря, сдвиговые деформации, эффекты анизотропии и дальнодействия, а также почти неизбежное наличие дефектов).

Вместе с тем именно фазовые переходы в твердом теле привлекают к себе в настоящее время особенно большое внимание (то же можно сказать о жидких кристаллах, но их мы здесь касаться не будем). Естественно, это относится и к рассеянию света, рентгеновских лучей и нейтронов в твердой фазе вблизи точек фазовых переходов. В отношении рассеяния света это уже нашло отражение в нескольких обзорах и сборниках трудов<sup>2-7а</sup>. В целом, однако, картина остается недостаточно ясной, в первую очередь из-за отсутствия в большинстве случаев точных и полных экспериментальных данных. Впрочем, и в области теории в литературе представлены противоречивые мнения и, насколько нам известно, отсутствует как достаточно простое и подробное изложение основ теории, так и критический анализ сложившейся ситуации.

Целью настоящей статьи является как раз попытка в какой-то мере восполнить этот пробел. При этом мы не стремились сколько-нибудь полно осветить все имеющиеся работы и экспериментальные данные как в связи с ограниченностью места, так и потому, что при современном состоянии проблемы это не способствовало бы, как нам представляется, ясности изложения и продвижению вперед.

Остановимся теперь кратко на истории вопроса.

Первое известное нам исследование рассеяния света в твердом теле, претерпевающем фазовый переход, было опубликовано в 1929 г. Ландсбергом и Мандельштамом<sup>8</sup>. Речь шла об  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходе в кристаллическом кварце, происходящем при температуре  $T_c = 846$  К. Здесь, разумеется, сказалось то счастливое обстоятельство, что комбинационное рассеяние света было годом ранее обнаружено теми же авторами именно в кварце<sup>9</sup> (Раман и Кришнан<sup>10</sup> наблюдали тот же эффект в жидкостях; как известно, вместо термина «комбинационное рассеяние» чаще, особенно в иностранной литературе, используется название «эффект Рамана»). В работе<sup>8</sup> было показано, что комбинационная линия с частотой  $207\text{ см}^{-1}$  (при низкой температуре) с ростом температуры упирается и размывается, а в  $\beta$ -кварце (т. е. при  $T > T_c$ ) вообще отсутствует. В этой связи в<sup>8</sup> было сделано естественное заключение о том, что такое поведение спутника  $207\text{ см}^{-1}$  указывает «на существенное изменение или на исчезновение связей, обуславливающих соответствующее колебание». В дальнейшем было выяснено<sup>11-14</sup>, что частота этой линии с ростом температуры особенно сильно уменьшается, однако в работах<sup>11-14</sup> приблизиться к  $T_c$  не удалось\*). Поэтому, очевидно, и не удалось наблюдать сильное повышение (в  $10^4$  раз!) интенсивности рассеянного света, имеющее место в окрестности порядка  $0,1\text{ К}$  около точки  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода (таков результат работы<sup>18</sup>, опубликованной в 1956 г.). Наблюдаемое явление имеет некоторые характерные черты критической опалесценции — оно появляется только вблизи

\*) Заметим, что в заметке Рамана и Недунгади<sup>14</sup> содержится лишь краткое резюме статьи<sup>12</sup>, которой в свою очередь предшествовали работы<sup>8, 11</sup> и другие (ссылки см. в<sup>12, 13</sup>). Поэтому мы не можем согласиться с замечаниями, сделанными в обзоре<sup>5а</sup>, где говорится, что статья<sup>14</sup> представляет собой «единственное довоенное спектроскопическое исследование структурного фазового перехода в твердом теле» (аналогичное неверное утверждение содержится и в гл. 5 книги<sup>5б</sup>). Не отвечает действительности и утверждение (см. <sup>5а</sup>, с. 84) о том, что заметка<sup>14</sup> «несомненно, повлияла» на работы авторов настоящей статьи по рассеянию света в кварце и вообще вблизи точек фазовых переходов<sup>2, 15, 17</sup>. Фактически, мы начали с вопроса об интенсивности рассеянного света, не затрагивая вопрос о его спектральном составе<sup>15, 16</sup>. Обратившись же затем к спектру рассеянного света<sup>17</sup>, мы исходили из представлений о существовании «мягкой» оптической моды (см. ниже в тексте), а также цитировали экспериментальные работы<sup>8, 13</sup>, как первую и последнюю известные нам по обсуждаемому вопросу.

состав рассеянного света не рассматривался. Последнее было сделано в статье <sup>17</sup> на основе представлений о «мягкой» моде (нормальном колебании), частота которой  $\Omega_0$  обращается в нуль при структурном фазовом переходе второго рода <sup>28-29</sup>, <sup>2</sup>.

В рамках модели с одной «мягкой» модой, не связанной с другими нормальными колебаниями, наблюдаемые в менее симметричной фазе соответствующие красный и фиолетовый комбинационные сателлиты должны при приближении к точке перехода  $T_c$  обладать все меньшей частотой (в рамках теории Ландау — теории фазовых переходов с самосогласованным полем,  $\Omega_0^2(T) \propto (T_c - T)$ ), и, в случае близости к трикритической точке  $T_{tc}^*$ , возрастать по интенсивности. Затем, при учете затухания, сателлиты сливаются, образуя центральную линию. Интенсивность последней по мере приближения к  $T_{tc}$  продолжает возрастать, причем ширина линии уменьшается.

Однако такая модель слишком упрощена, если иметь в виду ее сравнение с реальными кристаллами. В реальных условиях нужно, вообще говоря, учитывать связь между модами <sup>5</sup>, <sup>30</sup>, т. е. принимать во внимание наряду с параметром порядка и другие переменные, описывающие состояние кристалла <sup>24</sup>, <sup>30</sup>, учитывать роль сдвиговых деформаций <sup>31</sup>, <sup>32</sup>, и в применении к рассеянию света считаться с возможными отклонениями от теории самосогласованного поля (теории фазовых переходов Ландау) <sup>33</sup>, не говоря уже о необходимости рассматривать также и переходы первого рода. Понимание всех этих обстоятельств, к сожалению, довольно сильно задержалось, поскольку экспериментальные исследования рассеяния света вблизи точек фазовых переходов в твердом теле, и вообще в конденсированной фазе (например, в жидком гелии), стали широко проводиться лишь в последние годы, т. е. почти через 20 лет после появления работ <sup>15</sup>, <sup>18</sup>. Более того, как уже упоминалось, и в настоящее время ряд экспериментальных аспектов проблемы (в частности, в отношении  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода в кварце) остаются недостаточно ясными.

Сказанное определяет характер настоящей статьи. Мы постараемся ниже осветить основы теории рассеяния света вблизи точек фазовых переходов, подчеркивая характер исходных предположений и допущений. При этом мы базируемся на простой феноменологической или полуфеноменологической теории, рациональное сочетание которой с микротеорией представляется особенно целесообразным. Между тем в известной нам обзорной литературе, за исключением статьи <sup>2</sup>, феноменологический подход в целом остается в тени или, во всяком случае, не используется в полной мере.

Ниже в гл. 2 изложены основы теории рассеяния света, используемой в дальнейшем. Гл. 3 посвящена рассмотрению флуктуаций вблизи точек фазовых переходов. В гл. 4 обсуждается вопрос об интегральной (по частотам) интенсивности рассеянного света, которая в равновесных условиях не зависит от кинетики флуктуаций и может быть вычислена, если известен термодинамический потенциал рассеивающей среды. Затем, в гл. 5 излагается материал, касающийся спектральной плотности интенсивности рассеянного света (или, как обычно говорят, спектра рассеянного света). Гл. 6 посвящена рассеянию на дефектах, которое вблизи точек перехода второго рода обладает большим своеобразием (например, может сильно зависеть от температуры). Сопоставления теории с опытом, а также отдельных важных конкретных случаев, мы касаемся по ходу изложения, в частности, в разделе в) гл. 4. Заключительные замечания (гл. 7) имеют своей целью подчеркнуть роль используемого в статье подхода к анализу рассеяния света в твердом теле, а также указать на некоторые задачи дальнейших исследований.

Несмотря на то, что, как уже упоминалось, мы отнюдь не стремились к полноте изложения, более подробный вариант статьи оказался по своему объему выходящим за пределы, допустимые в УФН. Поэтому соответствующая статья публикуется в другом месте<sup>200</sup>, здесь же она печатается в сильно сокращенном виде. Сокращения при этом в основном коснулись гл. 5 и 6, посвященных спектральной плотности интенсивности рассеянного света и рассеянию на дефектах. Соответствующая тематика является в целом более новой и, можно сказать, не вполне устоявшейся. Здесь мы можем отослать читателей не только к статье<sup>200</sup>, но и к целому ряду недавних публикаций. Более подробное изложение материала в гл. 2—4, а также сказанное в гл. 5 и 6 облегчит ознакомление с текущей литературой.

## 2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

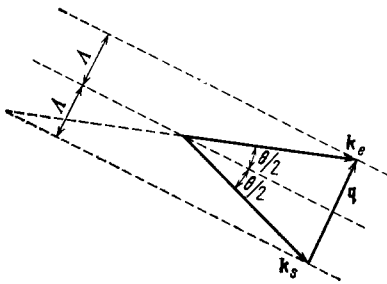
### а) Общие выражения для интенсивности рассеянного света

Проблема рассеяния света (и тем более электромагнитных волн всех диапазонов, а также нейтронов и других частиц) в общей ее постановке весьма многообразна и сложна. Нас ниже будет интересовать только рассеяние света с точки зрения его использования для исследования конденсированной среды и, в особенности, твердых тел вблизи точек фазовых переходов. Поэтому в большинстве случаев можно считать среду, в отсутствие или при пренебрежении рассеивающими флуктуациями или дефектами, оптически однородной. Второе предположение, которое будет сделано — это слабость рассеяния, что позволяет пренебречь вторичным рассеянием. Даже такие допущения не всегда оправданы. Так, среду нельзя вообще говоря, считать однородной при наличии доменной структуры или границы (переходной области) между двумя фазами (например, при  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переходе в кварце в присутствии градиента температуры). Далее, рассеяние нельзя считать слабым в области критической опалесценции или родственных ей явлений (например, в области «тумана» при том же  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переходе в кварце). Об этом нужно помнить, но начинать все равно целесообразно с рассмотрения более простых случаев, поскольку стремление к максимальной общности далеко не всегда оправдано и часто мешает разобратся в сути дела. Исходя из таких соображений, мы не будем также учитывать поглощения света и пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости. Наконец, ограничимся (по крайней мере в формулах для интенсивности рассеяния) случаем, когда магнитную проницаемость  $\mu(\omega)$  в области оптических частот можно положить равной единице.

В результате рассматриваемая среда при распространении в ней света с частотой  $\omega$  характеризуется тензором проницаемости  $\epsilon_{ij}(\omega)$ , причем  $\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ji}(\omega)$ , как это следует из принципа симметрии кинетических коэффициентов при учете пространственной дисперсии и отсутствии внешнего магнитного поля или магнитной структуры (см., например,<sup>34</sup>). Для непоглощающей среды, кроме того,  $\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ij}^*(\omega)$ , и, следовательно, тензор  $\epsilon_{ij}(\omega)$  в указанных условиях является вещественным. Отказ от учета пространственной дисперсии означает, что среда считается негиротропной. Обобщение всех формул на случай гиротропных и магнитных сред не составляет, в принципе, проблемы, но на данном этапе мы его здесь не проводим по уже указанной причине.

Для исходной однородной среды тензор  $\epsilon_{ij}$  не зависит от координат и будет обозначаться  $\epsilon_{ij}^{(0)}(\omega)$ . В такой среде, как хорошо известно из обычной кристаллооптики, могут в данном направлении распространяться две

нормальные электромагнитные волны \*), показатели преломления которых суть  $n_1(\omega)$  и  $n_2(\omega)$ . Наличие неоднородностей (флуктуаций и дефектов) приводит к тому, что полный тензор  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{r}) = \epsilon_{ij}^0(\omega) + \Delta\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{r})$ . Существование неоднородностей  $\Delta\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{r})$  и приводит к рассеянию света. При этом нас будет интересовать ситуация, при которой в среде распространяется плоская волна, характеризующаяся волновым вектором  $\mathbf{k}_e$  (поле в волне пропорционально  $\exp(i\mathbf{k}_e \mathbf{r})$ ). Рассеяние наблюдается в волновой зоне, где можно выделить плоскую рассеянную волну с волновым вектором  $\mathbf{k}_s$  (поле пропорционально  $\exp(i\mathbf{k}_s \mathbf{r})$ ). Разумеется, для нормальных волн  $k = (\omega/c) n_i(\omega)$ , где  $i = 1, 2$ . При неупругом рассеянии, т. е. всегда, за исключением центрального пика, обусловленного рассеянием на статических неоднородностях, частота рассеянного света  $\omega_s$  отличается от частоты падающего света  $\omega_e$ . Если, однако, интересоваться лишь малым изменением частоты  $|\Omega| \equiv |\omega_e - \omega_s| \ll \omega_e \approx \omega_s$ , то электродинамический расчет проводится, практически, так же, как при рассеянии на статических неоднородностях (см. <sup>35</sup>). Условие  $|\Omega| \ll \omega_e$  ниже всегда считается выполненным.



При описанной постановке задачи поле рассеянных волн определяется фурье-компонентой ( $V$  — рассеивающий объем),

$$\Delta\epsilon_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int \Delta\epsilon_{ij}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_s. \quad (2.1)$$

Рис. 1. Рассеяние света на угол  $\theta$ .

Таким образом, можно сказать, что рассеяние в заданном направлении происходит на волне проникаемости с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Для изотропной среды  $n_1 = n_2 = n$  и, очевидно,  $k_e = k_s = (\omega_e/c) n(\omega_e)$  и  $q = (4\pi n/\lambda_{e0}) \sin(\theta/2)$ , где  $\lambda_{e0} = 2\pi c/\omega_e$  и  $\theta$  — угол между  $\mathbf{k}_e$  и  $\mathbf{k}_s$ , т. е. угол рассеяния (здесь положено  $\omega_e = \omega_s$ ). Другими словами, рассеяние можно считать брэгговским отражением от волны проникаемости с длиной  $\Lambda = 2\pi/q = \lambda_{e0}/2n \sin(\theta/2) = \lambda_e/2 \sin(\theta/2)$ , где длина волны падающего света в среде  $\lambda_e = 2\pi c/n\omega_e = \lambda_{e0}/n$  (рис. 1). В оптически изотропной среде  $\epsilon_{ij}^{(0)} = \epsilon^{(0)}\delta_{ij}$ , но возмущение  $\Delta\epsilon_{ij}$  уже не должно, разумеется, сводиться к скаляру. Тем не менее, в ряде случаев можно с достаточной точностью положить  $\Delta\epsilon_{ij} = \Delta\epsilon\delta_{ij}$ . Тогда расчет интенсивности рассеянного света особенно прост, он в изложенной постановке восходит к работе Эйнштейна 1910 г. (см. <sup>36</sup>) и приведен также, например, в <sup>1</sup>, <sup>35</sup>, <sup>37</sup>.

Интенсивность рассеянного света, отнесенная к единице телесного угла и единичной интенсивности линейно поляризованного падающего света, при этом равна

$$I(\mathbf{q}) = \left(\frac{V}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_{e0}}\right)^4 \langle |\Delta\epsilon(\mathbf{q})|^2 \rangle \sin^2 \varphi = V Q_{s0} \langle |\Delta\epsilon(\mathbf{q})|^2 \rangle, \quad (2.2)$$

$$Q_{s0} = \frac{V}{16\pi^2} \left(\frac{\omega_e}{c}\right)^4 \sin^2 \varphi,$$

где скобки  $\langle \rangle$  отвечают статистическому усреднению \*\*) и  $\varphi$  — угол

\*) Среду считаем прозрачной (непоглощающая среда может быть и непрозрачной, как это имеет место при полном внутреннем отражении). Продольные волны не рассматриваем (подробнее см. <sup>34</sup>).

\*\*) По определению,

$$\langle |\Delta\epsilon_{ij}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{1}{V^2} \left\langle \int \int \Delta\epsilon_{ij}(\mathbf{r}_1) \Delta\epsilon_{ij}(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right\rangle. \quad (2.3)$$

между электрическим вектором  $E_e$  в падающей волне и волновым вектором рассеянного света  $k_s$  (см. рис. 2, на котором для простоты все векторы помещены в одной плоскости).

Обобщение формулы (2.2) на случай анизотропной среды для падающей нормальной волны с показателем преломления  $n_e$  и единичным вектором поляризации (напряженности электрического поля)  $l_e$  с образованием нормальной рассеянной волны, для которой соответственно  $n = n_s$  и  $l = l_s$ , приводит к выражению<sup>38, 24</sup>

$$I(q) = \left(\frac{V}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_{e0}}\right)^4 \frac{n_s \langle |\Delta \varepsilon_{ij}(q) l_{ei} l_{sj}|^2 \rangle}{n_e \cos^2 \delta_e \cos^2 \delta_s} = V Q_s \langle |\Delta \varepsilon_{ij}(q) l_{ei} l_{sj}|^2 \rangle, \quad (2.4)$$

где интенсивность падающего света считается равной единице, а  $\delta_e$  и  $\delta_s$  — углы между электрическим вектором и электрической индукцией соответственно в падающей и рассеянной волнах; для данной падающей нормальной волны полная интенсивность рассеяния равна сумме выражений (2.4) для обеих нормальных рассеянных волн. В оптически изотропной среде (в частности, для кубических кристаллов) выражение (2.4) переходит в (2.2) с заменой  $\langle |\Delta \varepsilon(q)|^2 \rangle$  на  $\langle |\Delta \varepsilon_{ij}(q) l_{ei} l_{sj}|^2 \rangle$ , причем векторы  $l_e$  и  $l_s$  перпендикулярны соответственно к  $k_e$  и  $k_s$ . Естественно, предположение, что  $\Delta \varepsilon_{ij} = \Delta \varepsilon \delta_{ij}$  приводит уже точно к (2.2), поскольку в качестве вектора  $l_s$  можно выбрать единичный вектор, лежащий в плоскости  $(k_s, l_e)$  и, разумеется, перпендикулярный к  $k_s$ .

Изменяя поляризацию падающего света и измеряя отдельно интенсивность обеих нормальных рассеянных волн (т. е., по сути дела, определяя поляризацию рассеянного света), можно получить информацию о флуктуациях различных компонент тензора  $\varepsilon_{ij}$ . Кроме того, изменяя угол рассеяния, мы меняем вектор  $q = k_e - k_s$ . Различный выбор направлений и поляризации волн в экспериментах по рассеянию, как говорят, отвечает различной геометрии рассеяния. Если, например, падающий луч направлен по кристаллографической оси  $x$  и поляризован по оси  $z$ , а рассеянный свет наблюдается по оси  $y$  и поляризован по оси  $z$ , то такая «геометрия рассеяния» обозначается символом  $x(zz)y$ ; в этом случае изучаются флуктуации компоненты  $\varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon_{zz}$ . Для геометрии  $x(yz)y$  определяются флуктуации компоненты  $\varepsilon_{23} \equiv \varepsilon_{yz}$  и т. д. Отметим также, что при использовании формулы (2.4) множитель  $n_e/(n_e \cos^2 \delta_e \cos^2 \delta_s)$  на практике часто можно положить равным единице, например, для кварца этот множитель отличается от единицы только на 1–2% (см.<sup>38</sup>). Ниже мы будем пренебрегать отличием этого множителя от единицы. Выражение (2.4) переходит при этом в (2.2) и для произвольного кристалла, если под  $\Delta \varepsilon$  в (2.2) подразумевать комбинацию  $\Delta \varepsilon_{ij} l_{ei} l_{sj}$ .

Как ясно из сказанного, выражения (2.2) и (2.4) определяют интегральную по частотам интенсивность рассеянного света. Получающаяся из соответствующих измерений информация о флуктуациях тензора  $\varepsilon_{ij}$

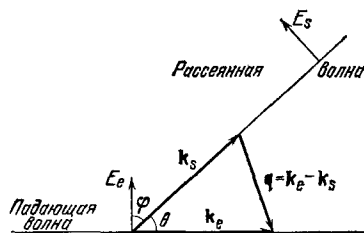


Рис. 2. Рассеяние в среде.

Поле в рассеянной волне линейно поляризовано, как показано на рисунке, лишь тогда, когда флуктуации  $\Delta \varepsilon_{ij} = \Delta \varepsilon \cdot \delta_{ij}$ .

В однородной среде среднее значение (2.3) может зависеть лишь от разности  $r = r_1 - r_2$ . Поэтому, переходя к переменным  $r = r_1 - r_2$  и  $R = (r_1 + r_2)/2$ , можно видеть, что выражение (2.3) обратно пропорционально рассеивающему объему  $V$ . В результате интенсивность  $I(q)$  пропорциональна  $V$ , как это и должно быть (таким образом в (2.2) произведение  $Q_{s0} \langle |\Delta \varepsilon(q)|^2 \rangle$  от  $V$  не зависит).

не дает представления об их кинетике. Для того чтобы узнать, как меняются флуктуации во времени и тем самым получить более полные сведения об их природе, нужно проводить спектральные измерения. Для получения выражения для спектральной интенсивности рассеянного света нужно разложить флуктуацию  $\Delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t)$  в ряд Фурье по времени, т. е. ввести величины

$$\Delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, \Omega) = \frac{1}{2\pi V} \int \int \Delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r} + i\Omega t} d\mathbf{r} dt = \frac{1}{2\pi} \int \Delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, t) e^{i\Omega t} dt. \quad (2.5)$$

Тогда спектральная плотность интенсивности

$$J(\mathbf{q}, \Omega) = V Q_s \langle |\Delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, \Omega) l_{ei} l_{sj}|^2 \rangle, \quad (2.6)$$

причем интегральная интенсивность

$$I(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\mathbf{q}, \Omega) d\Omega \quad (2.7)$$

определяется выражением (2.4). Для простоты мы ниже будем чаще пользоваться выражением, соответствующим формуле (2.2):

$$J(\mathbf{q}, \Omega) = V Q_{s0} \langle |\Delta \varepsilon(\mathbf{q}, \Omega)|^2 \rangle, \\ I(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\mathbf{q}, \Omega) d\Omega, \quad \Delta \varepsilon(\mathbf{q}, \Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varepsilon(\mathbf{q}, t) e^{i\Omega t} dt. \quad (2.8)$$

Более наглядный смысл полученного результата, восходящего к Мандельштаму и Бриллюэну (см. <sup>1</sup>), состоит в том, что спектральный состав рассеянного света определяется изменением во времени, т. е. кинетикой, волны проницаемости  $\Delta \varepsilon_{ij}$  с волновым вектором  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_s$  (см. рис. 1). Заметим, что в (2.1) флуктуации  $\Delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$  также зависят от времени  $t$ , но при переходе к (2.2), (2.4) статистическое усреднение отвечает усреднению по времени и поэтому аргумент  $t$  у  $\Delta \varepsilon_{ij}$  не выписывался — он все равно исчезает (задача считается, конечно, однородной во времени). В (2.6) время также уже не входит, но усреднялся квадрат модуля фурье-компоненты (2.5), в силу чего получается спектральная плотность интенсивности.

#### б) Связь флуктуаций диэлектрической проницаемости с флуктуациями параметра порядка

Выше мы не конкретизировали природу или, если угодно, происхождение флуктуаций проницаемости  $\Delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t)$ . Разумеется, флуктуации  $\varepsilon_{ij}$  связаны с флуктуациями величин, характеризующих состояние (конфигурацию) системы. Число таких величин, определяющих неравновесное состояние системы, вообще говоря, очень велико (в отличие от равновесного случая, когда состояние системы определяется заданием небольшого числа термодинамических параметров, например, в случае однокомпонентной жидкости, заданием плотности  $\rho$  и температуры  $T$ ). На практике, однако, обычно достаточно учесть зависимость  $\varepsilon_{ij}$  от нескольких макроскопических переменных. Так, при изучении рассеяния света в простых жидкостях в первом приближении достаточно учесть флуктуации  $\varepsilon_{ij}$ , связанные с флуктуациями плотности и энтропии. В следующем приближении нужно учитывать зависимость  $\varepsilon_{ij}$  также и от других величин, например, от так называемого «тензора анизотропии» <sup>1</sup>, градиентов плотности <sup>39</sup> и т. п. Иными словами, круг тех величин, флуктуации которых

точки перехода и ярко выражено во вполне определенном температурном интервале (по последней причине, если изменять градиент температуры, то сильно рассеивающая область — полоса «тумана» — соответствующим образом расширяется или сужается, причем это происходит обратимым образом). Поэтому в свое время не было никаких сомнений в том, что в <sup>18</sup> обнаружена критическая опалесценция в твердом теле. Такие сомнения появились, однако, в связи с тем, что наблюдаемый при  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переходе «туман» оказался статическим или квазистатическим <sup>19</sup>. Между тем при опалесценции вблизи критической точки жидкость — газ кинетика флуктуаций плотности определяется скоростью звука, и, фактически, эти флуктуации достаточно быстро изменяются во времени даже крайне близко к критической точке. В простейшем варианте теории критической опалесценции в твердом теле <sup>15-17</sup>, <sup>2</sup> флуктуации показателя преломления вблизи точки перехода также не являются статическими. Отсюда, во всяком случае, следует, что  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переход в кварце не описывается или не полностью описывается упомянутой простой теорией. То же справедливо, видимо, для ряда других переходов в твердом теле. Так, довольно характерным при таких переходах является существование «центрального пика», т. е. весьма низкочастотного или даже статического (несмещенного по частоте) максимума в спектре рассеянного света. На возможной природе этого явления мы остановимся в гл. 5 и 6. Кроме того, теория <sup>15-17</sup> непосредственно развивалась лишь для переходов второго рода, пусть и близких к трикритической точке (в этой точке, называемой также критической точкой Кюри, линия фазовых переходов второго рода, например, на  $p$ ,  $T$ -диаграмме переходит в линию переходов первого рода). Между тем, в целом ряде случаев в кристаллах приходится сталкиваться с переходами первого рода, близкими к трикритической точке.

В общем, накопившиеся экспериментальные данные свидетельствуют о сложной ситуации, причем наблюдаются различные спектральные картины. Отсюда ясно, что кинетика флуктуаций вблизи точек переходов в реальных твердых телах сложнее, чем в обычных жидкостях и простейших моделях твердого тела. Выяснилась также возможность весьма своеобразного влияния дефектов на рассеяние света вблизи точек перехода <sup>20</sup>. Не касаясь сейчас все еще недостаточно ясного вопроса о рассеянии света при  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переходе в кварце (см. раздел в) гл. 4), можно вместе с тем отметить, что при фазовых переходах в твердом теле иногда наблюдается некоторая критическая опалесценция «обычного» типа, обусловленная флуктуациями, достаточно быстро меняющимися во времени (см. <sup>21</sup> и раздел в) гл. 4).

Переходя к теории, можно в качестве исходного указать на тот факт, что вблизи точек фазовых переходов второго рода или переходов первого рода, близких к трикритической точке, а также вблизи спинодалей, возрастают флуктуации соответствующего параметра порядка и некоторых связанных с ним величин. В этой связи Ландау еще в 1937 г. отметил, что вблизи точки Кюри (точки фазового перехода второго рода) должно наблюдаться аномальное рассеяние рентгеновских лучей <sup>22</sup>. Здесь же следует ожидать роста тепловых шумов в электрической цепи <sup>23</sup>. Тем не менее, насколько нам известно, лишь в 1955 г. один из авторов обратил внимание <sup>15</sup> на то обстоятельство, что вблизи трикритической точки должна сильно возрасти также интенсивность рассеяния света. В заметке <sup>15</sup> был указан целый ряд возможных объектов исследования, в том числе сегнетоэлектрики и  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переход в кварце \*). Теория получила дальнейшее развитие в работах <sup>16</sup>, <sup>24</sup>, <sup>25</sup>, в которых, однако, спектральный

\*) В <sup>15</sup> упоминается также об аномальном рассеянии нейтронов вблизи точек Кюри в ферро- и антиферромагнетиках.

рассматриваются как причина флуктуаций  $\varepsilon_{ij}$ , определяется спецификой задачи и требованиями, предъявляемыми к точности вычислений.

При изучении особенностей рассеяния света вблизи точек фазовых переходов интерес представляет в первую очередь та часть флуктуаций тензора  $\varepsilon_{ij}$ , которая связана с флуктуациями компонент параметра порядка  $\eta_\alpha$ , а также и некоторых других величин, но в той мере, в какой флуктуации этих величин связаны с флуктуациями  $\eta_\alpha$ .

Заметим, что компоненты параметра порядка мы отмечаем индексом  $\alpha$ , причем этот индекс, вообще говоря, не является векторным. Другими словами, величины  $\eta_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots$ ) могут иметь самые различные трансформационные свойства. В более симметричной или, по другой терминологии, неупорядоченной (обычно высокотемпературной) фазе равновесные значения  $\eta_{\alpha,e} = 0$ . Для краткости, более симметричная фаза будет ниже именоваться просто симметричной, а менее симметричная (обычно, низкотемпературная) фаза будет называться несимметричной. Вблизи точек фазовых переходов, естественно, именно флуктуации параметров  $\eta_\alpha$  в первую очередь возрастают с приближением к точке перехода (температура  $T_c$ ), т. е. с уменьшением величины  $|\tau| = |T_c - T|/T_c$ . Флуктуации параметров  $\eta_\alpha$  проявляются в рассеянии света по-разному, в зависимости от характера связи  $\varepsilon_{ij}$  с  $\eta_\alpha$ . Эта связь в свою очередь определяется симметрией кристалла и трансформационными свойствами параметров  $\eta_\alpha$ .

Обсудим сначала возможность линейной зависимости  $\varepsilon_{ij}$  от  $\eta_\alpha$ . Такую зависимость, естественно, могут иметь только те компоненты тензора  $\varepsilon_{ij}$ , которые в симметричной фазе обладают теми же трансформационными свойствами относительно преобразований симметрии этой фазы, что и соответствующие компоненты  $\eta_\alpha$ , т. е. в равновесии в симметричной фазе эти компоненты  $\varepsilon_{ij}$  равны нулю. Если отвлечься от наличия поглощения, тензор  $\varepsilon_{ij}$  в общем случае (имея также в виду и магнитные среды) можно представить в виде суммы симметричного тензора  $\varepsilon_{ij}^{(S)}$ , инвариантного относительно операции отражения времени  $R$ , и антисимметричного тензора  $\varepsilon_{ij}^{(A)}$ , меняющего знак при этой операции. Поскольку мы ограничимся немагнитными средами, как и выше, полагаем  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(S)}$  (о магнитных средах см. 40, 200).

В случае структурного фазового перехода наличие линейной связи между  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(S)}$  и  $\eta_\alpha$  означает, что линейно связаны с  $\eta_\alpha$  также и некоторые компоненты тензора деформаций  $u_{ij}$  (этот тензор, как и  $\varepsilon_{ij}$ , является симметричным тензором второго ранга). Поэтому в качестве параметра порядка можно выбрать соответствующие компоненты  $u_{ij}$ . Переходы, для которых роль  $\eta_\alpha$  играют компоненты  $u_{ij}$  или некоторые иные обобщенные координаты, обладающие одинаковыми с  $u_{ij}$  трансформационными свойствами (этими координатами могут, в частности, оказаться компоненты вектора поляризации  $P_j$  \*), принято называть собственными ферроэластическими (а также ферроупругими или сегнетоэластическими) переходами. Флуктуации  $\eta_\alpha$  и той компоненты (или компонент)  $u_{ij}$ , которая линейно связана с  $\eta_\alpha$ , должны в равной мере учитываться при рассмотрении рассеяния света. Например, для однокомпонентного параметра порядка, линейно связанного с деформацией  $u_{xy}$ , имеем

$$\varepsilon_{xy} = a_1 \eta + b_1 u_{xy}. \quad (2.9)$$

Для структурных фазовых переходов, которые не являются собственными ферроэластическими переходами, разложение  $\varepsilon_{ij}$  по степеням  $\eta_\alpha$  начинается с квадратичного члена. Среди квадратичных комбинаций ком-

\*) Разумеется, речь идет об одинаковых трансформационных свойствах относительно преобразований симметрии данного кристалла.

попент  $\eta_\alpha$  всегда имеется инвариантная (скалярная) комбинация  $\sum_\alpha \eta_\alpha \eta_\alpha \equiv \equiv \eta_\alpha \eta_\alpha \equiv \eta^2$ . Поэтому для компонент  $\varepsilon_{lm}$  тензора  $\varepsilon_{ij}$ , равновесные значения которых отличны от нуля в симметричной фазе, имеем

$$\varepsilon_{lm} = \varepsilon_{lm}^0 + a_{lm} \eta^2. \quad (2.10)$$

(Дело в том, что такие компоненты  $\varepsilon_{lm}$  образуют тензор, который не должен меняться при преобразованиях симметрии симметричной фазы).

Если параметр порядка многокомпонентный, то из его компонент можно составить и неинвариантные (нескалярные) квадратичные комбинации. Может оказаться, что какая-то из них, например,  $\eta_\alpha \eta_{\beta'}$ , обладает теми же трансформационными свойствами, что и компонента тензора второго ранга. В этом случае

$$\varepsilon_{l'm'} = a_{l'm'} \eta_\alpha \eta_{\beta'}, \quad (2.11)$$

где индексы  $l', m'$  относятся к компоненте тензора  $\varepsilon_{ij}$ , равной нулю в равновесии в симметричной фазе. Поскольку в случае многокомпонентного параметра порядка возможно существование нескольких несимметричных фаз<sup>41, 44</sup>, в данной несимметричной фазе компонента  $\varepsilon_{l'm'}$  может быть как отлична от нуля, так и равна нулю в равновесии.

Заметим, что и для собственных ферроэластических переходов, для которых имеет место линейная зависимость некоторых компонент  $\varepsilon_{ij}$  от  $\eta_\alpha$ , можно, как следует из (2.4), выбирая соответствующим образом поляризацию падающего и рассеянного лучей, изучать ту часть рассеяния, которая связана с флуктуациями компонент тензора  $\varepsilon_{ij}$ , квадратично зависящих от  $\eta_\alpha$ .

Итак, в большинстве случаев  $\varepsilon_{ij}$  зависит от  $\eta_\alpha$  лишь квадратичным образом, поскольку линейная связь может иметь место только для собственных ферроэластиков. Поэтому может оказаться, что вклад флуктуаций  $\eta_\alpha$  в аномальную часть рассеяния света сравним с вкладом флуктуаций некоторых из тех обобщенных координат (не являющихся параметром порядка), от которых  $\varepsilon_{ij}$  зависит линейно, несмотря на то, что сами флуктуации этих координат вблизи точки перехода гораздо слабее меняются с температурой, чем флуктуации  $\eta_\alpha$ . Впервые на это обстоятельство было обращено внимание в работе<sup>24</sup>, где исследовались флуктуации электрической поляризации и концентрации в сегнетоэлектрическом твердом растворе вблизи трикритической точки. Общее рассмотрение вопроса было проведено в работе<sup>30</sup>, причем было показано, что в области применимости теории фазовых переходов Ландау указанная ситуация, вообще говоря, имеет место для всех фазовых переходов. Соответствующими обобщенными координатами, кроме концентраций компонент в растворе, могут быть нормальные координаты полносимметричных колебаний, энтропия  $S$ , плотность  $\rho$  и т. п. Ниже для случая квадратичной зависимости  $\varepsilon_{ij}$  от  $\eta_\alpha$  учитываются в основном флуктуации плотности  $\rho$ , поскольку проницаемость  $\varepsilon_{ij}$  зависит от нее наиболее сильно, а также в силу специфически дальнедействующего характера полей упругих (сдвиговых) напряжений, возникающих при флуктуациях  $\rho$  в твердом теле (см. далее раздел г) гл. 3). При этом флуктуации  $\rho$  бывает удобно выразить через флуктуации вектора смещений  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ , или через флуктуации объемной деформации  $v \equiv \equiv \text{div } \mathbf{u} = u_{ii}$  \*):

$$\Delta v \equiv \Delta u_{ii} \equiv \text{div } \Delta \mathbf{u}(\mathbf{r}) = - \frac{\Delta \rho}{\rho}. \quad (2.12)$$

\*) Напомним, что  $dV' = dV(1 + u_{ii})$ ,  $\rho' dV' = \rho dV$ , где  $dV$ ,  $dV'$ ,  $\rho$  и  $\rho'$  соответственно элементы объема и плотности после и до деформации. Отсюда ясно, что  $\Delta u_{ii} = = - \Delta \rho / \rho$ , где

$$\Delta \rho = \rho' - \rho, \quad u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad u_{ii} = \text{div } \mathbf{u}.$$

С целью избежать громоздких выражений, далее мы будем обычно считать, что переход характеризуется однокомпонентным параметром порядка  $\eta$ . Тогда, опуская для краткости тензорные индексы (или считая, что  $\Delta \varepsilon_{ij} = \Delta \varepsilon \cdot \delta_{ij}$ ) и учитывая, помимо  $\eta$ , лишь величину  $v \equiv u_{II}$ , можно записать

$$\Delta \varepsilon = a \Delta (\eta^2) + b \Delta v = 2a \eta_e \Delta \eta + a (\Delta \eta)^2 + b \Delta v, \quad (2.13)$$

где равновесное значение  $\eta$  обозначено через  $\eta_e$ , т. е.  $\eta = \eta_e + \Delta \eta$ ; выше точки перехода (в симметричной фазе)  $\eta_e = 0$ .

Нас будут интересовать фурье-компоненты флуктуаций  $\Delta \eta$  и  $\Delta v$ , причем удобнее сначала использовать не интегралы, а ряды Фурье (переход же к интегралам осуществляется при фактическом проведении суммирования):

$$\left. \begin{aligned} \Delta \eta &= \sum_{\mathbf{k}} \eta(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, & \eta(-\mathbf{k}) &= \eta^*(\mathbf{k}), & \eta(\mathbf{k}) &= \frac{1}{V} \int \Delta \eta e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \\ \Delta v &= \sum_{\mathbf{k}} v(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, & v(-\mathbf{k}) &= v^*(\mathbf{k}), \\ \Delta \varepsilon &= \sum_{\mathbf{k}} \Delta \varepsilon(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, & \Delta \varepsilon(-\mathbf{k}) &= \Delta \varepsilon^*(\mathbf{k}), \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

где учтена вещественность рассматриваемых величин  $\eta$ ,  $v$  и  $\varepsilon$  (в отношении  $\eta$  здесь, конечно, делается предположение о характере параметра  $\eta$ ; например, при  $\lambda$ -переходе в жидком гелии роль  $\eta$  играет уже комплексная функция  $\Psi$ , см. <sup>42a</sup>). Подставим теперь (2.14) в (2.13) и проведем статистическое усреднение. На данном этапе, как и ранее (раздел а)), нам еще нет нужды считать рассматриваемое состояние термодинамически равновесным — мы лишь предполагаем, что в силу усреднения исчезают все интерференционные члены и нужно вычислять величину  $\langle |\Delta \varepsilon(\mathbf{q})|^2 \rangle$ . Для нее получаем (к. с. — комплексно сопряженное выражение)

$$\begin{aligned} \langle |\Delta \varepsilon(\mathbf{q})|^2 \rangle &= 4a^2 \eta_e \langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle + 2ab \eta_e \langle v(\mathbf{q}) \eta(-\mathbf{q}) + \text{к. с.} \rangle + b^2 \langle |v(\mathbf{q})|^2 \rangle + \\ &+ 2a^2 \eta_e \sum_{\mathbf{k}} \langle \eta(\mathbf{k}) \eta(\mathbf{q}) \eta(-\mathbf{q}-\mathbf{k}) + \text{к. с.} \rangle + ab \sum_{\mathbf{k}} \langle v(\mathbf{q}) \eta(\mathbf{k}) \eta(-\mathbf{q}-\mathbf{k}) + \text{к. с.} \rangle + \\ &+ a^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle \eta(\mathbf{k}) \eta(\mathbf{k}') \eta(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \eta(-\mathbf{q}-\mathbf{k}') \rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Здесь три первых слагаемых отвечают рассеянию первого порядка, или обычному рассеянию (в том смысле, что интенсивность этого рассеяния  $I_1$  определяется квадратом флуктуирующих величин). Три последних слагаемых в (2.15) определяют, как мы будем говорить, рассеяние второго порядка — его интенсивность  $I_2$ , хотя и выше по степеням входящих флуктуаций, но может быть вполне существенной, особенно выше точки перехода.

Как видно из (2.13) и (2.15), рассеяние первого порядка, связанное с флуктуациями  $\eta$ , отсутствует в симметричной фазе (там  $\eta_e = 0$ ) и всегда отлично от нуля в несимметричной фазе. Применительно к структурным фазовым переходам типа смещения это заключение можно выразить на другом языке, употребительном в литературе по рассеянию света. С этой целью напомним, что для перехода типа смещения роль параметра порядка играет совокупность нормальных координат одной из фононных мод симметричной фазы (в случае однокомпонентного параметра эта мода невырождена). Отсутствие рассеяния первого порядка в симметричной фазе означает поэтому неактивность этой моды в комбинационном рассеянии. Наоборот, в несимметричной фазе соответствующее колебание становится активным. Это очевидно как из формулы (2.13), так и из того факта, что

изменение  $\eta$  не приводит к изменению несимметрии симметричной фазы, т. е. в этой фазе колебания  $\eta$  являются полносимметричными колебаниями. Последнее утверждение строго справедливо лишь в случае однокомпонентного параметра порядка. Если же параметр порядка — многокомпонентный, то в несимметричной фазе его колебаниям отвечает, вообще говоря, несколько различных фоновых мод (см., например, <sup>41</sup>). В данной несимметричной фазе равновесные значения компонент параметра порядка связаны определенными соотношениями, например,  $\eta_\alpha = \eta_\beta$  или  $\eta_\alpha \neq 0$ ,  $\eta_\beta = 0$  и т. п. Полносимметричным колебаниям отвечают при этом лишь те изменения  $\eta_\alpha$ , при которых сохраняются эти связи, а активность в рассеянии других колебаний  $\eta_\alpha$  должна определяться особо в каждом отдельном случае из зависимостей типа (2.11). Возможны, правда, такие несимметричные фазы, для которых требования симметрии не накладывают связей на  $\eta_\alpha$ . При этом все колебания  $\eta_\alpha$  будут полносимметричными и активными в рассеянии. Возможно также, что обе компоненты  $\eta_{\alpha'}$ ,  $\eta_{\beta'}$ , фигурирующие в соотношениях типа (2.11), равны нулю в данной несимметричной фазе. В этом случае флуктуации этих компонент не приводят к рассеянию первого порядка и в несимметричной фазе, т. е. среди отвечающих колебаниям  $\eta_\alpha$  фоновых мод есть неактивные в рассеянии. Уже эти замечания свидетельствуют о большом числе возможностей, если параметр порядка является многокомпонентным. Мы, однако, не будем ниже касаться этих возможностей, поскольку интересующие нас черты рассеяния света вблизи точек фазовых переходов могут быть обсуждены уже на примере однокомпонентного параметра порядка.

### 3. ФЛУКТУАЦИИ ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Для вычисления интенсивности рассеяния света вблизи точек фазовых переходов, как было разъяснено выше, нужно знать флуктуации параметра порядка и некоторых других величин, т. е. найти выражения для средних типа  $\langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle$ ,  $\langle |\nu(\mathbf{q})|^2 \rangle \equiv \langle |\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q})|^2 \rangle$  и т. п. (см., например, (2.15)). Если же речь идет о спектральном составе рассеянного света, то вычислению подлежат выражения типа  $\langle |\eta(\mathbf{q}, \Omega)|^2 \rangle$  и т. д. Сделать это можно, конечно, только зная состояние рассеивающей среды. Ниже мы будем считать, что эта среда находится в состоянии термодинамического равновесия (или, во всяком случае, интересующие нас флуктуации такие же, как в состоянии термодинамического равновесия, включая сюда метастабильные состояния типа переохлаждения или перегрева), что в большинстве случаев отвечает реальной постановке задачи на эксперименте. Более того, флуктуации будем считать классическими — это допустимо при условии  $\hbar\Omega \ll k_B T$  (здесь  $\Omega$  — изменение частоты при рассеянии; постоянную Больцмана мы обозначим через  $k_B$ ).

В настоящей главе будут рассмотрены флуктуации самих величин (до их спектрального разложения), определяющие полную (интегральную) интенсивность рассеянного света (при этом мы не будем здесь касаться рассеяния на примесях и дефектах, о чем пойдет речь в гл. 6). Такие флуктуации определяются термодинамическим потенциалом (или, в частности, свободной энергией) системы в состоянии неполного термодинамического равновесия  $\Phi(\dots, \eta_\alpha) = \int \Phi dV$ , где точки соответствуют другим возможным переменным, таким, как температура  $T$ , плотность  $\rho$  или  $u_{ij}$ , различные внутренние деформации кристалла и т. д. В то же время для нахождения спектральной плотности флуктуаций нужно знать уравнения движения для флуктуирующих величин.

Основную роль ниже будут играть квадратичные флуктуации  $\langle \Delta \xi_i \Delta \xi_j \rangle$  величин  $\xi_i$  и  $\xi_j$ . Их вычисление проводится по стандартной формуле<sup>43, 44</sup>

$$\langle \Delta \xi_i \Delta \xi_j \rangle = k_B T \tilde{\Phi}_{ij}^{-1}, \quad (3.1)$$

где  $\tilde{\Phi}_{ij}^{-1}$  — тензор, обратный тензору  $\tilde{\Phi}_{ij} = \partial^2 \tilde{\Phi} / \partial \xi_i \partial \xi_j$ ; в частности, для фурье-компоненты однокомпонентного параметра порядка  $\eta(\mathbf{q}) = \eta^*(-\mathbf{q}) = \xi_1 + i\xi_2$  имеем

$$\begin{aligned} \langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle &= \langle \eta(\mathbf{q}) \eta(-\mathbf{q}) \rangle = \\ &= k_B T \left[ \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \eta(\mathbf{q}) \partial \eta(-\mathbf{q})} \right]^{-1} = k_B T \left[ \left( \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \xi_1^2} \right)^{-1} + \left( \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \xi_2^2} \right)^{-1} \right], \end{aligned} \quad (3.2)$$

поскольку  $|\eta(\mathbf{q})|^2$  есть сумма квадратов  $\xi_1^2 + \xi_2^2$  двух независимых вещественных величин  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . Величины  $\tilde{\Phi}_{ij}^{-1}$  называют также статическими обобщенными восприимчивостями системы и обозначают через  $\chi_{ij}(\mathbf{q})$  (определение обобщенных восприимчивостей см., например, в<sup>44</sup>, § 124).

#### а) Некоторые сведения из теории фазовых переходов

Прежде чем приступить к вычислению флуктуаций, напомним кратко некоторые сведения из теории фазовых переходов. Ограничиваясь для простоты случаем однокомпонентного параметра порядка, представим выражение для плотности термодинамического потенциала вблизи точки фазового перехода в виде ряда

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4 + \frac{C}{6} \eta^6 + \dots + \frac{D}{2} (\nabla \eta)^2 + \dots \quad (3.3)$$

При записи члена с пространственными производными здесь предполагается, что среда изотропна или, если речь идет о кристалле, — что он обладает кубической симметрией; опущенные в формуле (3.3) члены содержат по сравнению с выписанными более высокие степени  $\eta^2$  или пространственные производные  $\eta$  более высоких степеней и порядков. Ограничиться выписанными в (3.3) членами можно, с одной стороны, при условии достаточной малости значений  $\eta$ . С другой стороны, в самой точке фазового перехода второго рода (т. е. при  $T = T_c$ ) функция  $\Phi(\eta)$  не является аналитической, в силу чего при  $T \rightarrow T_c$  в (3.3) следовало бы учитывать бесконечное число членов ряда. Однако во многих случаях, даже весьма близко к  $T_c$ , можно использовать выражение (3.3), особенно если не конкретизировать температурную зависимость коэффициентов (см., например,<sup>42</sup>). При этом, очевидно, коэффициенты  $C$  и  $D$  вблизи точки фазового перехода следует считать положительными из соображений устойчивости. Коэффициент же  $A$  в точке фазового перехода второго рода меняет знак:  $A > 0$  при  $\tau \equiv (T - T_c)/T_c > 0$ ,  $A < 0$  при  $\tau < 0$  и  $A = 0$  при  $\tau = 0$ .

Равновесное значение параметра порядка  $\eta_e$  определяется из условия минимальности  $\tilde{\Phi}(\eta) = \int \Phi(\eta) dV$ , т. е. для пространственно-однородной системы из условия  $\partial \Phi / \partial \eta = 0$ . Для  $\eta_e$  при этом находим

$$\eta_e = \frac{1}{2C} (-B + \sqrt{B^2 - 4AC}) \quad \text{при } \tau < 0 \quad (3.4)$$

и  $\eta_e = 0$  при  $\tau > 0$ . Нетрудно убедиться, что (при  $\eta = \eta_e$ )

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \equiv \Phi_{\eta\eta} = 2\eta_e^2 \sqrt{B^2 - 4AC}, \quad \tau < 0, \quad \Phi_{\eta\eta} = A, \quad \tau > 0. \quad (3.5)$$

Если пренебрегать взаимодействием флуктуаций, что, в частности, соответствует использованию самосогласованного поля (или, как чаще говорят, приближению среднего или молекулярного поля), то вблизи  $T_c$  можно положить  $A = A_0 \tau$ ,  $B = \text{const}$ ,  $C = \text{const}$ ,  $D = \text{const}$ . Такая схема называется обычно, в частности, ниже, теорией фазовых переходов Ландау<sup>\*</sup>). В теории Ландау для перехода второго рода  $B > 0$ , а для фазовых переходов первого рода  $B < 0$ ; в трикритической точке ( $T = T_{tc}$ ,  $p =$

<sup>\*</sup>) Подчеркнем, что центр тяжести теории фазовых переходов Ландау лежит, в действительности, не столько в конкретизации температурной зависимости коэффициентов в (3.3), сколько в последовательном учете требований симметрии (см. <sup>44</sup>).

$= p_{tc}$ ), в которой линия фазовых переходов второго рода переходит в линию переходов первого рода,  $B(p_{tc}, T_{tc}) = 0$  (рис. 3). Вблизи этой точки  $B \propto T_{tc} - T$ .

Для переходов второго рода, далеких от трикритической точки,  $B^2 \gg 4AC$ . В этом случае

$$\eta_e = \left(-\frac{A}{B}\right)^{1/2}, \quad \Phi_{\eta\eta} = -2A, \quad \tau < 0. \quad (3.6)$$

Для перехода, отвечающего трикритической точке (при подходе к ней вдоль линии  $B(p, T) = 0$ )

$$\eta_e = \left(-\frac{A}{C}\right)^{1/4}, \quad \Phi_{\eta\eta} = -4A, \quad \tau < 0. \quad (3.7)$$

В случае фазовых переходов первого рода в термодинамически равновесной точке перехода ( $T = T_{tr}$ ), определяемой из условия равенства термодинамических потенциалов фаз,

$$A(p_{tr}, T_{tr}) = \frac{3}{16} \frac{B^2}{C}, \quad \eta_e^2(p_{tr}, T_{tr}) = -\frac{3}{4} \frac{B}{C}. \quad (3.8)$$

Границе устойчивости (линии спинодали  $T = T_{S2}(p)$ , на которой  $\Phi_{\eta\eta} = 0$ ) симметричной фазы отвечает условие (см. (3.5))

$$A(p_{S2}, T_{S2}) = 0, \quad (3.9)$$

а в точках спинодали несимметричной фазы (при  $T = T_{S1}(p)$ ) (см. (3.5))

$$A(p_{S1}, T_{S1}) = \frac{1}{4} \frac{B^2}{C}, \quad \eta_e^2(p_{S1}, T_{S1}) = -\frac{B}{2C}. \quad (3.10)$$

При приближении к спинодали несимметричной фазы

$$\Phi_{\eta\eta} \propto \sqrt{B^2 - 4AC} \propto \sqrt{T_{S1} - T}. \quad (3.11)$$

Поскольку в непосредственной окрестности точек потери устойчивости фаз  $\Phi_{\eta\eta} \rightarrow 0$ , тепловые флуктуации здесь весьма велики, и теория Ландау оказывается неприменимой (см. 25, 29, 42а, 44, 45 и ниже раздел д) этой главы). При этом температурная зависимость коэффициентов в формуле (3.3) становится более сложной. В области, где теория Ландау неприменима (эту область называют критической, а также областью подобия или флуктуационной областью), более или менее строгие заключения можно сделать лишь о величине критических индексов  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , описывающих температурные зависимости различных величин 44-46:

$$\begin{aligned} \Phi_{\eta\eta}^{-1} &\equiv \chi(0) \propto |\tau|^{-\gamma}, \\ \eta_e &\propto |\tau|^{\beta}, \\ C_p &= -T \left( \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial T^2} \right)_p \propto |\tau|^{-\alpha}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$r_c = r_{c0} |\tau|^{-\nu} \text{ и т. д.};$$

здесь  $C_p$  — теплоемкость, и мы ввели также важную для дальнейшего величину  $r_c$  — радиус корреляции параметра порядка, который характеризует пространственный масштаб изменений  $\eta$ . Значения критических индексов не зависят от деталей взаимодействия в системе и определяются только числом измерений системы и ее свойствами симметрии, в частности, числом компонент параметра порядка. Между критическими

Рис. 3. Схематический вид фазовой диаграммы системы вблизи трикритической точки.

индексами существуют определенные соотношения, устанавливаемые теорией подобия 44-46, например,

$$2 - \alpha = \gamma + 2\beta, \quad 2 - \alpha = 3\nu.$$

Сведения о величинах критических индексов для различных систем, полученные как

из экспериментальных данных, так и из численных расчетов, приведены, в частности, в <sup>45</sup>, <sup>46</sup>. В последнее время развиты также приближенные аналитические методы вычисления критических индексов <sup>47-49</sup>. Критические индексы для величин в несимметричной фазе иногда пометаются штрихом (например,  $\alpha'$ ,  $\gamma'$  и т. д.). Согласно теории подобия для фазовых переходов второго рода значения штрихованных и нештрихованных критических индексов совпадают.

Хотя в области подобия в выражении (3.3) следовало бы, строго говоря, учитывать всю бесконечную совокупность членов ряда, практически обычно достаточно ограничиться лишь явно выписанными членами, как это указывалось выше. Температурную зависимость коэффициентов  $\Phi_0$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  легко найти, используя при этом приведенные выше определения критических индексов, а также принимая во внимание, что согласно теории подобия в несимметричной фазе при  $\eta = \eta_e$  все члены выражения (3.3) должны быть величинами одного порядка по  $\tau$ . Поэтому получаем (см. (в.19))

$$A = A_0 |\tau|^{\gamma_{\text{sign}} \tau}, \quad B = B_0 |\tau|^{\gamma-2\beta}, \quad C = C_0 |\tau|^{\gamma-4\beta},$$

где, строго говоря, коэффициенты  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  могут быть различными при  $\tau \leq 0$ . Температурную зависимость коэффициента  $D$  найдем, используя соотношение (см. (3.19))

$$r_c = \sqrt{\frac{D}{\Phi_{\eta\eta}}}. \quad (3.13)$$

Отсюда  $D = D_0 |\tau|^{\gamma-2\nu}$ . При таком подходе (применяемом, например, в феноменологической теории сверхтекучего гелия вблизи  $\lambda$ -точки <sup>42а</sup>) все используемые ниже выражения имеют формально (до конкретизации температурной зависимости входящих в них коэффициентов) одинаковый вид как в области применимости теории Ландау, так и в области подобия.

Для температурной ширины области подобия из приводимой ниже формулы (3.39) вытекает следующая оценка (см. также <sup>25</sup>, <sup>29</sup>, <sup>44</sup>, <sup>45</sup>):

$$|\tau| \leq \left( \frac{3k_B T_c B}{8\pi A_0^2 r_{c0}^3} \right)^2 = \left( \frac{3}{16\pi} \right)^2 \left( \frac{k_B}{\Delta C_p d^3} \right)^2 \left( \frac{d}{r_{c0}} \right)^6 \equiv \tau_{\Pi}, \quad (3.14)$$

где  $d$  — межатомное расстояние,  $r_{c0} = r_c(T \rightarrow 0)$ , а коэффициенты  $A_0 = A/\tau$  и  $B$  относятся к области применимости теории Ландау, в силу чего  $\Delta C_p = = A_0^2 / 2BT_c$  ( $\Delta C_p$  — «скачок» теплоемкости в теории Ландау, т. е. разность значений теплоемкости на границах области подобия выше и ниже температуры перехода). Обычно для структурных фазовых переходов величина  $k_B/(\Delta C_p d^3) \sim 1$ , и мы видим, что ширина критической области весьма зависит от экстраполированного к абсолютному нулю температуры значения радиуса корреляции  $r_{c0}$ . Так, при  $r_{c0} = d$  ширина области подобия (области с «сильными» флуктуациями)  $\tau_{\Pi} \sim 4 \cdot 10^{-3}$ , а при  $r_{c0} = 4d$  она уже намного меньше ( $\tau_{\Pi} \sim 10^{-6}$ ). Практически для различных фазовых переходов значения  $r_{c0}$  могут быть самыми разнообразными. Например, для сверхпроводников  $r_{c0} \sim 10^3 d$ , а для сверхтекучего гелия  $r_{c0} \sim d$ . По-видимому,  $r_{c0} \sim d$  и для магнитных систем, где во многих случаях область подобия, несомненно, наблюдалась (см., например, <sup>46</sup>). Для структурных фазовых переходов приводимые в литературе значения  $r_{c0}$  обычно в несколько раз превышают постоянную решетки. Возможно, что этот факт в сочетании с сильной зависимостью  $\tau_{\Pi}$  от  $r_{c0}$  и объясняет, почему на эксперименте для структурных фазовых переходов ширина области подобия, по-видимому, очень мала; кроме того, нужно иметь в виду, что  $\tau_{\Pi}$  уменьшается в окрестности трикритической точки, где мал коэффициент  $B$  (насколько нам известно, для структурных переходов область подобия уверенно вообще еще не наблюдалась). Формула (3.14) не относится к сегнетоэлектрикам с одной осью спонтанной поляризации и собственным ферроэластикам, в которых силы дальнего действия приводят к существенному подавлению флуктуаций, в результате чего теория Ландау с большой точностью оказывается применимой вплоть до точки фазового перехода <sup>50-54</sup>.

В ряде работ (см., например, <sup>55-61</sup>) при рассмотрении флуктуационных эффектов учитывались такие факторы, как наличие модуля сдвига, многокомпонентность параметра порядка и кристаллическая анизотропия. При этом оказывается, что фазовый переход становится, как правило, переходом первого рода и в тех случаях, когда при неучете указанных моментов он был бы переходом второго рода. Поэтому фазовые переходы второго рода в твердых телах возможны, строго говоря, лишь в исключительных случаях (как, например, в собственных ферроэластиках <sup>52</sup>). Следует подчеркнуть, однако, что все перечисленные выше факторы существенны лишь в области сильных флуктуационных эффектов, которая, как уже отмечалось, зачастую довольно узка. Поэтому соответствующие скачки термодинамических величин, ширина областей температурного гистерезиса и т. п. могут оказаться весьма малыми и трудно

обнаружимыми на эксперименте. С этой точки зрения не вызывает, в частности, удивления наблюдение трикритических точек при структурных фазовых переходах в некоторых веществах ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  <sup>62</sup>,  $\text{BaTiO}_3$  <sup>63</sup> и др.). Трикритическую точку можно в таких условиях, по-видимому, рассматривать как точку на фазовой диаграмме, в которой линия «сильных» переходов первого рода, описываемых теорией Ландау, смыкается с линией «слабых» переходов первого рода, обусловленных флуктуационными эффектами и воспринимаемых на эксперименте как фазовые переходы второго рода. В дальнейшем внимание будет сосредоточено на области, в которой применима теория Ландау.

### б) Ф л у к т у а ц и и п а р а м е т р а п о р я д к а

Рассмотрим сначала флуктуации однокомпонентного параметра порядка  $\eta$  в симметричной фазе. При этом, поскольку мы хотим применить формулу (3.2), учтем в выражении для плотности термодинамического потенциала лишь члены, квадратичные по  $\eta$ . Поэтому положим

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{D}{2} (\nabla \eta)^2 + \dots \quad (3.15)$$

Переходя, согласно (2.14), к пространственным фурье-компонентам функции  $\eta(\mathbf{r})$ , для термодинамического потенциала имеем

$$\tilde{\Phi} = \int \Phi dV = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) \eta(\mathbf{k}) \eta(-\mathbf{k}) = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} (A + Dk^2 + \dots) \eta(\mathbf{k}) \eta(-\mathbf{k}), \quad (3.16)$$

где многоточие отвечает членам более высокого порядка по  $k$ . Заметим, что в (3.16) и аналогичных суммах член с  $\eta(\mathbf{k}) \eta(-\mathbf{k})$  встречается дважды, поскольку суммирование производится по всем  $\mathbf{k}$ .

При  $A = 0$  (т. е. в точке потери устойчивости симметричной фазы и, в частности, в точке фазового перехода второго рода) функция  $A(\mathbf{k})$ , вообще говоря, не аналитична, причем

$$A(\mathbf{k}) \propto k^{2-\hat{\eta}},$$

где  $\hat{\eta}$  — один из критических индексов (этот индекс часто обозначают через  $\eta$ , но у нас  $\eta$  — параметр порядка, а не один из критических индексов). Однако для трехмерных систем величина  $\hat{\eta}$ , по-видимому, всегда мала: согласно расчетам для модели Изинга  $\hat{\eta} \approx 0,04$ , для модели Гейзенберга  $\hat{\eta} \approx 0,03$  (см. <sup>44-46</sup>).

В дальнейшем мы будем полагать

$$A(\mathbf{k}) = A + Dk^2. \quad (3.17)$$

Вдали от точки перехода выражение (3.17) справедливо для значений  $k$ , малых по сравнению с периодом обратной решетки, а вблизи от точки перехода, строго говоря, лишь при  $Dk^2 < A$  (т. е. вплоть до  $k \lesssim r_c^{-1}$ ). Фактически, однако, поскольку  $\hat{\eta} \approx 0$ , выражением (3.17) можно пользоваться в области подобия (вблизи  $T_c$ ) примерно при тех же значениях  $k$ , что и вдали от  $T_c$ .

Используя (3.2), находим

$$\langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle \equiv \langle \eta(\mathbf{q}) \eta(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{k_B T}{V(A + Dq^2)}. \quad (3.18)$$

Как уже отмечалось, в области применимости теории Ландау  $D = \text{const.}$  Если положить индекс  $\hat{\eta} = 0$ , то коэффициент  $D$  следует считать не зависящим от температуры и в области подобия. Таким образом, как следует из (3.18), наиболее сильную температурную зависимость испытывают

флуктуации, отвечающие  $q \leq r_c^{-1}$ , причем эта зависимость определяется температурной зависимостью коэффициента  $A \equiv \chi^{-1}(0) \propto |\tau|^v$ . В теории Ландау  $\gamma = 1$ . В области подобия  $\gamma > 1$ , причем согласно данным численных расчетов (см. <sup>45, 46</sup>) для трехмерной модели Изинга  $\gamma \approx 1,25$ , для модели Гейзенберга  $\gamma \approx 1,43$ , для «планарной» (XY) модели  $\gamma \approx 1,33$ . В то же время для перехода, отвечающего трикритической точке, температурная зависимость  $\chi(0)$  с точностью до логарифмического множителя такая же, что и в теории Ландау <sup>64, 65</sup>, т. е. для этого перехода  $\gamma = 1$ .

Все сказанное легко обобщается и на случай несимметричной фазы. При этом в формулах (3.15) — (3.18) достаточно лишь заменить  $A$  на  $\Phi_{\eta\eta}$  и  $A(q)$  на  $\Phi_{\eta\eta} + Dq^2$ . В частности, для  $\langle |\eta(q)|^2 \rangle$  теперь имеем

$$\langle |\eta(q)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V(\Phi_{\eta\eta} + Dq^2)}, \quad (3.19)$$

где  $\Phi_{\eta\eta}$  определяется соответственно выражениями (3.6), (3.7) и (3.11) для фазовых переходов второго рода, трикритической точки и линии спинодали  $T_{S1}(p)$  при фазовых переходах первого рода. Разумеется, формула (3.19) относится и к симметричной фазе, для которой  $\Phi_{\eta\eta} = A$ , что и приводит к (3.18).

в) Учет связи флуктуаций параметра порядка с флуктуациями других величин;  
пространственно-однородный случай

Вблизи точки перехода возрастают не только флуктуации  $\eta$ , но и ряда других, связанных с  $\eta$  величин. Как уже отмечалось, учитывать, вообще говоря, нужно и эти флуктуации. Обсуждение начнем с простейшего примера, рассматривая наряду с  $\eta$  еще одну флуктуирующую величину  $\xi$ , природу которой конкретизировать пока не будем. При этом отвлечемся от зависимости соответствующих флуктуаций от волнового вектора  $q$  (эта зависимость, весьма существенная для твердого тела, будет учтена в разделе г) этой главы). Другими словами, ограничимся здесь лишь пространственно-однородными флуктуациями с  $q = 0$ . В этих условиях изменение плотности термодинамического потенциала, обусловленное флуктуациями  $\eta$  и  $\xi$ , определяется выражением (с точностью до квадратичных членов, которые сейчас нас только и интересуют):

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} \Phi_{\eta\eta}^{\xi} (\Delta\eta)^2 + \Phi_{\eta\xi} \Delta\eta \Delta\xi + \frac{1}{2} \Phi_{\xi\xi}^{\eta} (\Delta\xi)^2, \quad (3.20)$$

$$\Phi_{\eta\eta}^{\xi} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right|_{\xi, p, T}, \quad \Phi_{\eta\xi} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta \partial \xi} \right|_{p, T}, \quad \Phi_{\xi\xi}^{\eta} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \right|_{\eta, p, T},$$

и все производные берутся при  $\xi = \xi_e$ ,  $\eta = \eta_e$ , т. е. в равновесии. Исходя из (3.20), среднеквадратичные флуктуации  $\eta$  и  $\xi$  можно рассчитать по общей формуле (3.1). Но можно воспользоваться и другим, в ряде случаев значительно более удобным приемом. Именно, представим величину  $\xi$  в виде

$$\xi = \xi_0(\eta) + \xi', \quad (3.21)$$

где  $\xi_0(\eta)$  — равновесное значение  $\xi$ , определяемое из уравнения  $\partial\Phi/\partial\xi|_{\xi=\xi_0(\eta)} = 0$  и отвечающее данному фиксированному значению  $\eta$ .

Преобразование (3.21) приводит квадратичную форму (3.20) к диагональному виду и, как нетрудно показать (см. <sup>200</sup>),

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle = \frac{k_B T}{V\Phi_{\eta\eta}^g}, \quad \Phi_{\eta\eta}^g = \Phi_{\eta\eta}^{\xi} - \frac{(\Phi_{\eta\xi})^2}{\Phi_{\xi\xi}^{\eta}}. \quad (3.22)$$

Легко убедиться<sup>200</sup>, что коэффициент  $\Phi_{\eta\eta}^g$  имеет смысл производной  $\partial^2\Phi/\partial\eta^2$  при постоянной (равной нулю) обобщенной силе  $g$ , сопряженной параметру  $\xi$ . Таким образом, в применении к флуктуациям  $\eta$  учет связи этих флуктуаций с флуктуациями других величин сводится, по сути дела, к приданию должного смысла производной  $\Phi_{\eta\eta}$ , фигурирующей в выражении (3.19). А именно, эту производную следует вычислять при постоянных (равных нулю) обобщенных силах, сопряженных всем другим переменным (типа  $\xi$ ). Аналогичным образом, можно найти ( $h$  — сила, сопряженная параметру  $\eta$ )<sup>200</sup>

$$\begin{aligned}\langle(\Delta\xi)^2\rangle &= \frac{k_B T}{V\Phi_{\xi\xi}^h}, & \langle\Delta\eta\Delta\xi\rangle &= -\frac{\Phi_{\eta\xi}}{\Phi_{\xi\xi}^h}\langle(\Delta\eta)^2\rangle, \\ \Phi_{\xi\xi}^h &\equiv \frac{\partial^2\Phi}{\partial\xi^2}\Big|_{h,p,T} = \Phi_{\xi\xi}^\eta - \frac{\Phi_{\eta\xi}^2}{\Phi_{\eta\eta}^\xi}.\end{aligned}\quad (3.23)$$

Смысл величины  $\xi$ , в зависимости от конкретной ситуации, может быть самым разнообразным. Так, например, в несимметричной фазе пространственно-однородные флуктуации  $\eta$  всегда связаны с флуктуациями объемной деформации  $v \equiv u_{ii} = -\Delta\rho/\rho$ . Эту связь можно учесть, записав плотность термодинамического потенциала  $\Phi(\eta, v)$  в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{B_1}{4}\eta^4 + \frac{C}{6}\eta^6 + \frac{r}{2}\eta^2 v + \frac{K}{2}v^2, \quad (3.24)$$

где  $K$  — модуль всестороннего сжатия,

$$r \equiv \frac{\partial A}{\partial v}\Big|_{v=0} = -\frac{\partial A}{\partial T}\rho \frac{\partial T_c}{\partial \rho}$$

— «стрикционный» коэффициент, отражающий связь между  $\eta$  и  $v$ , и мы опустили несущественные для дальнейшего члены. Переход от (3.24) к (3.3) осуществляется путем минимизации (3.24) по  $v$ . При этом для равновесного значения деформации  $v_0(\eta)$  при данном фиксированном значении  $\eta$  и для фигурирующего в (3.3) коэффициента  $B$  находим

$$v_0(\eta) = -\frac{r}{2K}\eta^2, \quad B = B_1 - \frac{r^2}{2K}. \quad (3.25)$$

Таким образом, значения коэффициента  $B$  в «свободном» ( $p = 0$ ) и «зажатом» ( $v = 0$ ) кристалле отличаются на величину  $r^2/2K$ . С учетом (3.25) для флуктуаций  $\langle(\Delta\eta)^2\rangle$  остается справедливым выражение (3.19), в котором подразумевается, что  $\Phi_{\eta\eta} = \Phi_{\eta\eta}^v$ , т. е. производная  $\partial^2\Phi/\partial\eta^2$  берется при постоянном (равном нулю) давлении, а не при постоянной деформации  $v$ . Для вычисления флуктуаций  $\langle(\Delta v)^2\rangle$  и  $\langle\Delta\eta\Delta v\rangle$  нужно воспользоваться формулами (3.20), (3.23), в которых следует теперь положить

$$\begin{aligned}\Phi_{\eta\eta}^v &= A + 3B_1\eta_e^2 + 5C\eta_e^4 + r v_e = 2\eta_e^2 \sqrt{B^2 - 4AC} + \frac{r^2\eta_e^2}{K}, \\ \Phi_{vv}^\eta &= K, \quad \Phi_{\eta v}^\eta = r\eta_e.\end{aligned}\quad (3.26)$$

С помощью этих выражений находим

$$\begin{aligned}\langle(\Delta v)^2\rangle &= \frac{k_B T}{V\Phi_{vv}^\eta} = \frac{k_B T}{V} \frac{\sqrt{B^2 - 4AC} + (r^2/2K)}{K \sqrt{B^2 - 4AC}} = \\ &= \frac{k_B T}{V} \left( \frac{r^2}{K^2} \frac{1}{2 \sqrt{B^2 - 4AC}} + \frac{1}{K} \right) = \frac{r^2\eta_e^2}{K^2} \langle(\Delta\eta)^2\rangle + \frac{k_B T}{VK}, \\ \langle\Delta\eta\Delta v\rangle &= -\frac{r\eta_e}{K} \langle(\Delta\eta)^2\rangle = -\frac{k_B T}{V} \frac{r}{2\eta_e K \sqrt{B^2 - 4AC}}.\end{aligned}\quad (3.27)$$

В рамках теории Ландау коэффициенты  $r$  и  $K$  считаются не зависящими от температуры. Поэтому из (3.27), используя также (3.49) и (3.5), видим, что  $\langle \Delta v \Delta \eta \rangle \propto |\tau|^{-1/2}$  для переходов, далеких от трикритической точки,  $\langle \Delta v \Delta \eta \rangle \propto |\tau|^{-3/4}$  для трикритической точки и  $\langle \Delta v \Delta \eta \rangle \propto \langle (\Delta \eta)^2 \rangle \propto \langle (\Delta v)^2 \rangle \propto (T_{S1} - T)^{-1/2}$  в области вблизи спинодали несимметричной фазы. В то же время согласно (3.27) флуктуация  $\langle (\Delta v)^2 \rangle$  не возрастает при  $|\tau| \rightarrow 0$  для переходов, далеких от трикритической точки, и  $\langle (\Delta v)^2 \rangle \propto |\tau|^{-1/2}$  вблизи трикритической точки при подходе к ней при условии  $B^2 \ll 4AC$ . Температурная зависимость флуктуаций  $\langle (\Delta v)^2 \rangle$  и  $\langle \Delta \eta \Delta v \rangle$  в области подобия указана в <sup>200</sup>.

Как ясно из только что разобранных примеров, в несимметричной фазе всегда имеются величины, флуктуации которых линейно связаны с флуктуациями параметра порядка, т. е. в данном случае  $\langle \Delta v \Delta \eta \rangle \neq 0$ . Помимо плотности  $\rho$ , такого рода величинами являются также концентрации компонент в смешанных кристаллах, координаты полносимметричных нормальных колебаний симметричной фазы и др. В случае многокомпонентного параметра порядка изменения  $\eta$  в несимметричной фазе могут вызывать изменения и таких величин, которые запрещены симметрией в симметричной фазе (но не совпадают с параметром порядка). Таковы, например, поляризация и сдвиговая деформация соответственно при несобственном сегнетоэлектрическом и несобственном ферроэластическом фазовых переходах. Параметрами порядка в обоих случаях являются величины, отличные от поляризации и деформации, но флуктуации поляризации и деформации при  $T < T_c$  линейно связаны с флуктуациями  $\eta$ .

Наоборот, в симметричной фазе линейная связь флуктуаций  $\eta$  с флуктуациями других величин возможна лишь в весьма специфических ситуациях, а именно тогда, когда соответствующая величина (или величины) преобразуется по тому же неприводимому представлению группы симметрии симметричной фазы, что и сам параметр  $\eta$ . Несколько замечаний в этой связи см. в <sup>200</sup>.

### г) Пространственно-неоднородные флуктуации. Учет дальнего действия сил

Выше в разделе б) этой главы рассматривались пространственно-однородные флуктуации. В отсутствие сил дальнего действия обобщение соответствующих выражений на пространственно-неоднородный случай, очевидно, и сводится к добавлению в них членов, пропорциональных  $q^2$ , аналогично тому, как это сделано при получении формулы (3.19). Однако если при флуктуациях параметра  $\eta$  (или линейно связанных с ним величин) возникают дальнедействующие поля (электрические, магнитные, упругие), то переход к пространственно-неоднородному случаю нетривиален. В то же время появление дальнедействующих сил является характерной особенностью твердого тела, поскольку в нем (в отличие от жидкости) при всяком неоднородном изменении плотности возникают сдвиговые деформации, медленно убывающие с расстоянием.

Остановимся поэтому особо на связи между неоднородными флуктуациями  $\eta$  и  $\rho$  для твердого тела <sup>31, 32</sup>. При этом ограничимся, как и в разделе в), случаем однокомпонентного параметра порядка и не будем учитывать явным образом анизотропию кристалла. Плотность соответствующего термодинамического потенциала деформированного твердого тела получается из (3.24) путем добавления члена

$$\mu \left( u_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} u_{ll} \right)^2, \quad (3.28)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига; кроме того, в пространственно-неоднородном случае к (3.24) следовало бы также добавить градиентные по  $\eta$  и  $v \equiv u_{||}$  члены, но поскольку дальше речь будет идти в основном о длинноволновых флуктуациях (с  $q \ll r_c^{-1}$ ), такие члены выписываться не будут.

Заметим, что пространственно-неоднородная флуктуация  $v$ , характеризующаяся волновым вектором  $\mathbf{q}$ , определяется лишь одной компонентой тензора деформаций, а именно компонентой  $u_{zz} = \partial u_z / \partial z \equiv u$ , где ось  $z$  направлена вдоль  $\mathbf{q}$ . С учетом этого обстоятельства плотность термодинамического потенциала, как функция  $\eta$  и  $u$ , принимает вид (3.24) с заменой  $v$  на  $u$  и модуля всестороннего сжатия  $K$  на модуль одностороннего сжатия без изменений поперечных размеров тела  $\tilde{K} = K + (4/3)\mu$ .

Обозначая компоненту тензора напряжений  $\sigma_{ij} = \sigma_{zz}$ , сопряженную  $u \equiv u_{zz}$ , через  $\sigma$ , и вычисляя производные  $\Phi_{\eta\eta}^\sigma$  и  $\Phi_{uu}^h$  аналогично тому, как это делалось в разделе в) при вычислении  $\Phi_{\eta\eta}^p$  и  $\Phi_{vv}^h$ , но с заменой в формулах (3.26) величины  $K$  на  $\tilde{K}$ , находим

$$\left. \begin{aligned} \langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle &= \frac{k_B T}{V \Phi_{\eta\eta}^\sigma} = \frac{k_B T}{V} \frac{1}{\Phi_{\eta\eta}^p + (4/3)(\mu r^2 \eta_c^2 / K \tilde{K})}, \\ \langle |u(\mathbf{q})|^2 \rangle &= \frac{k_B T}{V \Phi_{uu}^h} = \frac{k_B T}{V} \left( \Phi_{vv}^h + \frac{4}{3} \mu \right)^{-1} = \frac{k_B T}{V \tilde{K}} + \frac{r^2 \eta_c^2}{\tilde{K}^2} \langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle, \\ \langle \eta(\mathbf{q}) u(-\mathbf{q}) + \text{к. с.} \rangle &= -\frac{2r\eta_c}{\tilde{K}} \langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (3.29)$$

Очевидно, что выражения (3.29) не совпадают с выражением (3.19) (при  $q \rightarrow 0$ ) и с выражениями (3.27). Таким образом, пространственно-неоднородные флуктуации как  $\eta$ , так и  $\rho$  отличаются — отделены конечной «щелью» — от однородных флуктуаций этих же величин. Происхождение этой щели для флуктуаций плотности легко понять — дело в том, что неоднородные флуктуации  $\rho$ , в отличие от однородных, сопровождаются сдвиговыми деформациями; поэтому, как было показано выше, величины этих флуктуаций определяются разными модулями упругости. (Неоднородные флуктуации плотности в твердом теле — это тепловые продольные звуковые волны, квадрат скорости которых пропорционален модулю одностороннего сжатия  $\tilde{K} = K + (4/3)\mu$ .) Наличие же щели при  $q = 0$  в спектре флуктуаций  $\eta$  обусловлено линейной связью между  $\Delta\eta$  и  $\Delta\rho$ . Величина щели в обоих случаях (т. е. в спектре флуктуаций как  $\rho$ , так и  $\eta$ ) пропорционально модулю сдвига  $\mu$ . Другими словами, ее существование обусловлено упругим дальноволновым взаимодействием, присущим твердому телу.

Первую из формул (3.29) можно пояснить еще следующим образом. Явный учет взаимодействия параметра порядка с объемной деформацией привел в однородном случае к тому же выражению для  $\Phi_{\eta\eta}$ , что и ранее (см. (3.5)), но с перенормированным коэффициентом при  $\eta^4$  (см. (3.25)). Для получения выражения (3.29) нужно учесть, что для пространственно-неоднородного случая перенормировка коэффициента при  $\eta^4$  несколько иная, поскольку в (3.25) вместо  $K$  нужно теперь подставить модуль  $\tilde{K}$ , описывающий реакцию системы на неоднородное (в виде плоской волны) изменение плотности.

Обсудим теперь температурную зависимость пространственно-неоднородных флуктуаций. В рамках теории Ландау ( $A = A_0 \tau$ ,  $B = \text{const}$ ) в окрестности перехода второго рода ( $B > 0$ ) температурные зависимости  $\eta_c^2$  и  $\Phi_{\eta\eta}^\sigma$  совпадают. Таким образом, как видно из (3.29), учет сдвиговых деформаций при взаимодействии флуктуаций  $\eta$  и  $\rho$  не приводит к изменению температурной зависимости  $\langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle$  по сравнению с пространственно-однородным случаем. Иная ситуация имеет место для перехода, отвечающего трикритической точке ( $T = T_{tc}$ ,  $p = p_{tc}$ ), определяемой соотношениями

$A(T_{tc}, p_{tc}) = 0$ ,  $B(T_{tc}, p_{tc}) = 0$ . Здесь  $\Phi_{\eta\eta}^p$  обращается в нуль как  $\eta_e^2 \sqrt{T_{tc} - T}$ , т. е. быстрее, чем  $\eta_e^2$ . Поэтому вблизи трикритической точки температурная зависимость  $\Phi_{\eta\eta}^\sigma$  и  $\langle |\eta(\mathbf{q})|^2 \rangle$  определяется температурной зависимостью щели, т. е. оказывается такой же, как и температурная зависимость  $\eta_e^2$  (напомним, что  $\eta_e^2 \propto \sqrt{T_{tc} - T}$ ). Иными словами, для фазового перехода, отвечающего трикритической точке, учет дальнедействующих упругих сил меняет характер температурной зависимости пространственно-неоднородных флуктуаций  $\eta$  по сравнению с пространственно-однородными флуктуациями.

В случае фазовых переходов первого рода ( $B < 0$ ) в точках спинодали несимметричной фазы, где  $B^2 - 4AC = 0$ , величины  $\Phi_{\eta\eta}^p \equiv \Phi_{\eta\eta}$  и  $\Phi_{\eta\nu}^h$  обращаются в нуль, а следовательно, согласно (3.19) и (3.27) формально до бесконечности возрастают и пространственно-однородные флуктуации  $\eta$  и  $\rho$ . Вместе с тем пространственно-неоднородные флуктуации этих величин остаются конечными из-за наличия щели как для флуктуаций  $\rho$ , так и флуктуаций  $\eta$  (для последних это имеет место благодаря тому, что в точке рассматриваемой спинодали  $\eta_e \neq 0$ ).

Рассмотренный выше случай является примером того, когда силы дальнего действия возникают при флуктуациях  $\eta$  лишь в несимметричной фазе. Если параметр порядка может быть отождествлен с поляризацией, упругой деформацией или намагниченностью (т. е. в случаях собственных сегнетоэлектрического, ферроэластического и ферромагнитного переходов), то возникновение дальнедействующих полей сопровождается флуктуациями  $\eta$  как ниже, так и выше точки фазового перехода<sup>50, 52, 53, 66-68</sup>.

Так, пространственно-неоднородное распределение поляризации  $\mathbf{P}$  вызывает появление макроскопического электрического поля, определяемого из уравнений электростатики (запасыванием пренебрегаем):

$$\text{rot } \mathbf{E} = 0, \quad \text{div } (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0. \quad (3.30)$$

Здесь предполагается, что свободные заряды отсутствуют. Выражая с помощью (3.30)  $\mathbf{E}(\mathbf{q})$  через  $\mathbf{P}(\mathbf{q})$ , находим

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}) = -4\pi(\mathbf{q}\mathbf{P}(\mathbf{q}))\mathbf{q}/q^2 \quad (3.31)$$

Энергия взаимодействия различных областей кристалла, обусловленная наличием этого поля, равна ( $\text{div } \mathbf{P} = \rho_{\text{связ}}, \mathbf{E} = -\nabla\Phi$ )

$$\frac{1}{2} \int \rho_{\text{связ}} \Phi dV = -\frac{1}{2} \int \mathbf{E}\mathbf{P} dV = 2\pi \sum_{\mathbf{q}} \frac{q_i q_j}{q^2} P_i(\mathbf{q}) P_j(-\mathbf{q}). \quad (3.32)$$

Если параметром порядка является одна или несколько компонент вектора поляризации, то выражение (3.32) следует добавить к выражению для термодинамического потенциала типа (3.3). Из формулы (3.32) видно, что флуктуации всех компонент вектора  $\mathbf{P}$  оказываются связанными между собой; поэтому, независимо от того, какие из компонент вектора  $\mathbf{P}$  играют роль параметра порядка, в выражении для термодинамического потенциала должны быть учтены все компоненты.

Таким образом, например, выше  $T_c$  имеем

$$\tilde{\Phi} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left( A_{ij} + \frac{4\pi q_i q_j}{q^2} + Dq^2 \delta_{ij} \right) P_i(\mathbf{q}) P_j(-\mathbf{q}), \quad (3.33)$$

где для простоты пренебрежено анизотропией градиентного члена  $D_{ijlm} q_l q_m$ , т. е. положено  $D_{ijlm} = D\delta_{ij}\delta_{lm}$ . Учет дальнедействующего взаимодействия (3.32) приводит к тому, что флуктуации в некоторых направлениях даже при малых  $\mathbf{q}$  существенно подавляются. Результат зависит от симметрии кристалла. Например, для сегнетоэлектрика, имеющего кубическую симметрию в симметричной (т. е. неполярной или параэлектрической) фазе  $A_{ij} = A\delta_{ij}$ , и средние квадраты флуктуаций равны<sup>66, 67</sup>

$$\langle |\tilde{P}_{1,2}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V(A + Dq^2)}, \quad \langle |\tilde{P}_3(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V(A + 4\pi + Dq^2)}, \quad (3.34)$$

где  $\tilde{P}_i(\mathbf{q})$  — линейные комбинации  $P_i(\mathbf{q})$ , приводящие форму (3.33) к диагональному виду; ось 3 в (3.34) направлена по  $\mathbf{q}$ . Как ясно из (3.34), при  $A \rightarrow 0$  возрастают лишь флуктуации параметров  $\tilde{P}_{1,2}$ , но не  $\tilde{P}_3$ .

Аналогична ситуация в случае двух эквивалентных осей спонтанной поляризации, где при  $T \rightarrow 0$  возрастают флуктуации только одной (перпендикулярной  $\mathbf{q}$  и лежащей в плоскости осей спонтанной поляризации) проекции вектора  $\mathbf{P}$ <sup>67</sup>.

В одноосном сегнетоэлектрике (поляризация  $\mathbf{P} = P_z \mathbf{e}_z$  направлена по оси  $z$ ) флуктуации  $P_z(\mathbf{q})$  возрастают<sup>50</sup> лишь для направлений  $\mathbf{q}$ , перпендикулярных (или почти перпендикулярных) оси  $z$ . При этом происходят также «подавление» температурных аномалий термодинамических величин<sup>50</sup> и расширение области применимости теории фазовых переходов Ландау<sup>51, 54</sup>.

В еще большей мере (чем при возникновении электрического и магнитного полей) флуктуации вблизи точки перехода подавляются в тех случаях, когда параметр порядка можно отождествить с одной из компонент тензора упругих деформаций  $u_{ij}$ , как это имеет место для собственного ферроэластического перехода<sup>52, 53</sup>. Здесь увеличивающимся вблизи  $T_c$  флуктуациям параметра порядка отвечают лишь некоторые выделенные направления вектора  $\mathbf{q}$ . Подробнее о подавлении флуктуаций в сегнетоэлектриках и ферроэластиках см. в<sup>200</sup> и<sup>50-54, 66-69</sup>.

#### д) Ф л у к т у а ц и и ч е т в е р т о г о п о р я д к а

Выше точки фазового перехода — в симметричной фазе, для переходов, не являющихся собственными ферроэластическими, флуктуации проницаемости  $\varepsilon$  определяются квадратичными флуктуациями скалярных величин типа плотности  $\rho$  и флуктуациями  $\eta$  четвертого порядка, а также флуктуациями смешанного типа  $\langle \rho \eta \rangle$ ; (см. (2.15)). Как уже отмечалось в разделе в), при  $\tau > 0$  флуктуации плотности не растут с  $\tau \rightarrow 0$  (в области применимости теории Ландау); в области подобия флуктуации  $\rho$  возрастают по закону, близкому к логарифмическому<sup>200</sup>. Наиболее же сильную температурную зависимость выше точки перехода имеют флуктуации четвертого порядка

$$\langle |\eta^2(\mathbf{q})|^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle \eta(\mathbf{k}) \eta(\mathbf{k}') \eta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \eta(-\mathbf{q} - \mathbf{k}') \rangle. \quad (3.35)$$

рассмотрением которых мы и ограничимся ниже.

Можно получить точные формулы, связывающие флуктуации сколь угодно высокого порядка с производными термодинамического потенциала по обобщенным силам, сопряженным обобщенным координатам, флуктуации которых рассматриваются (см., например,<sup>43, 70</sup>). Гораздо удобнее, однако, выразить эти флуктуации через производные термодинамического потенциала, аргументами которого являются интересующие нас обобщенные координаты. Именно такой термодинамический потенциал фигурирует в феноменологической теории фазовых переходов Ландау. Существенно, что в формулы для флуктуаций четвертого порядка входят коэффициенты разложения термодинамического потенциала по степеням соответствующих переменных не выше четвертого порядка; поэтому для получения точных формул достаточно принять, что (подробнее см.<sup>200</sup>)

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = \int \Phi dV = \tilde{\Phi}_0 + \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} A(T; \mathbf{k}) \eta(\mathbf{k}) \eta(-\mathbf{k}) + \\ + \frac{V}{4} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0} B(T; \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) \eta(\mathbf{k}_1) \eta(\mathbf{k}_2) \eta(\mathbf{k}_3) \eta(\mathbf{k}_4). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Отсюда, используя результаты<sup>25, 33</sup>, имеем

$$\begin{aligned} \langle |\eta^2(\mathbf{q})|^2 \rangle = 2 \left( \frac{k_B T}{V} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}} A^{-1}(T; \mathbf{k}) A^{-1}(T; \mathbf{k} - \mathbf{q}) - \\ - 6 \left( \frac{k_B T}{V} \right)^3 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} B(T; \mathbf{k}, -\mathbf{k} - \mathbf{q}, -\mathbf{k}' + \mathbf{q}) A^{-1}(T; \mathbf{k}) A^{-1}(T; \mathbf{k}') \times \\ \times A^{-1}(T; \mathbf{k} + \mathbf{q}) A^{-1}(T; -\mathbf{k}' + \mathbf{q}) = 2 \frac{(k_B T)^2}{V} S(q) [1 - 3k_B T B S(q)], \end{aligned} \quad (3.37)$$

где в приближении, отвечающем теории Ландау (и в отсутствие дальнедействующих сил), когда  $A(T; \mathbf{k}) = A + Dk^2$ ,  $A = A_0 \tau$ ,  $D = \text{const}$  и  $B$  не зависит ни от  $\mathbf{k}$ , ни от  $\tau$

$$S(q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}}{(A + Dk^2) [A + D(\mathbf{k} - \mathbf{q})^2]} = \frac{1}{4\pi D^2 q} \arctg \frac{qr_c}{2}. \quad (3.38)$$

При вычислении  $S(q)$  в (3.38) верхний предел интегрирования по  $k$  заменен на бесконечность, поскольку величина интеграла (при малых  $q$ ) определяется малыми  $k$ . Формула (3.37) имеет смысл только в том случае, если ее правая часть положительна, т. е.

$$3k_B TBS(q) < 1.$$

Это неравенство представляет собой условие на коэффициенты термодинамического потенциала. Поскольку величина  $S(q)$  максимальна при  $q = 0$ , следует потребовать выполнения указанного неравенства при  $q = 0$ , т. е. условия

$$3k_B TBS(0) = \frac{3k_B TB}{8\pi D^{3/2} A^{1/2}} = \frac{3k_B T_c B}{8\pi r_{c0} A_0^{3/2} \tau^{1/2}} < 1, \quad (3.39)$$

где  $r_c = \sqrt{D/\Phi_{\eta\eta}} = \sqrt{D/A_0\tau} = r_{c0}/\sqrt{\tau}$ . Неравенство (3.39), заведомо нарушающееся вблизи  $\tau = 0$ , если коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $D$  имеют ту температурную зависимость, которая принимается в теории Ландау, является критерием применимости этой теории<sup>25, 29</sup> (точнее, условие применимости теории Ландау имеет, конечно, вид (3.39) с заменой знака  $<$  на  $\ll$ ). Таким образом, в области применимости теории Ландау второй член в скобках в (3.37) можно опустить. В области подобия формула (3.37) сохраняет свой вид (о флуктуациях четвертого порядка в области подобия см.<sup>33, 200</sup>).

В заключение целесообразно сделать несколько замечаний о смысле использованных выше формул (3.1) и (3.37), а также более общей формулы для  $\langle |\eta^2(q)|^2 \rangle$ , приведенной в<sup>200</sup>. Подчеркнем, что эти формулы являются точными — в них учитываются как малые, так и большие флуктуации  $\eta$ . Это замечание уместно в связи с тем, что нередко рассматриваются отдельно малые флуктуации  $\eta$  (флуктуации «фононного типа») и большие, сугубо нелинейные «гетерофазные флуктуации», «флуктуационные домены», «кластеры» и т. п. Формулы (3.1) и (3.37) автоматически учитывают все виды равновесных флуктуаций<sup>43</sup>, и вопрос о вкладе больших флуктуаций в полную интенсивность рассеяния является составной частью вопроса о точном характере температурной зависимости определенных производных термодинамического потенциала. (Сказанное не относится, разумеется, к анализу спектрального состава рассеянного света; см. гл. 5). Обратим также внимание на то обстоятельство, что учет в термодинамическом потенциале членов более высокого порядка по  $\eta$  не приводит к модификации при  $\tau > 0$  формул (3.1), (3.37), поскольку коэффициенты высшего порядка в эти формулы не входят. Это, естественно, не противоречит тому факту, что учет членов более высокого порядка в исходном гамильтониане приводит к изменению первоначальных формул типа (3.3). Просто, для флуктуаций, это изменение сводится лишь к перенормировке коэффициентов при членах низшего порядка в термодинамическом потенциале.

#### 4. ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯННОГО СВЕТА

Интегральная или полная (проинтегрированная по частотам) интенсивность рассеянного света определяется флуктуациями тензора проницаемости  $\epsilon_{ij}$ , которые в интересующей нас области вблизи фазовых переходов выражаются в свою очередь через полные флуктуации параметра порядка и некоторых связанных с ним величин (см., например, (2.15)). В настоящей главе мы рассмотрим интегральное рассеяние на тепловых флуктуациях (т. е. так называемое молекулярное рассеяние), причем среда при неучете теплового движения и нулевых флуктуаций считается оптически однородной. Рассеяние на различных дефектах будет кратко обсуждено отдельно в гл. 6.

## а) Рассеяние первого порядка

Начнем с обсуждения рассеяния первого порядка, причем ограничимся той температурной областью или теми средами, когда применима теория фазовых переходов Ландау. Рассеяние первого порядка в области подобию рассмотрено в разделе 4.2 статьи <sup>200</sup> (в связи с отсутствием места здесь мы на этом вопросе останавливаться не можем, хотя он и представляет интерес; см. также <sup>33, 72</sup>).

Как уже отмечалось, для структурных фазовых переходов, которые не являются собственными ферроэластическими переходами, компоненты  $\epsilon_{ij}$  лишь квадратично зависят от параметра порядка. Кроме того, конечно, и в ферроэластиках часть компонент  $\epsilon_{ij}$  зависит от  $\eta_\alpha$  также лишь квадратичным образом. Поэтому рассмотрим в первую очередь этот наиболее распространенный случай. Рассеяние при линейной зависимости  $\epsilon_{ij}$  от  $\eta_\alpha$  рассматривается в конце подраздела 2).

1) Рассеяние на флуктуациях параметра порядка при отсутствии дальнедействующих сил. Для наглядности учтем сначала только флуктуации параметра порядка, как это и делалось в первоначальном варианте теории <sup>15, 16</sup>, а затем внесем необходимые коррективы, связанные с отмечавшейся в разделе в) гл. 3 необходимостью учитывать наряду с флуктуациями  $\eta$  флуктуации других величин, дальнедействующие силы и некоторые другие факторы. В результате полученные в настоящем подпункте формулы относятся, строго говоря, лишь к жидкостям.

В случае квадратичной зависимости  $\epsilon_{ij}$  от  $\eta$  интересующее нас рассеяние первого порядка имеет место лишь при  $\tau < 0$  (см., формулу (2.15)). Из (2.2) и (2.15) следует, что

$$I_1(q) = 4VQs_0a^2\eta_c^2 \langle |\eta(q)|^2 \rangle. \quad (4.1)$$

Используя (3.19) и (3.5), получаем <sup>16</sup>

$$I_1(q) = \frac{4Qs_0a^2k_B T \eta_c^2}{\Phi_{\eta\eta} + Dq^2} = \frac{4Qs_0a^2k_B T \eta_c^2}{2\eta_c^2 \sqrt{B^2 - 4AC} + Dq^2}. \quad (4.2)$$

В точке фазового перехода второго рода  $\eta_c^2 = 0$  и интенсивность  $I_1(q)$ , как этого и следовало ожидать, обращается в нуль. Поскольку для света значение  $q \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$  и может поэтому считаться малым, уменьшение  $I_1(q)$  до нуля происходит в очень узкой окрестности точки  $\tau = 0$  (см. <sup>16</sup>). Ниже мы для простоты будем полагать  $q = 0$ , исключая, таким образом, из рассмотрения эту узкую область (ее ширина  $\tau_q$  определяется условием  $Dq^2/\Phi_{\eta\eta} = r_c^2 q^2 = r_{c0}^2 q^2 \tau_q^{-1} \sim 1$ , откуда для структурных переходов, когда  $r_{c0} \sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}$ ,  $\tau_q \sim (r_{c0}q)^2 \sim 10^{-4} - 10^{-6}$ ).

Для фазовых переходов второго рода, достаточно далеких от трикритической точки, когда можно положить  $C = 0$ , интенсивность  $I_1$ , как следует из (4.2), практически не зависит от температуры и равна (при  $\tau < 0$ )

$$I_1(q \approx 0) = \frac{2k_B T a^2}{B} Qs_0. \quad (4.3)$$

Таким образом, интенсивность рассеяния света испытывает в точке перехода скачок, равный выражению (4.3). На линии фазовых переходов второго рода, где  $A(\tau = 0) = 0$ , формула (4.3) справедлива и вблизи трикритической точки, в которой  $B(T_{tc}, p_{tc}) = 0$  (см. рис. 3). Следовательно, при подходе к трикритической точке вдоль линии фазовых переходов вто-

рого рода, когда  $B_{tc} \propto (T_{tc} - T)$  (и вообще при  $B^2 \gg 4 |A| C$ ), интенсивность рассеяния света возрастает по закону

$$I_1(q \approx 0) \propto (T_{tc} - T)^{-1}. \quad (4.4)$$

При подходе же к этой точке вдоль направлений с  $B^2 \ll 4 |A| C$ , как ясно из (4.2),

$$I_1(q \approx 0) \propto (T_{tc} - T)^{-1/2}, \quad (4.4a)$$

поскольку  $A \propto (T_{tc} - T)$ . На линии фазовых переходов первого рода, где выполняется соотношение  $16AC = 3B^2$  (см. (3.8)),

$$I_1(q \approx 0) = Q_{s0} \cdot \frac{4k_B T a^2}{B} \quad (4.5)$$

Следовательно, при приближении к трикритической точке как вдоль линии фазовых переходов второго рода, так и вдоль линии переходов первого рода интенсивность рассеяния света возрастает в рассматриваемом случае по одинаковому закону, но с коэффициентами, отличающимися в два раза (см. (4.3) и (4.5)).

Из (4.2) следует, что для фазовых переходов первого рода интенсивность рассеяния света возрастает также при приближении к точкам спинодали несимметричной фазы, для которых  $B^2 = 4AC$  (см. (3.10) и рис. 3); поскольку здесь  $B^2 = 4AC = \text{const} (T_{S1} - T)$ , интенсивность

$$I_1(q \approx 0) \propto (T_{S1} - T)^{-1/2}. \quad (4.6)$$

Формулу (4.2) для интенсивности рассеяния света удобно переписать, выразив  $I_1(q \approx 0)$  через непосредственно наблюдаемые на опыте величины: скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  и измеряемую в равновесных условиях производную  $d\varepsilon/dT$ . Для последней имеем

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \left( \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T} \right)_{p, h=0} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, \eta} + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \right)_{p, T} \left( \frac{\partial \eta_e}{\partial T} \right)_{p, h=0}, \quad (4.7)$$

где  $h$  — обобщенная сила, сопряженная параметру  $\eta$ . Величина  $(\partial \varepsilon / \partial T)_{p, \eta}$  в рамках теории Ландау не имеет особенностей при  $\tau \rightarrow 0$  и ее можно найти, экстраполируя на область  $\tau < 0$  температурную зависимость  $\varepsilon_e(T)$  в симметричной фазе (вдали от  $T_c$ ). Производную  $(\partial \eta_e / \partial T)_{p, h=0}$  найдем, дифференцируя по  $T$  уравнение равновесия  $(\partial \Phi / \partial \eta)_{\eta=\eta_e} = 0$ . Имеем

$$\left( \frac{\partial \eta_e}{\partial T} \right)_{p, h=0} = - \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta \partial T} \right)_{p, h=0} \cdot \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right)_{p, h=0}^{-1}. \quad (4.8)$$

С другой стороны, дифференцируя равенство  $\left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, h=0} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, \eta}$ , справедливое при равновесии (когда  $\partial \Phi / \partial \eta = 0$ ), находим

$$\Delta C_p = -T \left[ \left( \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial T^2} \right)_{p, h=0} - \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_{p, \eta} \right] = T \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta \partial T} \right)_{p, h=0}^2 \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right)_{p, h=0}^{-1}, \quad (4.9)$$

где  $\Delta C_p$  — разность теплоемкостей фаз (или «скачок» теплоемкости). Следовательно, согласно (4.8), (4.9) и (3.19)

$$\left( \frac{\partial \eta_e}{\partial T} \right)_{p, h=0}^2 = \frac{\Delta C_p}{T \Phi_{\eta \eta}} = \frac{\Delta C_p}{k_B T^2} \langle (\Delta \eta)^2 \rangle, \quad \langle (\Delta \eta)^2 \rangle \equiv \langle |\eta(0)|^2 \rangle. \quad (4.9a)$$

Подставляя (4.9a) в (4.1) с использованием (4.7), а также учитывая, что  $(\partial \varepsilon / \partial \eta)_{p, T} = 2a\eta_e$  (см., например, (2.13)), находим <sup>30</sup>

$$I_1(q \approx 0) = \frac{k_B T^2 Q_{s0}}{\Delta C_p} \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, h=0} - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{p, \eta} \right]^2. \quad (4.10)$$

Если фазовый переход происходит в результате изменения давления, то для  $I_1$  ( $q \approx 0$ ), действуя аналогичным образом, получим

$$I_1(q \approx 0) = \frac{k_B T Q_{S0}}{\Delta(K_T^{-1})} \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, h=0} - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, \eta} \right]^2, \quad (4.11)$$

где  $\Delta K_T^{-1} \equiv (\partial^2 \Phi / \partial p^2)_{T, h=0} - (\partial^2 \Phi / \partial p^2)_{T, \eta}$ , т. е. разность сжимаемостей фаз.

2) Учет флуктуаций величин, линейно связанных с параметром порядка. Влияние сдвиговых деформаций и дальнотействующих сил. Хотя при получении выражений (4.10), (4.11) мы учитывали только флуктуации  $\eta$  и предполагали также, что  $\varepsilon$  зависит лишь от  $\eta$ , эти выражения фактически остаются в силе и в общем случае, когда  $\varepsilon$  зависит от многих обобщенных координат. Нужно лишь принять во внимание, что все производные в соответствующих формулах следует вычислять при фиксированных (равных нулю) силах, сопряженных дополнительным обобщенным координатам, что обычно и отвечает экспериментальным условиям. Другими словами, учет наряду с флуктуациями  $\eta$  флуктуаций других переменных формально сводится к уточнению смысла производных, фигурирующих в (4.10), (4.11). Вместе с тем вклад в аномальную часть рассеяния флуктуаций «других переменных» может быть при этом весьма велик. Сделанные утверждения доказываются в разделе 4.1в статьи <sup>200</sup>.

До сих пор в настоящем разделе предполагалось, что слабо неоднородные флуктуации, ответственные за рассеяние света, при  $q \rightarrow 0$  совпадают с однородными флуктуациями. Однако, как подчеркивалось в разделе 2) гл. 3, такое предположение в твердом теле несправедливо в связи с необходимостью учитывать сдвиговые деформации. Последние приводят к появлению «щели» между флуктуациями  $\eta$  и  $\rho$  при  $q = 0$  (однородные флуктуации) и при  $q \neq 0$  неоднородные флуктуации. Поэтому, хотя мы и полагаем в формулах типа (4.2)  $q = 0$ , фактически нужно использовать выражения, пригодные при малых, но отличных от нуля значениях  $q$ . Другими словами, в три первых члена формулы (2.15) нужно подставить выражения (3.29). Тогда формула для  $I_1$  принимает вид

$$I_1(q \approx 0) = k_B T Q_{S0} \left\{ \frac{[2a - (br/\tilde{K})]^2}{2 \sqrt{B^2 - 4AC} + (2\mu r^2/3K\tilde{K})} + \frac{b^2}{\tilde{K}} \right\}. \quad (4.12)$$

Из (4.12) следует, что наибольшей величины интенсивность рассеяния достигает при  $B^2 - 4AC = 0$ , т. е. в трикритической точке и (для переходов первого рода) на всей линии спинодали несимметричной фазы. Однако, в отличие от фазового перехода в жидкости (и, вообще говоря, в жидких кристаллах), соответствующее максимальное значение интенсивности конечно и обычно того же порядка, что и интенсивность вдали от точки максимума. В самом деле, для оценок можно обычно принять, что коэффициент  $a$  равен нулю, и свет рассеивается лишь на флуктуациях плотности. В этом случае отношение первого слагаемого в (4.12) ко второму слагаемому, одинаковому в обеих фазах (оно отвечает «нормальной» части рассеяния), составляет

$$\frac{3}{2} \frac{K}{\mu} \left( 1 + \frac{3K\tilde{K}}{\mu r^2} \sqrt{B^2 - 4AC} \right)^{-1}.$$

Поскольку  $K$  обычно превышает  $\mu$  лишь в несколько раз, при  $T \rightarrow T_{tc}$  соответственно лишь в несколько раз возрастает и интенсивность рассеяния света. Это обстоятельство, конечно, весьма существенно при обсуждении экспериментальных данных (см. раздел г).

Формулу (4.12) также можно представить в виде, аналогичном (4.10), (4.11). Для этого нужно учесть, что (как уже отмечалось в разделе г) гл. 3) за изменение плотности, связанное с флуктуацией  $\eta$  ( $q$ ), ответственна лишь деформация  $u_{zz} \equiv u$  (ось  $z$  направлена вдоль  $q$ ). Поэтому все производные, фигурирующие в выражении (4.10), следует вычислять при постоянном напряжении  $\sigma_{zz} \equiv \sigma$  и равных нулю деформациях  $u_{xx}$  и  $u_{yy}$ , т. е. для кристалла, который «зажат» так, что может деформироваться лишь

в одном направлении. Соответственно в выражении (4.11) производные по  $p$  нужно заменить производными по  $\sigma$  при постоянных  $u_{xx}$ ,  $u_{yy}$  и  $T$ . В результате вместо (4.10) и (4.11) получаем

$$I_1(q \approx 0) = \frac{k_B T Q S_0}{\Delta C_\sigma} \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{h, \sigma, u_{xx}, u_{yy}} - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\eta, \sigma, u_{xx}, u_{yy}} \right]^2, \quad (4.13)$$

$$\Delta C_\sigma \equiv C_{\sigma, h, u_{xx}, u_{yy}} - C_{\sigma, \eta, u_{xx}, u_{yy}},$$

$$I_1(q \approx 0) = \frac{k_B T Q S_0}{\Delta(\tilde{K}_T^{-1})} \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} \right)_{h, T, u_{xx}, u_{yy}} - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} \right)_{\eta, T, u_{xx}, u_{yy}} \right]^2, \quad (4.14)$$

$$\Delta(\tilde{K}_T^{-1}) \equiv \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} \right)_{h, T, u_{xx}, u_{yy}} - \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} \right)_{\eta, T, u_{xx}, u_{yy}}.$$

Заметим, что величину

$$\tilde{K}_T^{-1} \equiv \left( K_T + \frac{4}{3} \mu \right)^{-1} \equiv \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} \right)_{h, T, u_{xx}, u_{yy}}$$

можно измерять, например, по скорости продольного звука, а величину  $(\partial \varepsilon / \partial \sigma)_{h, T, u_{xx}, u_{yy}}$  — по дифракции света на ультразвуке. Для проверки формул (4.13), (4.14) было бы желательно проведение всего комплекса соответствующих измерений в ходе одного и того же эксперимента на одном образце. При этом, если нужно учитывать анизотропию упругих свойств кристалла, все формулы для интенсивности рассеяния (при произвольном направлении вектора  $q$ ) будут, естественно, сложнее.

Рассматривая сдвиговые деформации, мы в известном смысле учитывали дальнотействие, поскольку такие деформации, вообще говоря, медленно зависят от координат. Однако еще ярче эффекты дальнотействия проявляются в тех случаях, когда флуктуации  $\eta$  сопровождаются появлением макроскопических электрических и магнитных полей, а также некоторых деформаций в сильно анизотропных телах (например, в ферроэластиках). Как мы видели в разделе г) гл. 3, в собственных сегнетоэлектриках с тремя и двумя осями спонтанной поляризации наличие дальнотействующих сил (макроскопического электрического поля) приводит к эффективному сокращению числа компонент параметра порядка, флуктуации которых возрастают при  $T \rightarrow 0$ . Качественный характер аномалий рассеяния света остается при этом, однако, тем же, что и в рассмотренном выше случае систем с однокомпонентным параметром порядка. В одноосном сегнетоэлектрике при  $T \rightarrow 0$  возрастают лишь флуктуации, отвечающие векторам  $q$ , перпендикулярным к оси спонтанной поляризации. Поэтому температурная аномалия рассеяния света в таких веществах должна иметь сильную угловую зависимость. Заметим, что в случае сегнетоэлектриков величины  $a$  и  $\Phi_{\eta\eta}$ , входящие в формулу (4.2), могут быть непосредственно измерены. Именно, величина  $a$  представляет собой так называемый квадратичный электрооптический коэффициент, и  $\Phi_{\eta\eta} = 4\pi/(\epsilon - 1)$ , где  $\epsilon$  — соответствующая компонента тензора статической диэлектрической проницаемости. Учет наряду с флуктуациями  $\eta$  флуктуаций других обобщенных координат сводится, как и выше, к конкретизации условий, при которых измеряются величины  $a$  и  $\epsilon$ .

В случае собственных ферроэластических переходов, когда в качестве параметров порядка можно выбрать одну (или несколько) компонент тензора деформаций  $u_{ij}$ , аномалия при рассеянии света имеет место как в несимметричной, так и в симметричной фазах (дело в том, что в этом случае соответствующие компоненты тензора  $\varepsilon_{ij}$  линейно зависят от  $\eta$ ; см. раздел б) гл. 2). В ферроэластике с однокомпонентным параметром порядка  $u_{xy}$  интенсивность аномального рассеяния света для векторов  $q$ , направленных вдоль осей  $x$  или  $y$ , определяется выражением

$$I_1(q_x, q_y) = \frac{k_B T Q S_0}{c_{xyxy}} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_{xy}} \right)^2, \quad (4.15)$$

где  $c_{xyxy}$  — статический модуль упругости, отвечающий деформации  $u_{xy}$ , а  $\partial \varepsilon / \partial u_{xy}$  — упругооптический коэффициент. Значения обеих этих величин должны, естественно, определяться при фиксированных силах, сопряженных обобщенным координатам, линейно связанным с  $u_{xy}$ . Например, в сегнетоэлектрике-ферроэластике  $\partial \varepsilon / \partial u_{xy}$  и  $c_{xyxy}$  следует определять при постоянном электрическом поле  $E$ . Тем самым в формуле (4.15) будет автоматически учитываться и вклад флуктуаций поляризации.

## б) Рассеяние второго порядка

В симметричной фазе в случае структурного фазового перехода второго рода, не являющегося собственным ферроэластическим, интенсивность рассеяния первого порядка зависит от температуры лишь в меру

температурной зависимости сжимаемости (см. формулы (4.11) и (4.14)). Для переходов второго рода, далеких от трикритической точки, сжимаемость зависит от  $\tau$  слабо:  $\beta_T \propto |\tau|^{-\alpha}$ , причем в области применимости теории Ландау  $\alpha = 0$ . Поэтому для симметричной фазы представляет особый интерес рассеяние второго порядка. Вычислим интенсивность этого рассеяния  $I_2$ , учитывая только флуктуации  $\eta$ ; учет флуктуаций других величин не представляет здесь большого интереса (см. <sup>200</sup>).

Согласно (2.15) температурная зависимость интенсивности  $I_2$  в симметричной фазе определяется величиной  $\langle |\eta^2(\mathbf{q})|^2 \rangle$ , которая вычислялась в разделе д) гл. 3. Используя отмечавшееся там обстоятельство, что в области применимости теории Ландау можно пренебречь вторым слагаемым в формуле (3.37) при  $qr_c \leq 1$ , из (2.15) и (3.37) получаем <sup>16</sup>:

$$I_2 = 2a^2 (k_B T)^2 Q_{S0} S(q) = \frac{a^2 (k_B T)^2 r_c}{4\pi D^2} Q_{S0} \equiv \left( \frac{r_c}{d} \right) \bar{I}_2, \quad (4.16)$$

где коэффициент  $\bar{I}_2 \equiv a^2 (k_B T)^2 d Q_{S0} / 4\pi D^2$  по порядку величины равен интенсивности рассеяния второго порядка вдали от точки перехода, когда  $r_c$  порядка постоянной решетки  $d$ . Таким образом, интенсивность рассеяния второго порядка увеличивается при  $\tau \rightarrow 0$  по тому же закону, что и радиус корреляции  $r_c$ , т. е. в области применимости теории Ландау растет как  $|\tau|^{-1/2}$ . Фактически, пропорционально  $r_c$  изменяется интенсивность  $I_2$  и в области подобия (см. <sup>200</sup>).

Для области  $\tau < 0$  (т. е. для несимметричной фазы) выражение для интенсивности рассеяния второго порядка довольно громоздко и приведено в <sup>23</sup>. Заметим лишь, что как при  $\tau > 0$ , так и при  $\tau < 0$  температурные зависимости и порядки величин для интенсивности рассеяния первого и второго порядков на флуктуациях  $\eta$  в области подобия одинаковы. Можно показать также, что интенсивность рассеяния более высоких порядков, чем второй (при их рассмотрении в формуле типа (2.15) нужно учесть более высокие степени  $\eta$ ) при  $\tau \rightarrow 0$  не возрастают (см. <sup>33</sup>). В случае одноосного сегнетоэлектрика интенсивность рассеяния второго порядка <sup>33</sup> возрастает при  $\tau \rightarrow 0$  пропорционально  $\ln |\tau|^{-1}$ . В случае же собственного ферроэластического перехода, как следует из результатов работ <sup>52, 53</sup>,  $I_2 \propto (c_1 - c_2 \sqrt{|\tau|})$ .

Полную интенсивность рассеяния  $I_{\text{tot}}$  (с учетом рассеяния высших порядков) можно выразить через непосредственно наблюдаемые величины. Как показано в <sup>75</sup>, для  $I_{\text{tot}}$  справедливо неравенство

$$I_{\text{tot}} \geq \frac{k_B T^2 Q_{S0}}{C_p - C_{p,0}} \left[ \frac{\partial (\varepsilon - \varepsilon_0)}{\partial T} \right]^2; \quad (4.17)$$

здесь  $\varepsilon - \varepsilon_0$ ,  $C_p - C_{p,0}$  — «аномальные (флуктуационные) части» соответственно  $\varepsilon$  и теплоемкости  $C_p$ , а производная  $\partial (\varepsilon - \varepsilon_0) / \partial T$ , как и в (4.10), берется при постоянном давлении и для фазового перехода в жидкости равна экспериментально наблюдаемой; для фазового перехода в твердом теле эта производная должна быть взята при постоянном одностороннем напряжении (см. (4.13)). Основная температурная зависимость  $I_{\text{tot}}$  согласно (4.17) связана с температурной зависимостью  $\partial \varepsilon / \partial T$ , поэтому при оценках величины  $\varepsilon_0$  и  $C_{p,0}$  можно не учитывать. Отметим, что при рассмотрении лишь первых флуктуационных поправок к теории Ландау неравенство (4.17) переходит в равенство, если под  $I_{\text{tot}}$  понимать аномальную часть полной интенсивности рассеяния. Соотношение (4.17) удобно использовать для оценок аномалий интенсивности, если известна температурная зависимость  $\varepsilon$ . Например, на основе экспериментальных данных, полученных в работе <sup>76</sup>, можно предсказать, что интенсивность рассеяния света

вблизи точки антиферромагнитного фазового перехода в  $\text{KNiF}_3$  возрастет не менее, чем на порядок величины, если, конечно, наблюдавшаяся в <sup>76</sup> зависимость  $\varepsilon(T)$  не связана с наличием дефектов (см. гл. 6).

#### в) Обсуждение некоторых экспериментальных данных

Достаточно полные и детальные измерения температурной зависимости интегральной (по всем частотам) интенсивности молекулярного рассеяния света вблизи точек фазовых переходов в твердых телах до сих пор фактически не проводились. Дело заключается в том, что, с одной стороны, при непосредственных измерениях интегральной интенсивности основной вклад в измеряемую величину интенсивности дает в большинстве случаев не интересующее нас здесь рассеяние на тепловых флуктуациях, а рассеяние на статических неоднородностях и дефектах кристалла. Последнее может весьма сильно возрастать вблизи точек фазовых переходов (см. ниже и гл. 6). С другой стороны, при определении температурной зависимости интегральной интенсивности путем интегрирования спектральных данных остаются обычно не учтенными определенные области частот, могущие в принципе давать существенный вклад в полную интенсивность теплового рассеяния (в частности, за счет существования в спектре узкого температурно-зависящего центрального пика; см. гл. 5).

Из немногочисленных известных нам прямых измерений интегральной интенсивности рассеяния света вблизи точек фазовых переходов в твердых телах первый и наиболее яркий пример — наблюдение сильного (в  $10^4$  раз!) возрастания интенсивности рассеянного света вблизи точки структурного  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода в кварце <sup>18, 19, 71, 77</sup>, происходящего при температуре  $T_{tr} = 846$  К. Однако, как уже отмечалось, природа этой аномалии все еще недостаточно ясна.

Более того, как показали недавние исследования <sup>77</sup>, при рассеянии света в кварце обнаруживаются фактически две несколько разнесенные по температуре аномалии: одна для рассеяния под углом  $90^\circ$  (по-видимому, именно эта аномалия и была обнаружена в работе <sup>18</sup>) и другая для рассеяния под малыми углами (в последнем случае речь идет о температурной зависимости интенсивности рассеяния при распространении света вдоль главной оси симметрии кристалла кварца). Установлено <sup>19, 77a, 78</sup>, что обе эти аномалии связаны в основном с рассеянием на статических неоднородностях и, стало быть, не имеют прямого отношения к обсуждаемому здесь рассеянию на тепловых флуктуациях. К сожалению, до сих пор не было сделано попыток выделить из общей интенсивности рассеяния часть, связанную с молекулярным (тепловым) рассеянием. Представляет, однако, интерес оценить здесь возможное возрастание этой (молекулярной) части рассеяния.

Как следует из работ <sup>19, 77b, 78-81</sup>,  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переход в кварце является фазовым переходом первого рода, хотя и очень близким к трикритической точке. Согласно работе <sup>81</sup>, в которой суммируются также данные других экспериментов, температурная зависимость равновесного значения параметра порядка в широкой области температур в  $\alpha$ -фазе описывается формулой типа (3.4) с постоянными коэффициентами \*):  $B = -166,8$  К,  $C = 726,6$  К и  $A = T - T_{S2}$ , где  $T_{S2} = 837,5$  К. Из (3.10) при этом следует что  $T_{S1} = 847$  К, т. е. максимально возможная ширина области температурного гистерезиса составляет  $T_{S1} - T_{S2} = 9,5$  К, что согласуется с дан-

\*) В <sup>81</sup> для плотности термодинамического потенциала и параметра порядка использовались единицы измерения, в которых  $dA/dT = A_0 T_{S2} = 1$  и  $\eta_e(296 \text{ К}) = 1$ .

ными нейтронных экспериментов в  $\beta$ -фазе<sup>80</sup>. Отметим, что относительная ширина области гистерезиса  $(T_{st1} - T_s)/T \approx 10^{-2}$ , т. е. очень мала, а, стало быть, переход в кварце во всяком случае очень близок к трикритическому (наблюдаемые на опыте гистерезисные эффекты заключены в еще более узком температурном интервале порядка 1,5 К). Существует также возможность (хотя она и кажется нам маловероятной, особенно в связи с наблюдаемой в  $\alpha$ -фазе пропорциональностью  $\eta$  частоте мягкой моды: см. ниже раздел а) гл. 5), что  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переход в кварце в довольно широкой области температур описывается не теорией Ландау, а теорией подобия. В этом случае «слабый» фазовый переход первого рода можно было бы связать со специфическим для твердого тела влиянием сдвиговых напряжений (см. <sup>55</sup> и замечания в конце раздела а) гл. 3).

Однако какая бы из упомянутых возможностей ни отвечала действительности, аномалия теплового (молекулярного) рассеяния света в кварце не может быть очень велика. В самом деле, согласно (4.2) возрастание интенсивности рассеяния света вблизи точки фазового перехода может иметь место лишь до тех пор, пока выполнено условие  $qr_c \lesssim 1$ . При квадратичной зависимости  $\varepsilon_{ij}$  от  $\eta$  интенсивность молекулярного рассеяния  $I(q)$  (как в области применимости теории Ландау, так и в области подобия) возрастает не быстрее, чем  $r_c$ . Поэтому даже для фазовых переходов в жидкости  $I(q)$  при  $q \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$  может возрасти вблизи  $T_c$  не более, чем на три порядка (считаем, что вдали от  $T_c$  радиус корреляции  $r_c \sim 10^{-8} \text{ см}$ ). К этому нужно добавить, что для фазовых переходов в твердых телах интенсивности комбинационных линий, отвечающих флуктуациям  $\eta$ , составляют вдали от  $T_c$ , как правило, не более, чем  $10^{-1} - 10^{-2}$  от полной интенсивности. Поэтому в области подобия, где возрастание интенсивности связано в основном лишь с флуктуациями  $\eta$  (см. <sup>200</sup>, раздел 4.2), ожидаемое максимальное возрастание интенсивности вблизи точек фазовых переходов второго рода не должно практически превышать одного-двух порядков. Вблизи же трикритической точки возрастание интенсивности в твердых телах ограничено в связи с тем, что модуль сдвига не равен нулю (раздел а), 1) гл. 4), и не должно превышать одного порядка.

В свете сказанного непонятен, однако, тот факт, что величина интегральной интенсивности рассеяния света вблизи точки  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода в кварце удивительно хорошо оценивается по формулам (4.10), (4.13) с использованием для зависимости  $\varepsilon(T)$  данных, приведенных в <sup>71</sup>, <sup>82</sup>. Следует отметить, вместе с тем, что в формулу (4.13) для аномальной части теплового рассеяния входит производная  $\partial\varepsilon/\partial T$ , которая (в случае изотропного твердого тела) должна измеряться не для «свободного», а для «заканного» с двух сторон кристалла. Поэтому, строго говоря, для проверки соотношения (4.13) измерения  $\varepsilon(T)$  следовало бы провести заново (либо провести измерения термодинамических величин, необходимых для вычисления производной  $(\partial\varepsilon/\partial T)_\sigma$  по уже имеющимся данным для производной  $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ ), не говоря уже о желательности проведения измерений всех величин, входящих в соотношение (4.13), на одном образце, с обязательным отделением в общей интенсивности вклада от рассеяния на статических неоднородностях. То же можно отметить и в отношении других кристаллов, в которых наблюдалось очень сильное рассеяние («туман») в области перехода (см. гл. 6).

Итак, мы видим, что рассеяние света в области  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода в кварце представляет собой весьма сложное явление. Поэтому тот факт, что именно рассеяние при этом переходе наблюдалось раньше всего, породило дополнительные трудности и недоразумения при интерпретации данных о рассеянии света при фазовых переходах в твердых телах (см. в этой связи <sup>32</sup>).

Другим хорошо известным примером вещества, в котором наблюдалось существенное возрастание интегральной интенсивности рассеяния света при фазовом переходе, является  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При атмосферном давлении и температуре  $T_{\text{tr}} \approx 240 \text{ K}$  в этом веществе происходит структурный фазовый переход между кубическими фазами с разной пространственной группой симметрии. В работах<sup>83, 84</sup> было обнаружено увеличение интенсивности рассеяния света вблизи точки этого перехода примерно в восемь раз. Отметим, что качество кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  значительно ниже качества кристаллов кварца, а поэтому рассеяние на статических неоднородностях и дефектах оказывается здесь преобладающим уже вдали от точки перехода.

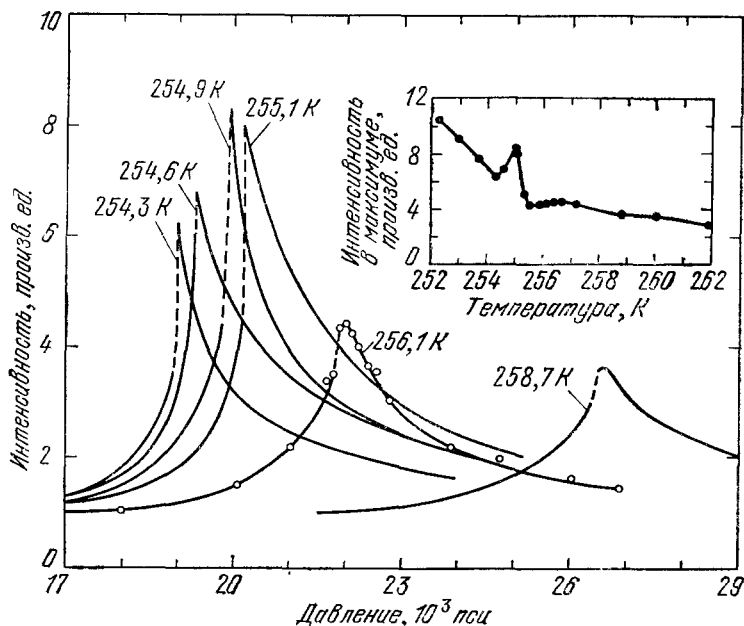


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности рассеяния света от давления в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при разных температурах<sup>86</sup>.

На вставке показана зависимость интенсивности от давления вдоль линии фазовых переходов.

Таким образом, если относить приращение интенсивности вблизи фазового перехода к интенсивности молекулярного рассеяния вдали от  $T_{\text{tr}}$  (как это делалось в кварце), то увеличение интенсивности при  $T \approx T_{\text{tr}}$  составит, по-видимому, несколько порядков<sup>\*</sup>). По тем же причинам, что и в кварце, столь сильную аномалию вряд ли можно связать с молекулярным рассеянием. Скорее всего, возрастание интегральной интенсивности рассеяния света здесь тоже связано со статическими неоднородностями. Об этом свидетельствует и наличие значительного «хвоста» аномалии интенсивности в симметричной фазе (рис. 4), а также обнаружение дифракции света на макроскопической структуре, возникающей вблизи точки фазового перехода<sup>85</sup>.

При увеличении давления выше примерно 1,5 Кбар фазовый переход в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , который при атмосферном давлении является фазовым переходом первого рода, становится переходом второго рода<sup>62</sup>. При этом при движении вдоль линии фазовых переходов интенсивность рассеяния света имеет максимум в трикритической точке (см. рис. 4 и<sup>86</sup>). Несмотря на то, что

<sup>\*</sup>) На это обстоятельство авторам указал О. А. Шустин.

наличие максимума интенсивности в трикритической точке согласуется с формулой (4.12), связь этого максимума с молекулярным рассеянием света в однородном кристалле, в силу сказанного выше, представляется маловероятной. Таким образом, и в случае  $\text{NH}_4\text{Cl}$  требуются дополнительные эксперименты для выделения аномалии теплового (молекулярного) рассеяния света на фоне сильного (и зависящего от температуры) рассеяния на статических неоднородностях и дефектах.

В ряде работ величина интегральной интенсивности рассеяния света на тепловых флуктуациях определялась из данных спектральных измерений. Хотя, как уже отмечалось, на таком пути трудно учесть вклад рассеяния с малым изменением частоты (а также некоторых других частотных областей спектра), он позволяет получить, во всяком случае, оценку снизу для аномалии интегральной интенсивности вблизи  $T_c$ . Из веществ, не являющихся собственными ферроэластиками, наиболее полные использования такого рода проведены для германата свинца ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ) вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода с  $T_c = 451 \text{ K}$ <sup>87, 134</sup>. При этом было обнаружено сравнительно небольшое (примерно в три раза) возрастание интегральной интенсивности в сегнетоэлектрической фазе при  $T \rightarrow T_c$ . В<sup>87</sup> это возрастание связывалось с близостью системы к трикритической точке, тогда как в<sup>134</sup> делалась попытка объяснить эту аномалию отклонениями температурных зависимостей соответствующих коэффициентов от предсказываемых теорией Ландау. Поскольку германат свинца при  $T < T_c$  представляет собой одноосный сегнетоэлектрик, для которого область, где нарушается теория Ландау, очень мала (см. раздел г) гл. 3), последнее объяснение представляется нам гораздо менее вероятным.

В работах<sup>110, 88</sup> отмечалось возрастание интегральной интенсивности за счет широкого центрального максимума вблизи точек сегнетоэлектрических фазовых переходов соответственно в  $\text{SbSI}$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ . При этом согласно<sup>88б, 110</sup> температурная зависимость  $I_{\text{tot}}$  в этих веществах близко следует температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Такой результат представляется, однако, удивительным с точки зрения изложенного в разделе а) гл. 4. Действительно, как следует из (4.1) и (4.2), в этом случае  $I_{\text{tot}} \sim I_1 \propto \epsilon P_z^2$ , т. е. интенсивность если и возрастает (для переходов, близких к трикритической точке), то значительно слабее, чем  $\epsilon$ . Таким образом, вопрос о причинах аномалии рассеяния света в этих веществах нельзя считать выясненным.

Температурная зависимость интенсивности рассеяния света непосредственно отражает температурную зависимость флуктуаций параметра порядка лишь для собственных ферроэластических переходов. Наиболее изученным из таких переходов является переход при 122 K в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (сокращенно KDP). Измерения спектральной интенсивности рассеяния света вблизи точки этого перехода проводились в большом числе работ (см., например,<sup>89-92, 123</sup> и литературу, цитированную в<sup>91, 92, 123</sup>). При этом наблюдалось возрастание интенсивности рассеянного света, обусловленное как флуктуациями компоненты вектора поляризации  $P_z$  (комбинационное рассеяние), так и компоненты тензора деформаций  $u_{xy}$  (рассеяние Мандельштама — Бриллюэна), причем для чистого кристалла возрастание полной интенсивности хорошо описывается<sup>123</sup> формулой (4.15).

Исследования температурной зависимости интенсивности рассеяния на мягкой акустической моде, имевшие целью проверку соотношения типа (4.15), были проведены также в<sup>93</sup> для собственного ферроэластического перехода (с  $T_c = 151 \text{ K}$ ) в  $\text{PrAlO}_3$ . В согласии с формулой (4.15) оказалось, что интенсивность обратно пропорциональна величине упругого модуля, определявшегося из измерений квадрата частоты мягкой

моды (см. раздел а) гл. 5). Однако полного комплекса измерений, необходимых для проверки соотношения типа (4.15) и включающих в себя независимое определение соответствующего упругого модуля и упруго-оптической постоянной, в цитированных выше работах проведено не было.

Весьма тщательные и полные исследования как интегральной интенсивности, так и спектра теплового (молекулярного) рассеяния света проведены вблизи  $\lambda$ -перехода в жидком гелии<sup>73, 91</sup>. Этот переход можно считать ярким примером фазового перехода второго рода, который не описывается теорией Ландау. Специфика этого перехода состоит также в том, что диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  в жидком гелии с большей степенью точности можно считать не зависящей от параметра порядка  $\eta \equiv \Psi$ , а зависящей лишь от плотности  $\rho$ .

Интегральная интенсивность рассеянного света при  $qr_c \ll 1$  определяется в таких условиях хорошо известной и следующей из (2.2), (3.23) и (3.27) формулой Эйнштейна (см. <sup>36</sup>, а также <sup>1</sup>):

$$I_1(q \approx 0) = k_B T^2 \rho^2 Q_{s0} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T, \quad (4.18)$$

где  $\beta_T \equiv (1/\rho) (\partial \rho / \partial P)_T$  — изотермическая сжимаемость.

Согласие измеренных значений интенсивности при  $qr_c \ll 1$  и вычисленных по формуле (4.18) ясно из рис. 5. Существенные отклонения от этой формулы начинаются при тех температурах, когда радиус корреляции параметра порядка сравнивается по порядку величины с длиной световой волны, т. е. при  $qr_c \sim 1$ . Анализ формы максимума интенсивности при  $qr_c \sim 1$  представляет значительный интерес, но еще в полной мере не проведен. Особого упоминания заслуживают растворы  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ , в которых вблизи трикритической точки возрастают флуктуации плотности и концентрации (см. <sup>74</sup>).

Заканчивая обсуждение вопроса об интегральной интенсивности, подчеркнем еще раз, что измерения интегральной интенсивности теплового (молекулярного) рассеяния света дают важную информацию о полной величине флуктуаций вблизи точки фазового перехода. Вместе с тем нам не известны экспериментальные исследования фазовых переходов в кристаллах, в которых был бы проведен весь комплекс измерений, необходимых для проверки соотношений типа (4.13)—(4.15), (4.17). Другим аспектом проблемы является настоятельная необходимость отделения в полной интенсивности вклада теплового (молекулярного) рассеяния от рассеяния на статических неоднородностях и дефектах (см. гл. 6). Последнее может оказаться в некоторых экспериментах преобладающим.

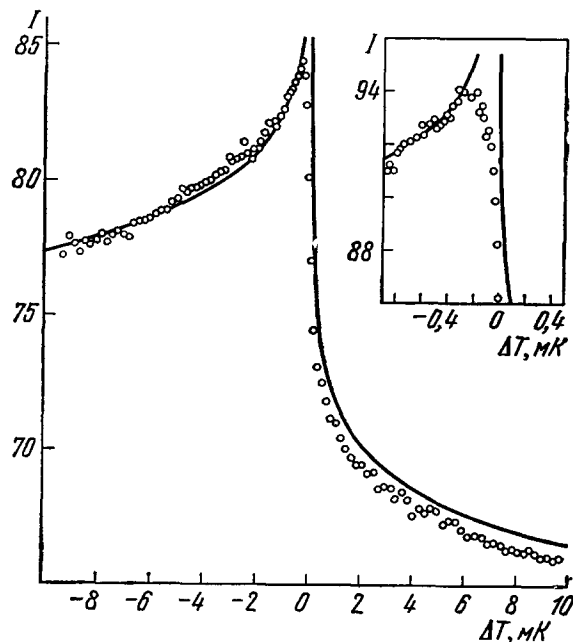


Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности рассеяния света вблизи  $\lambda$ -перехода в жидком  $^4\text{He}$  при давлении 19,80 бар.

Кружками обозначены экспериментальные значения интенсивности<sup>73а</sup>. Сплошная кривая построена по данным измерений сжимаемости.

В теоретическом плане важно, что учет наряду с флуктуациями  $\eta$  флуктуаций других величин, как правило, весьма существен (в особенности, если флуктуации этих дополнительных величин сопровождаются появлением сил дальнего действия). Однако формально (при  $qr_e \ll 1$ ) это сводится к приданию должного смысла величинам, фигурирующим в формулах типа (4.10), (4.11), (4.13) — (4.15), (4.17). Физически же дело связано с тем, что при вычислении аномальной части интегральной интенсивности рассеяния можно считать, что флуктуирует как бы только параметр  $\eta$ , а все остальные обобщенные координаты принимают квазиравновесные значения, отвечающие данному «текущему» значению  $\eta$ . При этом скорости, с которыми устанавливаются эти равновесные значения, при рассмотрении интегрального по частотам рассеяния не имеют значения.

## 5. СПЕКТРАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ РАСSEЯННОГО СВЕТА

Если измерения интегральной интенсивности рассеянного света дают информацию о полной величине флуктуаций соответствующих переменных, то измерения спектральной интенсивности позволяют получать сведения о кинетике флуктуаций. При этом, в отличие от случая интегральной интенсивности, при анализе температурной эволюции спектра рассеяния света вблизи точек фазовых переходов уже нельзя, вообще говоря, ограничиться эффективным рассмотрением флуктуаций лишь одного параметра порядка  $\eta$ . Действительно, величина интегральной интенсивности определяется статическими обобщенными восприимчивостями, а следовательно, как уже отмечалось, скорости (времена) установления равновесных значений флуктуирующих величин в этом случае не играют роли. При вычислении же спектральной интенсивности важны именно временные характеристики флуктуаций. Соответствующие характерные времена могут по-разному соотноситься между собой, и в целом ситуация оказывается довольно сложной. Последнее характерно как в плане возможностей теоретического анализа, так и отражает состояние эксперимента. В общем, можно сказать, что в отношении исследования спектрального состава рассеянного света проблема находится в стадии становления или, во всяком случае, здесь нельзя говорить даже об относительной завершенности. Учитывая сказанное, мы и решили в настоящем сокращенном варианте обзора<sup>200</sup> лишь кратко остановиться на спектральных вопросах, а также на рассеянии на дефектах (к тому же расширить соответствующие гл. 5 и 6 можно было бы лишь за счет гл. 1—4, что казалось нецелесообразным).

### а) Рассеяние первого порядка. Случай одной квазигармонической мягкой моды

Остановимся на простейшем случае однокомпонентного параметра порядка, причем без учета флуктуаций среда считается оптически однородной и изотропной. Кроме того, примем, что диэлектрическая проницаемость среды  $\epsilon$  зависит только от  $\eta$ . Наконец, в силу малости волновых векторов  $q = (4\pi n/\lambda_{e0}) \sin \frac{\theta}{2}$ , фигурирующих в задачах о рассеянии света, положим  $q = 0$ .

Формула (2.8) для спектральной интенсивности рассеянного света имеет тогда вид

$$J(0, \Omega) \equiv J(\Omega) = VQ_{s0} \langle |\Delta \epsilon(0, \Omega)|^2 \rangle = VQ_{s0} \left( \frac{d\epsilon}{d\eta} \right)_{\eta=\eta_e}^2 \langle |\eta(0, \Omega)|^2 \rangle. \quad (5.1)$$

В более общем случае (при учете анизотропии) базироваться нужно на формуле (2.6).

Для нахождения фурье-компонент временной корреляционной функции  $\langle |\eta(0, \Omega)|^2 \rangle \equiv \langle |\eta(\Omega)|^2 \rangle$  (ее называют также спектральной плотностью флуктуаций, или частотной функцией Грина) \*), нужно знать уравнение движения для рассматриваемого параметра порядка  $\eta$  ( $q \approx 0$ ,  $t \equiv \equiv \eta(t)$ ). В качестве простейшего варианта такого уравнения примем следующее:

$$m\ddot{\eta} + \gamma\dot{\eta} + \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = h(t), \quad (5.2)$$

где  $h(t)$  включает в себя как внешнюю, так и случайную (вызывающую флуктуации) обобщенную силу (разумеется, в стационарных условиях уравнение (5.2) переходит в обычное условие равновесия  $\partial \Phi / \partial \eta = h$ ).

Для малых отклонений  $\eta$  от равновесного значения  $\eta_e$  положим  $\eta' = \eta - \eta_e$  и тогда получим

$$m\ddot{\eta}' + \gamma\dot{\eta}' + \Phi_{\eta\eta}\eta' = h(t). \quad (5.3)$$

Ниже штрих над  $\eta'$  будем, как правило, опускать. Именно уравнение (5.3) использовалось<sup>17, 2</sup> на первом этапе развития обсуждаемой здесь теории.

Уравнения (5.2) — (5.3) отвечают выделению одного нормального колебания и, несмотря на свою простоту, в области низких частот являются весьма общими, поскольку их левую часть можно понимать как три первых члена в разложении точного уравнения движения для  $\eta(t)$  в ряд по производным  $\eta(t)$  по времени. Величина  $\Phi_{\eta\eta}$  в (5.3) должна тогда вычисляться при фиксированных обобщенных силах, сопряженных всем другим обобщенным координатам, и, следовательно, она имеет смысл обратной статической обобщенной восприимчивости, отвечающей параметру  $\eta$ . Понимаемое таким образом уравнение (5.3), с  $m$  порядка массы иона, выражает суть концепции так называемой мягкой моды<sup>26–28</sup>. Возможность использовать эту концепцию и уравнение (5.3) в области вблизи фазовых переходов второго рода связано, разумеется, с тем, что при температуре таких переходов  $\Phi_{\eta\eta}(T_c) = 0$ . Поэтому фигурирующая в (5.3) характерная частота собственного колебания мягкой моды в пренебрежении затуханием  $\Omega_0 = \sqrt{\Phi_{\eta\eta}/m}$  обращается в нуль при  $\tau = (T - T_c)/T_c \rightarrow 0$ . Уравнение (5.3) содержит также две другие характерные частоты. Характерная частота  $\Gamma = \gamma/m$  определяет затухание мягкой моды, а частота  $\Omega_R = \Phi_{\eta\eta}/\gamma$  имеет смысл обратного времени релаксации мягкой моды при условии  $\Omega_0 \ll \Gamma$  (в таких условиях колебания  $\eta$  являются релаксационными и мягкая мода называется обычно «передемпфированной»).

Выделение мягкой моды и использование уравнения (5.3) имеют, разумеется, ограниченное значение — они предполагают, что изменения  $\eta$  являются самыми медленными изменениями в системе (но, конечно, речь идет только о тех изменениях, которые представляют интерес в рассматриваемых задачах). Действительно, как уже отмечалось, использование уравнения (5.3) отвечает пренебрежению высшими производными  $\eta(t)$  по  $t$  или, другими словами, пренебрежению частотной дисперсией коэффициентов  $\gamma$  и  $\Phi_{\eta\eta}$  в (5.3). Строго говоря, какая-то их частотная дисперсия всегда имеет место и может приводить к важным последствиям. Поэтому уравнение (5.3) далеко не всегда пригодно. Однако существуют условия, в которых дисперсия указанных коэффициентов достаточно мала. Кроме того,

\*) По определению,

$$\langle |\eta(\Omega)|^2 \rangle = \left\langle \int \int \Delta \eta(t) \Delta \eta(t') e^{-i\Omega(t-t')} dt dt' \right\rangle.$$

если интересующая нас область частот лежит значительно выше характерных частот других медленных процессов, дисперсию легко учесть. Для этой цели производную  $\Phi_{\eta\eta}$  в (5.3) нужно брать не при заданных обобщенных силах, сопряженных медленно меняющимся переменным, а при заданных значениях самих этих переменных. Ниже мы еще остановимся на этом вопросе (подробнее см. <sup>200</sup>). Сейчас же примем уравнение (5.3), считая величину  $\Phi_{\eta\eta}^{-1}$  статической обобщенной восприимчивостью.

Для нахождения интересующей нас (см. 5.1)) величины  $\langle |\eta(\Omega)|^2 \rangle$  положим, что сила в (5.3) имеет вид  $h(t) = h(\Omega) e^{-i\Omega t}$ . Тогда

$$\eta(t) = \eta(\Omega) e^{-i\Omega t} = \frac{h(\Omega) e^{-i\Omega t}}{m(\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Gamma\Omega)}, \quad \Omega_0^2 \equiv \frac{\Phi_{\eta\eta}}{m}, \quad \Gamma = \frac{\gamma}{m}, \quad (5.4)$$

$$\langle |\eta(\Omega)|^2 \rangle = \frac{\langle |h(\Omega)|^2 \rangle}{m^2 [(\Omega_0^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \Omega^2]}. \quad (5.5)$$

Поскольку спектральная плотность вызывающей флуктуации некоррелированной случайной силы  $\langle |h(\Omega)|^2 \rangle$  не зависит от частоты, ее можно определить из (5.1) и условия нормировки (2.7); таким образом, как легко видеть,

$$J_1(\Omega) = I_1 \frac{\Gamma \Omega_0^2}{\pi [(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \Omega^2]}, \quad I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} J_1(\Omega) d\Omega. \quad (5.6)$$

Этот результат можно получить также непосредственно из флуктуационно-диссипационной теоремы (см. <sup>44</sup>, § 124), согласно которой

$$\langle |\eta(\Omega)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi \Omega} \chi''(\Omega), \quad (5.7)$$

где  $\chi''(\Omega)$  — мнимая часть обобщенной восприимчивости  $\chi(\Omega)$ , отвечающей  $\eta$ ; поскольку по определению восприимчивости  $\eta(\Omega) = \chi(\Omega) h(\Omega)$ , из (5.4) и (5.7), действительно, следует

$$\langle |\eta(\Omega)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi m} \frac{\Gamma}{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \Omega^2}. \quad (5.8)$$

Для получения (5.6) нужно подставить (5.8) в (5.1) и также произвести нормировку.

Из формулы (5.6) вытекает, что когда  $\Omega_0^2 = \Phi_{\eta\eta}/m > \Gamma^2/2$ , спектральная плотность  $J_1(\Omega)$  имеет два максимума при частотах  $\Omega = \pm \Omega_m = \pm \sqrt{\Omega_0^2 - (\Gamma^2/2)}$ , а также минимум при частоте  $\Omega = 0$  (рис. 6). Если  $\Omega_m \gg \Gamma$ , то вблизи максимумов

$$J_1(\Omega) \approx \frac{\Gamma}{4\pi} \frac{I_1}{(\Omega - \Omega_0)^2 + (\Gamma^2/4)}, \quad (5.9)$$

т. е. ширина максимумов на половине высоты равна  $\Gamma$ . При приближении к точке фазового перехода частота  $\Omega_0$  уменьшается, и максимумы сближаются. При этом в области применимости теории Ландау, где величины  $\gamma$  и  $m$  в (5.2) можно считать не зависящими от  $\tau$ , ширина максимумов  $\Gamma = \gamma/m$  практически не меняется, а их высота равна  $I_1/\pi\Gamma$  (т. е. для структурных переходов, не являющихся собственными ферроэластическими переходами, высота максимумов возрастает лишь вблизи трикритической точки). При  $\Omega_0^2 < \Gamma^2/2$  максимумы сливаются в одну несмещенную (центральною) компоненту (см. рис. 6), распределение интенсивности в которой (при  $\Omega_0(\tau) \ll \Gamma$ ) описывается формулой

$$J_1(\Omega) = \frac{\Gamma \Omega_0^2}{\pi} \frac{I_1}{\Omega_0^4 + \Gamma^2 \Omega^2}, \quad \Omega_0^2 = \frac{\Phi_{\eta\eta}}{m}, \quad \Gamma = \frac{\gamma}{m}. \quad (5.10)$$

Как видно из этой формулы, ширина центрального максимума при  $\Omega_0 \ll \Gamma$  составляет  $2\Omega_0^2/\Gamma$  и убывает при приближении к точке фазового перехода. Высота же этого центрального максимума пропорциональна  $I_1/\Omega_0^2$ , а следовательно, возрастает при  $|\tau| \rightarrow 0$ .

В области  $\Omega_0 \ll \Gamma$ , когда флуктуации несут чисто релаксационный характер, в уравнении (5.3) можно опустить первый член. Переходя к пределу  $m \rightarrow 0$ , получаем

$$J_1(\Omega) = \frac{\Omega_R}{\pi} \frac{I_1}{\Omega_R^2 + \Omega^2}, \quad \Omega_R = -\frac{\Phi_{\eta\eta}}{\gamma}. \quad (5.11)$$

Для переходов типа «порядок — беспорядок», когда  $m \approx 0$ , формулой (5.11) можно пользоваться и вдали от точки фазового перехода.

В случае многокомпонентного параметра порядка картина эволюции спектра усложняется. В частности, ниже точки перехода в этом случае имеется несколько мягких мод (см., например, <sup>41, 72</sup>). Одним из примеров может служить  $\text{SrTiO}_3$ , в котором ниже  $T_c$  имеются две мягкие колебательные моды, одна из которых двукратно вырождена; выше  $T_c$  имеется лишь одна трехкратно вырожденная мягкая мода <sup>5, 72</sup>. Некоторые из одновременно существующих мягких мод могут быть релаксационными, а соответствующие частоты и времена релаксации имеют иногда разную температурную зависимость. Примером такого рода является гелий II, когда параметр порядка  $\Psi = \eta e^{i\varphi}$  комплексный, т. е. двухкомпонентный <sup>42а</sup>. При этом выше  $\lambda$ -точки (т. е. при  $T > T_c$ ) уравнение движения для  $\Psi$  имеет релаксационный характер, в то время как при  $T < T_c$  величина  $\eta = |\Psi|$  по-прежнему релаксирует, а фаза  $\varphi$ , определяющая скорость сверхтекучей компоненты  $\mathbf{v}_s = (\hbar/m) \nabla \varphi$ , меняется колебательным образом (мягкой модой для фазы  $\varphi$  является при этом второй звук). Пример двух оптических мягких мод, частоты которых имеют разную температурную зависимость, см. в <sup>95, 96</sup>.

Несмотря на то, что картина спектра, определяемая формулой (5.6) и ясная из рис. 6, является упрощенной, она подтверждена к настоящему времени в большом числе экспериментов (см., например, <sup>5а, 97, 98</sup> и сборники трудов конференций <sup>3, 4, 6, 7а</sup>). Примеры температурных зависимостей частоты мягкой моды для некоторых структурных фазовых переходов представлены на рис. 7—9. Отметим, что даже для структурных фазовых переходов типа «смещения» мягкая мода часто оказывается «перемещенной» уже вдали от точки перехода (см., например, <sup>99, 100</sup>).

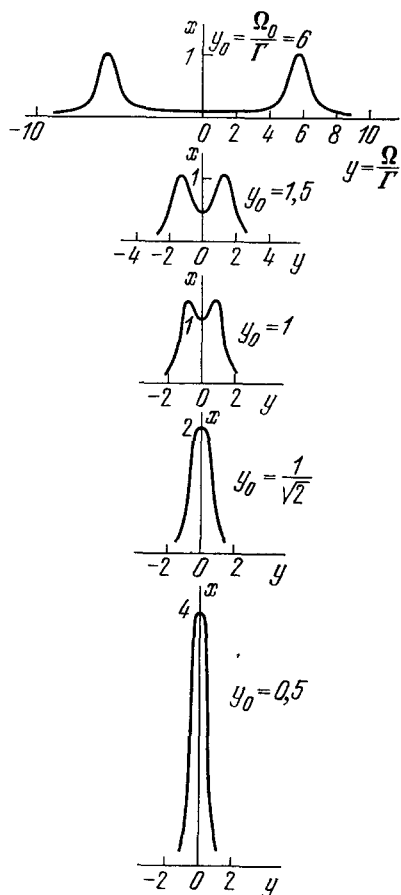


Рис. 6. Спектр рассеянного света  $X = \pi GJ(y)/I$  в зависимости от  $y = \Omega/\Gamma$  при разных значениях параметра  $y_0 = \Omega_0/\Gamma$ .

В области применимости теории Ландау эволюция спектрального распределения рассеянного света с изменением температуры определяется температурной зависимостью величины  $\Phi_{\eta\eta}$ . Согласно (3.5) — (3.7),

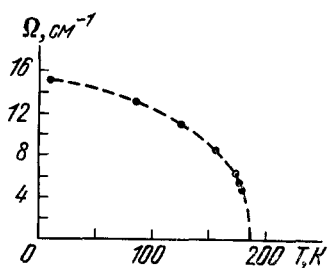


Рис. 7. Зависимость от температуры частоты мягкой моды  $\Omega_0(T)$  в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ <sup>97</sup>.

$\Phi_{\eta\eta} \propto |\tau|$ , т. е.  $\Omega_0 = \sqrt{\Phi_{\eta\eta}/m} \propto \sqrt{|\tau|}$ . В области подобия наряду с зависимостью от температуры величины  $\Phi_{\eta\eta}$  следует, строго говоря, учитывать также температурную зависимость величин  $\gamma$  и  $m$ . В отношении коэффициента  $\gamma$  при этом известно<sup>101</sup>, что отвечающий ей критический индекс мал, т. е. соответствующая температурная зависимость оказывается весьма медленной. Температурная зависимость массы  $m$ , насколько нам известно, не исследовалась. Полагая, что эта зависимость также является медленной (как это представляется вероятным), видим, что в области подобия (напомним о не-

обходимости отличать фигурирующий в (5.2) коэффициент  $\gamma$  от критического индекса  $\gamma$ !)

$$\Omega_0 \propto \sqrt{\Phi_{\eta\eta}} \propto \sqrt{|\tau|}. \quad (5.12)$$

Поскольку в области подобия индекс  $\gamma > 1$ , то, очевидно, частота  $\Omega_0$  должна изменяться здесь по более крутому закону, чем в области применимости теории Ландау, где  $\gamma = 1$ . Между тем, часто наблюдаются отклонения от линейного закона  $\Omega_0^2(\tau) \propto |\tau|$  в сторону более медленной зависимости от  $\tau$  (см., например,<sup>97, 102-104</sup>). Авторы упомянутых работ обращают особое внимание на тот факт, что в широком интервале температур соблюдается пропорциональность  $\Omega_0(\tau) \propto \eta_e(\tau) \propto |\tau|^\beta$ , хотя по отдельности зависимости  $\Omega_0(\tau)$  и  $\eta_e(\tau)$  отклоняются от закона  $\Omega_0 \propto \eta_e \propto \sqrt{|\tau|}$ , отвечающего теории Ландау для фазовых переходов второго рода. Отсюда делался вывод, что соответствующие экспериментальные данные относятся к области подобия. Заметим, однако, что поскольку в области подобия индекс  $\beta < 1/2$ , такое заключение противоречит формуле (5.12) с  $\gamma \geq 1$ . Таким образом, при подходе к области подобия пропорциональность между  $\Omega_0$  и  $\eta_e$  фактически, должна нарушаться (если только она не восстанавливается ввиду сильной температурной зависимости массы  $m$ , что маловероятно). Казалось бы (см. формулу (3.5)), отклонения от пропорциональности между  $\Omega_0$  и  $\eta_e$  должны иметь место и для фазовых переходов второго рода, близких к трикритической точке. Однако здесь следует учесть, что частоты мягких мод, отвечающих оптическим колебаниям кристалла, намного превышают частоты звуковых колебаний (с тем же волновым вектором  $q$ ). Поэтому флуктуации  $\eta$  в твердом теле происходят фактически при фиксированных деформациях, а квадрат их частоты пропорционален величине  $\Phi_{\eta\eta}^u$ , определяемой формулой (3.26). Как видно из этой формулы,  $\Phi_{\eta\eta}^u \propto \eta_e^2$  и для переходов, близких к трикритической точке. Для перехода, отвечающего самой трикритической точке (при подходе к ней вдоль линии  $B=0$ )  $\eta_e^2 \propto \sqrt{|\tau|}$ , и, следовательно,  $\Omega_0^2 \propto \Phi_{\eta\eta}^u \propto \sqrt{|\tau|}$ , тогда как  $\Phi_{\eta\eta}^s$  по-прежнему пропорциональна  $|\tau|$ . Напротив, в области подобия величины  $\Phi_{\eta\eta}^u$  и  $\Phi_{\eta\eta}^s$  зависят от температуры по одному и тому же закону. Таким образом, данные работ<sup>97, 102-104</sup> свидетельствуют, на наш взгляд, о том, что эти данные относятся к области применимости теории Ландау. Отклонения же зависимостей  $\Omega_0(\tau)$  и  $\eta_e(\tau)$  от закона  $\sqrt{|\tau|}$  естественно связать с близостью системы к трикритической точке.

В последние годы выявил и привлекает к себе большое внимание ряд других фактов, не укладывающихся непосредственно в описанную выше картину. Так, боковые компоненты, отвечающие мягкой моде, при  $\tau \rightarrow 0$  часто испытывают наряду со смещением сильное уширение<sup>78, 105-107</sup> чего не должно было бы быть согласно изложенному выше простому подходу. Далее, даже для однокомпонентного параметра порядка наблюдаются

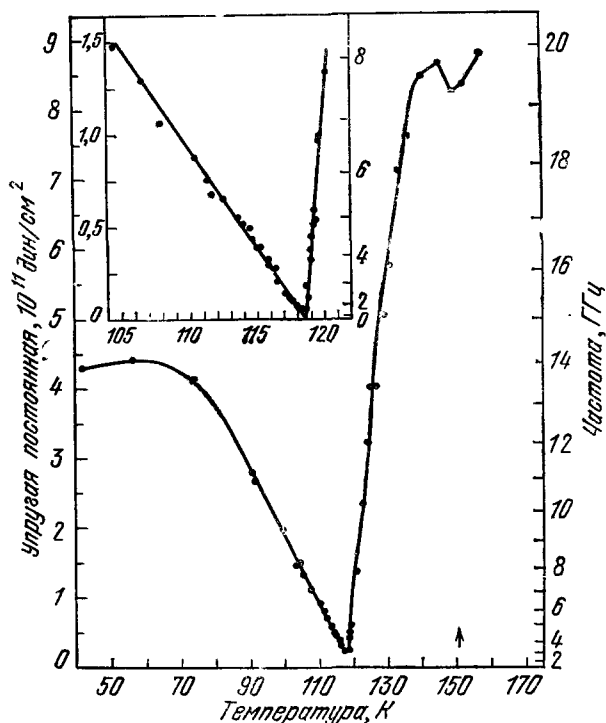


Рис. 8. Зависимость от температуры частоты акустической мягкой моды  $\Omega_0(T)$  (правая ось) и соответствующей упругой постоянной  $c_{ij}(T)$  (левая ось) вблизи точки собственного ферроэластического перехода в  $\text{PbAlO}_3$ <sup>116</sup>.

Вставка показывает, что вблизи  $T_c$  упругая постоянная  $c_{ij}$  линейно зависит от  $T - T_c$  в согласии с простейшей концепцией мягкой моды.

зачастую не одна, а несколько спектральных линий, положение и форма которых существенным образом меняются с температурой<sup>5, 110, 111a</sup>. Особенно большой интерес вызывает появление в ряде случаев сильно зависящей от температуры центральной компоненты («центрального пика», «центральной моды»), присутствующей в спектре одновременно с боковыми компонентами<sup>5, 112-116, 91</sup>, которые и при  $\tau = 0$  могут не сливаться с центральной компонентой.

Попытки теоретического объяснения перечисленных экспериментальных фактов предпринимались во многих работах. При этом, однако, физический смысл полученных результатов оказывается нередко завуалированным ввиду усложненности и громоздкости используемого подхода. Ниже мы попытаемся изложить соответствующие вопросы в рамках значительно более простой и общей полуфеноменологической теории.

Уравнение (5.3) является, по существу, уравнением осциллятора, погруженного в тепловой резервуар, образуемый совокупностью всех

других степеней свободы системы, кроме переменной  $\eta$  ( $q \approx 0, t$ ). Связь с резервуаром учитывается в (5.3) грубо приближенным образом с помощью силы трения (член  $\dot{\gamma}\eta$ ), зависимости коэффициентов от температуры,

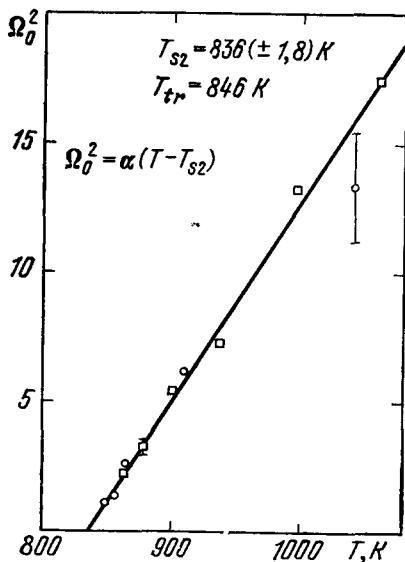


Рис. 9. Зависимость от температуры квадрата частоты мягкой моды в  $\beta$ -кварце, согласно данным нейтронных экспериментов<sup>80</sup>.

см. <sup>200</sup>), связь переменной  $\eta$  ( $q \approx 0, t$ ) с другими степенями свободы системы необходимо учитывать в явном виде.

- б) Рассеяние первого порядка при учете связи параметра порядка с другими величинами.  
Спектр рассеяния второго порядка

Простейшей теорией, учитывающей частотную дисперсию коэффициентов  $\Phi_{\eta\eta}$  и  $\gamma$  в уравнении (5.3), является теория Мандельштама — Леонтовича<sup>117, 118</sup>, в которой к этой дисперсии приводит линейная связь интересующей нас динамической переменной  $\eta$  с другой (релаксирующей) переменной  $\xi$  \*). Не конкретизируя пока природу этой переменной, запишем уравнения движения для  $\eta$  и  $\xi$  в виде

$$m\ddot{\eta} + \dot{\gamma}\eta + \Phi_{\eta\eta}^{\xi}\eta + \Phi_{\eta\xi}\xi = h(t), \quad (5.13)$$

$$\gamma_{\xi}\dot{\xi} + \Phi_{\eta\xi}\eta + \Phi_{\xi\xi}^{\eta}\xi = 0. \quad (5.14)$$

где, как обычно, верхний индекс означает, что производные берутся при фиксированном значении соответственно  $\eta$  или  $\xi$ . Предполагая, что  $\eta$ ,  $\xi$  и  $h$  меняются по закону  $\exp(-i\Omega t)$ , из (5.13), (5.14) для амплитуды

\*) Теория Мандельштама — Леонтовича была сформулирована в применении к задаче о дисперсии и поглощении звука вне связи с фазовым переходом. В работе<sup>118</sup> эта теория была использована для выяснения особенностей поглощения и дисперсии звука вблизи  $\lambda$ -точки в жидком гелии. Для исследования спектрального состава рассеянного света вблизи точек фазовых переходов она была применена в<sup>30</sup>.

а также путем введения случайной силы  $h(t)$ . В области, асимптотически близкой к точке фазового перехода, некоторые правдоподобные заключения о характере более точного уравнения движения для  $\eta$  ( $q \approx 0, t$ ), или, что тоже самое, о виде восприимчивости  $\chi(q, \Omega; \tau)$  — можно сделать, не прибегая к явным вычислениям, а опираясь на так называемую гипотезу динамического подобия<sup>45, 46, 101</sup>. Однако информация, извлекаемая из теории динамического подобия, весьма ограничена. Так, на ее основе нельзя описать процесс слияния боковых компонент, отвечающих мягкой моде; другими словами, теория динамического подобия относится лишь к той стадии эволюции спектрального состава рассеянного света (т. е. к той области температур), когда боковые компоненты уже слились. Таким образом, для получения более полных и конкретных результатов, касающихся спектральной плотности флуктуаций  $\eta$  (не говоря уже о флуктуациях других величин;

$\eta(\Omega) = \eta e^{i\Omega t}$  находим

$$\eta(\Omega) = \chi_{\eta\eta}^{-1}(\Omega) h(\Omega) = [-m\Omega^2 - i\gamma(\Omega)\Omega + \Phi_{\eta\eta}(\Omega)]^{-1} h(\Omega), \quad (5.15)$$

где

$$\gamma(\Omega) = \gamma + \frac{m\delta^2\Omega_\xi^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2}, \quad \Phi_{\eta\eta}(\Omega) = \Phi_{\eta\eta}^\xi - \frac{m\delta^2\Omega_\xi^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2} = \Phi_{\eta\eta}^g - \frac{m\delta^2\Omega_\xi^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2}; \quad (5.16)$$

здесь  $\Phi_{\eta\eta}^g$  имеет смысл, отвечающей  $\eta$  обратной статической обобщенной восприимчивости, или статического обобщенного модуля упругости,  $g$  — сила, сопряженная параметру  $\xi$ ,  $m\delta^2 = \Phi_{\eta\eta}^\xi - \Phi_{\eta\eta}^g = \Phi_{\eta\xi}^2/\Phi_{\xi\xi}^\eta$  — разность высокочастотного ( $\Omega \rightarrow \infty$ ) и статического ( $\Omega = 0$ ) значений модуля  $\Phi_{\eta\eta}(\Omega)$ , а  $\Omega_\xi = \Phi_{\xi\xi}^\eta/\gamma_\xi$  — «частота» (обратное время) релаксации параметра  $\xi$  при фиксированном значении  $\eta$ .

Выражение для спектра рассеянного света легко найти по общим формулам (5.1), (5.7) с использованием для  $\chi(\Omega) \equiv \chi_{\eta\eta}(\Omega)$  выражения (5.15) или сразу по формуле (5.8), заменяя в ней  $\Gamma$  на  $\Gamma(\Omega) \equiv \gamma(\Omega)/m$  и  $\Omega_0^2$  на  $\Phi_{\eta\eta}(\Omega)/m$ . Из (5.16) при этом видно, что когда частота  $\Omega_\xi$  велика по сравнению с частотой колебаний  $\eta$ , положение и ширина боковых компонент в спектре определяется статическими величинами  $\Gamma(0) = \Gamma + (\delta^2/\Omega_\xi^2)$  и  $\Phi_{\eta\eta}(0)/m = \Phi_{\eta\eta}^g/m$ , а характер эволюции спектра с температурой аналогичен указанному на рис. 6. Физически это связано с тем, что при больших  $\Omega_\xi$  переменная  $\xi$  «подстраивается» под медленные изменения  $\eta$ , так что релаксационная природа  $\xi$  не проявляется в спектре флуктуаций  $\eta$ .

В противоположном предельном случае, когда  $\Omega_\xi \ll \Omega_0 = \sqrt{\Phi_{\eta\eta}^\xi/m}$ , напротив, быстрые изменения  $\eta$  частично «подстраиваются» под медленные изменения  $\xi$ , и в спектре рассеянного света наряду с боковыми компонентами появляется центральный пик (рис. 10). Положение и интенсивность боковых компонент, как следует из (5.16), определяются теперь высокочастотным модулем  $\Phi_{\eta\eta}^\xi$ . В случае, когда переменные  $\eta$  и  $\xi$  обладают одинаковыми трансформационными свойствами, т. е. коэффициент  $\Phi_{\eta\xi}$  не равен нулю в симметричной фазе, модуль  $\Phi_{\eta\eta}^\xi$  не обращается в нуль при  $\tau = 0$ . Таким образом, в этом случае при достаточно малом затухании ( $\gamma/m < \delta$ ) боковые компоненты не сливаются вплоть до  $\tau = 0$  (минимальное значение частоты этих компонент при  $\tau = 0$  равно  $\Omega_0(\tau = 0) = \delta$ ). Возрастание же вблизи  $T_c$  полной флуктуации  $\langle(\Delta\eta)^2\rangle \propto (\Phi_{\eta\eta}^g)^{-1}$  происходит за счет центрального максимума (см. рис. 10), доля которого в общей

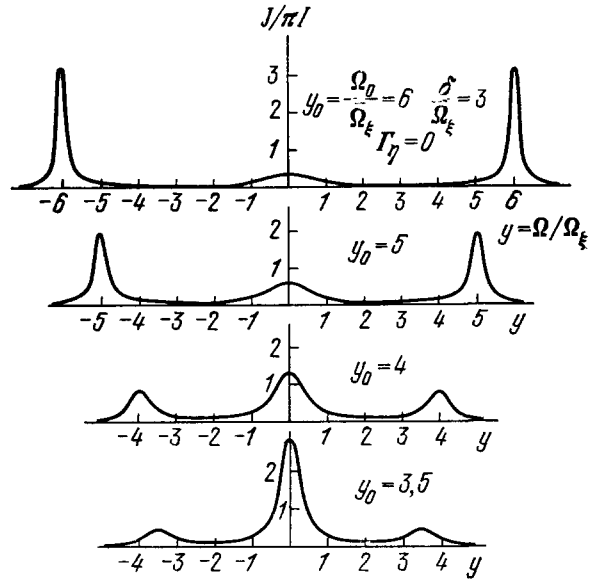


Рис. 10. Спектр рассеянного света  $X = \pi^2 \mathcal{Y}(y)/I$  в зависимости от  $y = \Omega/\Omega_\xi$  при линейной связи параметра порядка  $\eta$  с релаксирующей переменной  $\xi$  для нескольких значений  $y_0 = \Omega_0/\Omega_\xi$  и при  $\gamma = 0$ ,  $\delta/\Omega_\xi = 3$ .

интенсивности света, рассеянного на флуктуациях  $\eta$ ,

$$\frac{I_{\text{central}}}{I_{\text{tot}}} = \frac{\Phi_{\eta\eta}^{\xi} - \Phi_{\eta\eta}^g}{\Phi_{\eta\eta}^{\xi}} = \frac{\Phi_{\eta\xi}^2}{\Phi_{\eta\eta}^{\xi} \Phi_{\xi\xi}^{\eta}} \quad (5.17)$$

при  $\tau \rightarrow 0$  стремится к единице, а его ширина изменяется пропорционально  $\Phi_{\xi\xi}^h \propto |\tau|$  (см. <sup>200</sup>).

Такая картина эволюции спектра наблюдалась в последнее время в целом ряде экспериментов, главным образом, в экспериментах по рассеянию нейтронов, но также и по рассеянию света. Большое внимание привлекает к себе то обстоятельство, что физическая причина медленной релаксации в различных системах в большинстве случаев оказывается не очевидной. Выяснение механизмов этой медленной релаксации, т. е. установление физического смысла величин типа  $\xi$ , и составляет, в значительной мере, существо так называемой проблемы центрального пика.

Если линейная связь между  $\eta$  и  $\xi$  существует лишь в несимметричной фазе (например, в том случае, когда  $\xi$  имеет смысл плотности  $\rho$  или температуры  $T$ ), коэффициент линейной связи  $\Phi_{\eta\xi} \propto \eta_e$ , т. е.  $\Phi_{\eta\xi} \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow 0$ . При этом, как видно из (5.17), (3.26), доля интенсивности, заключенной в центральном максимуме (присутствующем в спектре, когда  $\Omega_{\xi} < \Omega_0$ ), не зависит от  $|\tau|$  и, следовательно, рост интенсивности центральной компоненты за счет боковых не имеет места. Ширина центрального максимума, определяемая частотой  $\Phi_{\xi\xi}^{\eta}/\gamma_{\xi}$ , в области применимости теории Ландау, где величины  $\Phi_{\xi\xi}^{\eta}$  и  $\gamma_{\xi}$  можно считать постоянными, также не зависит от  $\tau$ , т. е. сужения центрального максимума не происходит. Коль скоро величина  $\Omega_{\xi}$  существенно не меняется с температурой, а частота  $\Omega_0$  стремится к нулю при  $|\tau| \rightarrow 0$ , условие  $\Omega_{\xi} < \Omega_0$  существования центрального максимума (наряду с боковыми максимумами) при приближении к температуре перехода в конце концов нарушается, и дальнейшая эволюция спектра аналогична описанной в п. 5.1 (см. рис. 6). Отметим, наконец, что в точках спинодали несимметричной фазы (при фазовых переходах первого рода) величина  $\eta_e$ , а следовательно, и  $\Phi_{\eta\xi}$ , не обращается в нуль. Поэтому характер температурной эволюции спектра рассеянного света здесь такой же, как показанный на рис. 10 (см. <sup>31, 120</sup>).

Переходя к примерам, начнем со случая, когда линейная связь  $\eta$  и  $\xi$  имеет место уже в симметричной фазе. Такова ситуация <sup>121</sup> для сегнетоэлектрических кристаллов группы KDP, являющихся в то же время собственными ферроэластиками. Параметром порядка для этих кристаллов можно поэтому считать определенную компоненту тензора деформаций, а под величиной  $\xi$  понимать поляризацию, вызываемую упорядочением протонов в системе водородных связей <sup>54, 121, 122</sup>. Однако обратное время упорядочения протонов в KDP оказывается значительно больше частоты компонент Мандельштама — Бриллюэна (МБ). Поэтому картина эволюции этих компонент в достаточно чистых кристаллах аналогична описанной в разделе а) этой главы <sup>123</sup>. Обнаруженный же в работе <sup>91</sup> очень узкий центральный пик, ширина которого была меньше предела разрешения в этом эксперименте, носит, по-видимому, статический <sup>123, 124а</sup> характер и связан с рассеянием на дефектах (см. гл. 6).

Как указывалось еще в работе <sup>30</sup> (на основании экспериментальных данных <sup>71</sup>), ситуация, когда время релаксации, связанное с упорядочением протонов (время релаксации поляризации) больше периода колебаний, соответствующего МБ-компонентам, имеет место в сегнетовой соли. Это заключение было подтверждено недавно <sup>124б</sup> в исследованиях МБ-рас-

сеяния в этом кристалле, хотя спектр типа, изображенного на рис. 10, в экспериментах <sup>124б</sup> не наблюдался ввиду малости сечения рассеяния для соответствующего поперечного акустического фонона.

Интересным и довольно простым примером собственных ферроэластиков, в которых частота релаксации степени упорядочения может быть как больше, так и меньше частоты МБ-компонент, являются смешанные кристаллы  $(\text{KCN})_C(\text{KX})_{1-C}$ , где  $X = \text{Cl, Br}$  (см. <sup>125, 126, 200</sup>).

В ряде случаев наличие медленно релаксирующей переменной, линейно связанной с  $\eta$ , можно приписать присутствию в кристалле дефектов, которые при  $T > T_c$  могут занимать в кристаллической ячейке несколько эквивалентных положений и при изменениях  $\eta$  совершать переходы между этими положениями <sup>127</sup>. Этот механизм рассматривается в гл. 6.

Нельзя не заметить, что, несмотря на большое количество работ, в которых обсуждается «проблема центрального пика», примеров, когда существование такого динамического (нестатического) пика действительно установлено, оказывается очень мало.

Обратимся теперь к примерам величин  $\xi$ , которые линейно связаны с  $\eta$  лишь при  $T < T_c$ . Одной из таких величин является температура <sup>1, 31, 120, 128, 129</sup>. При записи уравнений движения удобнее, однако, использовать не температуру, а энтропию, поскольку именно она является обобщенной координатой (иногда вместо энтропии в качестве обобщенной координаты используют также энергию). В уравнениях (5.13), (5.14) следует тогда положить

$$\begin{aligned}\Phi_{\eta\xi}^{\xi} &\equiv \Phi_{\eta\xi}^S = \Phi_{\eta\xi}^T \frac{C_h}{C_\eta} = m\Omega_0^2, \\ \Phi_{\eta\xi} &= \frac{T}{C_\eta} \Phi_{\eta T} = TC_\eta^{-1} A'_T \eta_e, \quad \Phi_{\xi\xi}^\eta = \frac{T}{C_\eta}, \quad \gamma_\xi = \frac{T}{\kappa q^2},\end{aligned}\quad (5.18)$$

где  $A'_T$  — производная по температуре коэффициента  $A$  в формуле (3.3),  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности, а  $C_\eta$  и  $C_h$  — теплоемкости соответственно при фиксированных  $\eta$  и  $h$ . Если  $\Omega_s \equiv \kappa q^2 / C_\eta < \Omega_0$  (что, как правило, выполняется для диэлектрических кристаллов, где  $\Omega_s \sim 10^9$  —  $10^{10}$  с<sup>-1</sup>), в спектре рассеянного света наряду с боковыми должен быть и центральный максимум, относительная интенсивность которого (см. (5.17))

$$\frac{I_{\text{central}}}{I_{\text{tot}}} = \frac{C_h - C_\eta}{C_h}. \quad (5.19)$$

Формула (5.19) находится в соответствии с известной формулой Ландау — Плачека <sup>130, 1</sup>, в которой  $C_h$  и  $C_\eta$  заменяются соответственно на  $C_p$  и  $C_v$ . Слабо зависящий от температуры центральный пик, связанный, по всей вероятности, с флуктуациями энтропии (температуры), наблюдался вблизи точек некоторых магнитных <sup>131</sup> и структурных <sup>132-134</sup> фазовых переходов. В работе <sup>135</sup> с флуктуациями энтропии связывается центральный пик (шириной порядка 50 МГц), наблюдаемый в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при  $T < T_c$ . Существенно, что, в отличие от результатов <sup>131-134</sup>, относительная интенсивность этого пика резко возрастает при приближении к  $T_c$ , так что он заметен лишь в интервале около 0,1 К ниже  $T_c$ . Такую сильную температурную зависимость интенсивности центрального пика можно объяснить близостью фазового перехода в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  к трикритическому, что приводит к сильной температурной зависимости теплоемкости  $C_h$ . Интерпретация этого пика как связанного с флуктуациями энтропии оспаривается, однако, в работе <sup>136</sup>.

В случае растворов роль медленно релаксирующей величины  $\xi$ , линейно связанной с параметром порядка лишь ниже точки фазового

перехода, может играть концентрация одной из компонент раствора. Такова, в частности, причина появления центрального максимума в спектре рассеяния света в сверхтекучих растворах  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  73, 74, 137, 138.

Естественно, что величина  $\xi$ , линейно связанная с  $\eta$ , может испытывать не только релаксацию, но и колебания. При этом в уравнение (5.14) следует добавить член  $m_\xi \ddot{\xi}$ . Таким способом можно описать особенности температурной эволюции вблизи точки фазового перехода («пересечение», «отталкивание» частот, перераспределение интенсивности и т. п.) спектра двух оптических мод одинаковой симметрии <sup>140, 5</sup> (см. также <sup>200</sup>). Экспериментально наблюдавшаяся <sup>111</sup> температурная зависимость частот и интенсивностей двух связанных оптических мод показана в качестве примера на рис. 11 (дальнейшие примеры см. в <sup>3-7, 1116</sup>). При определенных условиях в области «пересечения» частот взаимодействующих мод может

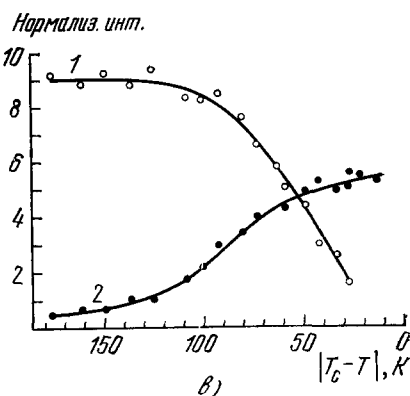
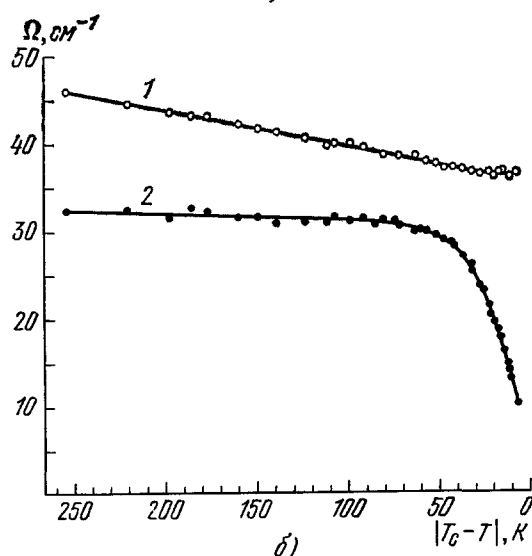
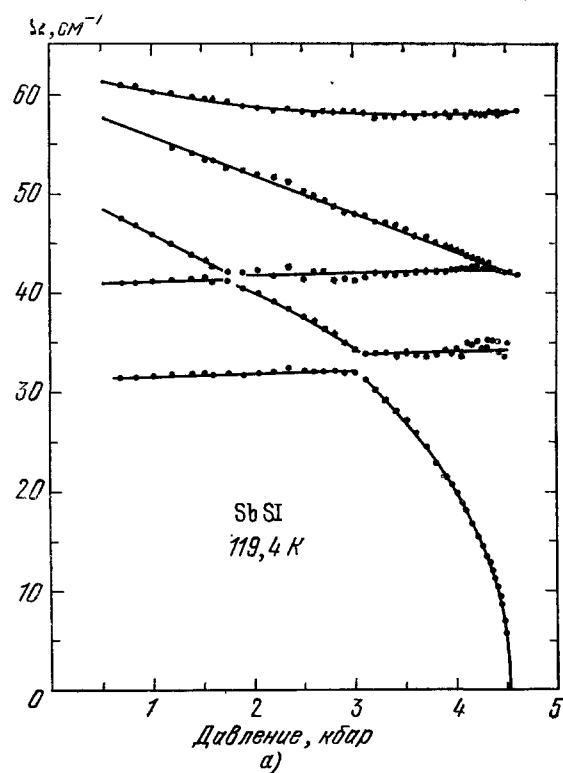


Рис. 11. а) Зависимость от давления частот мягкой и взаимодействующих с ней колебательных оптических мод в  $\text{SbSI}$  <sup>111а</sup>; б, в) температурные зависимости частот и интенсивностей взаимодействующих мод в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  <sup>111б</sup>.

наблюдаться заметная аномалия затухания и формы линий <sup>141</sup>. Ясно, что в общем случае при анализе экспериментальных данных может оказаться необходимым одновременный учет нескольких связанных колеблющихся

ся или релаксирующих величин<sup>139</sup>. Примеры соответствующего анализа экспериментальных данных можно найти в работах<sup>91, 134</sup>.

Дальнейшее обобщение простой теории, изложенной в разделе а) гл. 5 должно заключаться в учете нелинейной связи флуктуаций параметра порядка с флуктуациями других величин. Главная отличительная особенность нелинейного случая состоит в том, что связь переменной  $\eta$  ( $q \approx 0$ ,  $t$ ) осуществляется здесь не с одной или несколькими колеблющимися и релаксирующими переменными, как это имело место в рассмотренном линейном случае, а с бесконечно большим (при  $V \rightarrow \infty$ ,  $V$  — объем системы) числом переменных. Такая же ситуация имеет место и при рассеянии второго и высших порядков. Более того, как мы увидим ниже, эти два типа эффектов тесно связаны. Поэтому прежде чем переходить к обсуждению влияния нелинейной связи  $\eta$  с другими переменными, напомним характер спектра рассеяния второго порядка на флуктуациях  $\eta$  (см.<sup>33, 145, 200</sup>). При малой дисперсии частоты мягкой фононной ветви спектр рассеяния второго порядка содержит боковые компоненты на частотах  $\Omega = \pm 2\Omega_0$  и центральный максимум шириной  $\sim 2\Gamma$ . Происхождение последнего удобно пояснить на квантовом языке. Действительно, если боковые компоненты отвечают рассеянию фотона с поглощением или испусканием двух фононов, то центральный максимум — рассеянию с испусканием одного и поглощением другого фонона. При значительной дисперсии в мягкой ветви боковые максимумы, скорее всего, расплывутся, но центральный обязательно останется. Это обстоятельство будет использовано ниже.

В работах<sup>142, 143</sup> выше точки структурного фазового перехода (с  $T_c = 185$  К) в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  наблюдалась слабая по интенсивности линия комбинационного рассеяния с зависящей от температуры частотой. Поскольку этот переход не является собственным ферроэластическим переходом, соответствующая мягкая мода при  $t > 0$  не активна в спектре рассеяния первого порядка. Естественно поэтому приписать<sup>143</sup> упомянутую спектральную линию спектру рассеяния второго порядка на флуктуациях  $\eta$ . Такая интерпретация подкрепляется наблюдением<sup>143</sup> в спектре рассеяния нейтронов мягкого оптического колебания с частотой примерно в два раза ниже частоты максимума интенсивности в спектре комбинационного рассеяния света. Другая интерпретация<sup>142, 144</sup> этого максимума — проявление при  $t > 0$  мягкой моды в спектре комбинационного рассеяния первого порядка в силу нарушений регулярности решетки — представляется менее вероятной и противоречащей данным нейтронных экспериментов. Поскольку интенсивность упомянутых комбинационных линий второго порядка приблизительно в сто раз меньше интенсивности линий первого порядка, ширина температурной области, где неприменима теория Ландау, для рассматриваемого фазового перехода должна быть весьма мала.

Перейдем теперь к непосредственному обсуждению эффектов нелинейного взаимодействия флуктуаций  $\eta$  с флуктуациями других величин. В рамках используемого нами подхода, основанного на приближении сплошной среды, для описания этих эффектов следует учесть члены типа  $\eta^4$ ,  $\eta^2\xi$ ,  $\eta\xi^2$ ,  $\eta^2\xi^2$ , и т. д. в выражении для плотности термодинамического потенциала. В уравнение движения для  $\eta$  ( $q$ ) войдут тогда члены, содержащие суммы типа

$$\sum_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3=\mathbf{q}} B\eta(\mathbf{k}_1)\eta(\mathbf{k}_2)\eta(\mathbf{k}_3), \quad \sum_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2=\mathbf{q}} R\eta(\mathbf{k}_1)\xi(\mathbf{k}_2) \text{ и т. д.}$$

Соответственно, вместо системы из двух уравнений для величин  $\eta$  ( $q$ ) и  $\xi$  ( $q$ ) теперь нужно рассматривать систему бесконечного (в пределе  $V \rightarrow \infty$ ) числа связанных уравнений движения для переменных  $\eta$  ( $k$ )

и  $\xi(\mathbf{k})$ . В результате вместо одной частоты (например, частоты  $\Omega_\xi(\mathbf{q})$ ), характеризующей дисперсию коэффициентов  $\Phi_{\eta\eta}$  и  $\gamma$ , появляется целый спектр характеристических частот  $\Omega_\xi(\mathbf{k})$ , а дисперсия этих коэффициентов приобретает, вообще говоря, сложный характер.

В настоящей главе (подробнее см. <sup>200</sup>) при рассмотрении эффектов нелинейного взаимодействия флуктуаций воспользуемся теорией возмущений \*). Такой подход <sup>146-151</sup>, получивший в литературе название теории взаимодействующих, («связанных») мод, широко используется при изучении динамических критических явлений (см., например, <sup>101, 150, 151</sup> и цитируемую там литературу). Хотя конкретные вычисления, даже в рамках теории возмущений, часто оказываются довольно сложными <sup>200</sup>, качественный характер получаемых при этом подходе результатов можно, просто понять из следующих наглядных соображений.

Как мы видели, в случае линейной связи в спектре флуктуаций одной из величин могут проявляться характерные особенности спектра флуктуаций другой величины. Так, если величина  $\eta(\mathbf{q})$ , движение которой носит колебательный характер, линейно связана с релаксирующей величиной  $\xi(\mathbf{q})$ , то в спектре флуктуаций  $\eta(\mathbf{q})$  наряду с боковыми компонентами возникает центральный максимум, если обратное время релаксации величины  $\xi(\mathbf{q})$  меньше частоты колебаний  $\eta(\mathbf{q})$ . С другой стороны, нелинейную связь, например, связь, описываемую членом  $R\eta\xi^2$  в плотности термодинамического потенциала, — можно рассматривать как линейную связь между переменной  $\eta(\mathbf{q})$  и  $\zeta(\mathbf{q})$ , где  $\zeta(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{q}} \xi(\mathbf{k}_1) \xi(\mathbf{k}_2)$ . Таким образом,

указанное нелинейное взаимодействие, в плане влияния его на спектр флуктуаций  $\eta$ , можно рассматривать как линейное взаимодействие величины  $\eta(\mathbf{q})$  с величиной  $\zeta(\mathbf{q}) \equiv \xi^2(\mathbf{q})$ , которой отвечает спектр рассеяния второго порядка. Об этой ситуации можно говорить также, как о гибридизации спектров флуктуаций первого порядка для величины  $\eta$  и второго порядка для величины  $\xi$ . Поскольку, как отмечалось выше, в спектре флуктуаций второго порядка всегда присутствует центральный максимум, при наличии связи типа  $\eta\xi^2$  этот максимум проявится и в спектре флуктуаций  $\eta$  (при условии, что его ширина меньше частоты колебаний  $\eta$ ). Таким образом, из-за нелинейной связи мягкой ветви с некоторой другой фононной ветвью, обладающей какой угодно частотой, но относительно слабым затуханием, в спектре флуктуаций  $\eta$  появится центральный максимум. Аналогичным образом, если в спектре флуктуаций величины  $\zeta(\mathbf{q})$  имеются боковые компоненты с частотами, меньшими частоты колебаний  $\eta$ , то эти компоненты существенно проявятся в спектре флуктуаций  $\eta$ . В частности, если частота линии второго порядка в спектре флуктуаций  $\xi$  близка к частоте колебаний  $\eta$ , происходит весьма сильное искажение («расталкивание») спектров, как и при линейном взаимодействии мод. Это явление, называемое ферми-резонансом, применительно к температурной эволюции спектра рассеяния света вблизи точки фазового перехода (точки  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода в кварце) было впервые рассмотрено в <sup>154</sup>. Более строгий анализ с учетом дисперсии фононных ветвей проведен в <sup>155</sup>.

Когда же осуществляется связь типа  $\eta\xi^2$ ? Для однокомпонентных величин  $\eta$  и  $\xi$  она возможна только в несимметричной фазе; поэтому кон-

\*) Это не означает, однако, что мы ограничиваемся приближением слабого ангармонизма в том смысле, как этот термин понимается в теории колебаний кристаллической решетки (см., например, <sup>152, 153</sup>). Действительно, используемые макроскопические уравнения движения для величин, с которыми взаимодействует переменная  $\eta(\mathbf{q})$ , могут эффективно учитывать ангармонические эффекты сколь угодно высокого порядка. Так, в частности, обстоит дело, если в качестве величины  $\xi$ , взаимодействующей с  $\eta$ , рассматривается энергия или энтропия, и вообще, когда в уравнении движения соответствующей макроскопической величины велик член с трением.

станта взаимодействия пропорциональна  $\eta_e$ , и вблизи точки перехода вызываемые ею эффекты малы. Для двухкомпонентной величины  $\xi = \{\xi_1, \xi_2\}$  взаимодействие типа  $\eta\xi^2 \equiv \eta\xi_1\xi_2$  может иметь место уже в обеих фазах. В этом случае, как показывает подробное рассмотрение<sup>200</sup>, долю интенсивности, заключенную в центральном максимуме, можно оценить выражением ( $T_{ат} \sim 10^5 K$ )

$$\frac{I_{central}}{I_{side}} \sim \frac{T_c}{T_{ат}} |\tau^{-1}|. \quad (5.20)$$

Таким образом, в этом случае интенсивность центрального максимума сравнивается с интенсивностью боковых компонент лишь при  $|\tau| \sim T_c/T_{ат}$ , т. е. довольно близко к точке фазового перехода. Заметим, что при аналогичной оценке для случая линейной связи между  $\eta$  и  $\xi$  малого параметра  $T_c/T_{ат}$  не возникает. Выше, записывая член взаимодействия в координатном представлении в виде  $R\eta\xi^2$ , мы считали, что константа связи не зависит от векторов  $\mathbf{k}$ . При учете такой зависимости существенно расширяется число ветвей, могущих благодаря связи типа  $\eta\xi^2$  взаимодействовать с мягкой модой. Особый интерес представляет при этом взаимодействие с акустической ветвью, поскольку последняя является наиболее низкочастотной. Этому взаимодействию отвечает член

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} R(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}) \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k} - \mathbf{q}) \eta(\mathbf{q}) \quad (5.21)$$

в термодинамическом потенциале. В плотности термодинамического потенциала отличным от нуля  $k$  отвечают члены с пространственными производными  $\eta$  и  $\rho$ . Так, в сегнетоэлектрике с пьезоэффектом в парафазе (например, в кристалле  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ) в термодинамическом потенциале может присутствовать член (роль  $\eta$  играет здесь проекция поляризации  $P_z$ )

$$D_1 \int P_z \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial y} dV = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} D_1 k_x (\mathbf{k} - \mathbf{q})_y \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k} - \mathbf{q}) \eta(\mathbf{q}). \quad (5.22)$$

Поскольку статистический вес состояний с большими  $\mathbf{k}$  велик, проводя рассуждения, аналогичные вышеприведенным, заключаем, что в спектре флуктуаций  $\eta \equiv P_z$  такое взаимодействие приводит к центральному максимуму с шириной  $\Gamma_\rho(k_{\max})$ , где  $\Gamma_\rho$  — константа затухания акустического фонона,  $k_{\max}$  — величина порядка размера зоны Бриллюэна (если, конечно,  $\Gamma_\rho(k_{\max}) < \Omega_0$ ).

Заметим, что обсуждаемое взаимодействие рассматривалось в<sup>156</sup>, но там изучался более узкий центральный пик, который возникает, если в некоторой области векторов  $\mathbf{k}$  коэффициент  $\Gamma_\rho$  не зависит от  $\mathbf{k}$  (обычно же  $\Gamma_\rho \propto k^2$  при  $k < k_{\max}$ ). Ситуация, когда  $\Gamma_\rho = \text{const}$ , может реализоваться в так называемом режиме второго звука, когда характерное время  $\tau_N$  процессов, при которых сохраняется фононный квазиимпульс, гораздо меньше  $\tau_U$  — характерного времени для процессов переброса. При этом постоянство коэффициента  $\Gamma$  может реализоваться в интервале волновых векторов  $(c_s \tau_U)^{-1} \leq k \leq (c_s^2 \tau_U \tau_N)^{-1/2}$ , где  $c_s$  — скорость звука (см. <sup>157-159</sup>). Однако интенсивность этого центрального пика должна быть гораздо меньше, чем в предыдущем случае, ввиду малости доли фазового объема, отвечающего тем волновым векторам, для которых  $\Gamma_\rho$  не зависит от  $\mathbf{k}$ . Поэтому наблюдение такого центрального пика представляется маловероятным (напомним еще о трудности выполнения условия  $\tau_U \gg \tau_N$  в реальных кристаллах).

Поскольку внутренняя энергия или энтропия обладают теми же трансформационными свойствами, что и  $\rho$ , аналогично тому, как это делалось выше, можно рассмотреть взаимодействие мягкой моды с энтропийной (теплопроводностной) модой. Ширина возникающего здесь центрального

максимума в симметричной фазе будет определяться частотой теплопроводностной релаксации при значениях  $k$  порядка периода обратной решетки.

Обсудим теперь взаимодействие типа  $\eta^2\xi$ , которое для однокомпонентного параметра порядка может иметь место, если  $\xi$  преобразуется по единичному представлению группы симметрии симметричной фазы. В духе сказанного выше рассмотрим сначала спектр флуктуаций величин  $\eta(\mathbf{k})$   $\xi(-\mathbf{k} - \mathbf{q})$ . Если  $\eta(\mathbf{k})$  и  $\xi(\mathbf{k})$  — колебательной природы, спектр флуктуаций величин  $\eta(\mathbf{k})$   $\xi(-\mathbf{k} - \mathbf{q})$  содержит четыре компоненты на частотах  $\pm\Omega_{0\eta}(\mathbf{k}) \pm \Omega_{0\xi}(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ . Две внутренние компоненты могут, в принципе, сливаться в центральную компоненту, но это возможно лишь в интервале температур, не слишком близких к температуре фазового перехода, а поэтому не представляет здесь особого интереса. Если же флуктуации  $\xi$  носят релаксационный характер, центральный максимум вообще не возникает. По этой причине представляется неправильным утверждение<sup>160</sup> о том, что взаимодействие типа  $\eta^2S$  ( $S$  — энтропия) может приводить к возникновению центрального максимума в спектре флуктуаций  $\eta$ .

Взаимодействие типа  $\eta^2\xi$ , где  $\xi$  — акустическая деформация, рассматривалась в работах<sup>161, 162</sup> как одна из причин увеличения при  $\tau \rightarrow 0$  константы затухания мягкой моды. В работе<sup>161</sup>, однако, обсуждался лишь одномерный случай. Очевидно вместе с тем, что температурные аномалии вблизи точек фазовых переходов связаны в основном с длинноволновыми флуктуациями  $\eta$ . Фазовый объем, отвечающий последним, существенно зависит от размерности пространства, а поэтому результаты работы<sup>161</sup>, относящиеся к одномерной цепочке атомов, нельзя, на наш взгляд, непосредственно сопоставлять с экспериментальными данными. В<sup>162</sup> вычислялся коэффициент затухания мягкой моды  $\gamma(\Omega)$  при частотах  $\Omega$ , близких к нулю. Однако сопоставление результатов этой работы с температурной зависимостью ширины компонент мягкой моды, строго говоря, необоснованно, поскольку значение  $\gamma$  при  $\Omega = \Omega_0$  может отличаться от значения  $\gamma$  при  $\Omega = 0$ . О существенной зависимости  $\gamma$  от  $\Omega$  свидетельствуют, в частности, данные экспериментов по поляритонному рассеянию в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ <sup>163</sup>.

Наиболее интересным и хорошо изученным эффектом взаимодействия типа  $\eta^2\xi$  является влияние этого взаимодействия на динамику флуктуаций  $\xi$ , которое особенно заметно, если флуктуации  $\xi$  достаточно низкочастотны. Примером таких эффектов могут служить так называемые флуктуационные аномалии дисперсии и поглощения звука вблизи точек фазовых переходов, когда величина  $\xi$  имеет смысл упругой деформации (см. <sup>146–151, 164, 165</sup> и литературу, цитируемую в <sup>151, 164, 165</sup>). Величина  $\xi$ , естественно, может иметь смысл и координаты оптического колебания<sup>166, 167</sup>.

Если частота колебаний  $\xi$  не слишком велика по сравнению с характерной частотой изменений  $\eta$  (при фиксированном  $\xi$ ), то боковые компоненты, отвечающие  $\xi$ , могут заметно уширяться при  $\tau \rightarrow 0$ , несколько смещаясь при этом в сторону более низких частот. Уширение вблизи точки перехода комбинационных компонент, не связанных с параметром порядка  $\eta$ , наблюдалось, например, в работе<sup>168</sup>. Однако основной вклад в это уширение связан, по-видимому, с наличием в кристалле дефектов.

Из других типов нелинейного взаимодействия отметим взаимодействие типа  $\eta^3$ , которое, несмотря на то, что отвечающий ему коэффициент при  $q = 0$  пропорционален  $\eta_c$ , может привести к заметному увеличению константы затухания мягкой моды при  $\tau \rightarrow 0$  (см. <sup>162</sup>). К увеличению этой константы приводит и взаимодействие типа  $\eta^4$  (см. <sup>162, 167, 169</sup>), однако, при  $\tau < 0$  его вклад меньше, чем вклад взаимодействия  $\eta^3$ . Уширение при

$|\tau| \rightarrow 0$  боковых компонент мягкой моды наблюдалось в целом ряде экспериментов<sup>78, 105-109</sup>, однако, еще неясно, связано ли это уширение с обсуждаемым нелинейным взаимодействием или с присутствием в кристалле дефектов (см. гл. 6).

Заканчивая обсуждение вопроса о спектре рассеянного света, подчеркнем еще раз, что этот спектр определяется не только корреляционной функцией  $\langle |\eta(\Omega)|^2 \rangle$ . Даже в том гипотетическом случае, когда  $\varepsilon$  зависит только от  $\eta$ , наряду с рассеянием первого порядка всегда присутствует рассеяние второго порядка, определяемое корреляционной функцией  $\langle |\eta^2(\Omega)|^2 \rangle$ . Нелинейное взаимодействие не только меняет вид соответствующих корреляционных функций, но и «связывает» между собой спектры рассеяния первого и второго порядков<sup>\*</sup>, так что между линиями в спектрах первого и второго порядков может происходить перераспределение интенсивности уже в области применимости теории Ландау. Можно сказать поэтому, что рассеяние второго порядка, интенсивность которого обычно весьма мала (порядка  $T/T_{\text{ат}} \sim T/10^5$  К от интенсивности рассеяния первого порядка), благодаря нелинейной связи может существенно усиливаться.

Хотя в качественном плане влияние нелинейного взаимодействия на спектр рассеянного света понять довольно просто, прямое сопоставление теории с экспериментом является сложной задачей, поскольку в формулы входят интегралы по пространству и необходимо знание законов дисперсии взаимодействующих ветвей, не говоря уже о знании зависимости коэффициентов взаимодействия от волновых векторов. Очевидно, вместе с тем, что при учете даже нелинейного взаимодействия нельзя получить объяснения наблюдавшихся в ряде случаев центральных пиков с шириной, на 4—5 порядков меньшей характерной фононной частоты. Сравнительно широкие центральные пики (с шириной порядка характерных фононных частот) получаются и в расчетах методом молекулярной динамики<sup>170-173</sup>. Другие попытки выхода за рамки теории возмущений<sup>174-179</sup> не привели пока к убедительным конкретным результатам.

Наличие узких центральных пиков связано, по всей вероятности, с присутствием в кристалле дефектов, к рассмотрению влияния которых на расстояние света мы и перейдем (подробнее см.<sup>200</sup>).

## 6. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В реальных кристаллах существенную роль может играть рассеяние на различного рода дефектах — включениях, примесях, границах доменов или зерен и т. д. Это обстоятельство хорошо известно, но обычно считалось, что рассеяние на дефектах практически не зависит от температуры. Более того, в кристаллах, в которых устранение дефектов особенно затруднительно (по сравнению с жидкостями), выделение молекулярного рассеяния было впервые произведено именно путем измерений интенсивности рассеяния в зависимости от температуры (см.<sup>1</sup>). В окрестности фазовых переходов однако, рассеяние на дефектах может сильно возрастать с приближением к точке перехода<sup>20, 180-183</sup>.

Физическая причина такого эффекта (общая, по существу, для рассеяния любых излучений) ясна и состоит в том, что если в окрестности дефекта изменяется параметр порядка  $\eta$ , то вблизи  $T_c$  возрастает размер области, возмущенной дефектом. Действительно, структура вещества вблизи  $T_c$

<sup>\*</sup>) Учет такой связи проведен недавно<sup>198</sup> при анализе экспериментальных данных о спектре рассеянного света вблизи точки фазового перехода в германате свинца<sup>134, 199</sup>.

становится «мягкой» относительно изменений  $\eta$  и, конкретно, характерная (корреляционная) длина  $r_c$ , на которой меняется параметр  $\eta$ , заданный в некоторой точке (в данном случае на дефекте), при  $\tau \rightarrow 0$  обращается в бесконечность. Увеличение размеров искаженной дефектом области приводит, естественно, к увеличению сечения рассеяния света одиночным дефектом и, следовательно, к увеличению интенсивности рассеяния, обусловленного флуктуациями концентрации дефектов. Наличие дефектов может также приводить к существенным изменениям в спектре теплового (молекулярного) рассеяния света, в частности, к появлению в нем центрального пика<sup>127, 184-186a</sup>, а также запрещенных по симметрии комбинационных линий<sup>56, 144, 186b</sup>, уширению различных спектральных компонент<sup>168, 183a</sup> и т. п. Систематическое исследование этих вопросов еще только начинается. Вместе с тем уже сейчас можно считать установленным, что целый ряд аномалий, наблюдаемых в рассеянии света вблизи точек фазовых переходов в твердых телах, обусловлен именно дефектами (см., например, <sup>123, 127, 168, 187-189</sup>).

Аномалия рассеяния света на флуктуациях концентрации точечных дефектов обсуждалась в работе<sup>20</sup>. Там было показано, что в кристаллах, где изменение  $\eta(r)$  не сопровождается появлением сил дальнего действия.

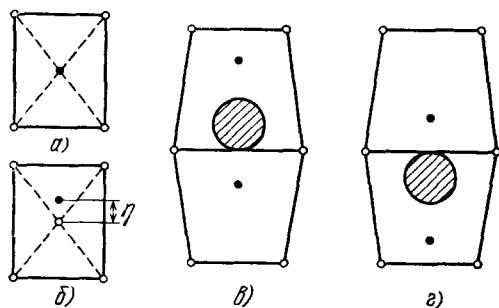


Рис. 12. Схематическое изображение искажений кристалла в окрестности точечных дефектов.

а) Элементарная ячейка симметричной фазы; б) элементарная ячейка несимметричной фазы; в) дефект в состоянии с  $\eta_0 > 0$ ; г) дефект в состоянии с  $\eta_0 < 0$ .

симум интенсивности рассеяния света на дефектах может на несколько порядков превосходить интенсивность молекулярного рассеяния уже при концентрациях дефектов  $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . По-видимому, именно с дефектами связана аномалия рассеяния света вблизи структурного фазового перехода в  $\text{SrTiO}_3$ , наблюдавшаяся в работе<sup>190a</sup>. Действительно, как показано в<sup>189</sup>, при введении в кристалл  $\text{SrTiO}_3$  примеси дейтерия интенсивность рассеяния света вблизи  $T_c$  увеличивается пропорционально концентрации введенных примесей.

Дефекты, фиксирующие значение параметра порядка в своей окрестности (это значение будет обозначаться в дальнейшем через  $\eta_0$ ), могут занимать в кристаллической решетке два эквивалентных положения, различающихся знаком  $\eta_0$  (рис. 12). Концентрацию дефектов в этих положениях обозначим через  $N_+$  и  $N_-$ . Если среднее по объему данного участка кристалла значение  $\langle \eta \rangle$  равно нулю, то в условиях термодинамического равновесия  $N_+ = N_-$ . Если же в данном объеме  $\langle \eta \rangle \neq 0$ , то  $N_+ \neq N_-$ , поскольку теперь энергетически более выгодно то положение примеси, в котором знаки  $\eta_0$  и  $\langle \eta \rangle$  совпадают. Другими словами, между величинами  $\Delta N = N_+ - N_-$  и  $\eta$  существует линейная связь. Приближение величины

вклад дефектов в общую интенсивность рассеяния возрастает вблизи  $T_c$  пропорционально  $r_c^2$ , т. е. в области применимости теории Ландау пропорционально  $|\tau|^{-1}$ . В одноосных сегнетоэлектриках аномалия рассеяния на точечных дефектах является более слабой ( $I_d \propto (\ln |\tau|^{-1})^2$ )<sup>184, 183a</sup>, однако существенное увеличение вблизи  $T_c$  здесь испытывает интенсивность рассеяния на участках дислокационных линий, параллельных (или почти параллельных) оси спонтанной поляризации, а также на плоских дефектах, параллельных этой оси<sup>183b</sup>. Как показывают оценки<sup>20, 183a, 200</sup>, мак-

$\Delta N$  к своему равновесному значению носит, естественно, релаксационный характер, причем время релаксации  $\tau_{\Delta N}$  тем больше, чем больше высота энергетического барьера  $\Delta\Phi_N$ , разделяющего положения примесного атома<sup>191</sup>. Это время, в принципе, может быть гораздо больше фоновых времен кристалла. Мы приходим, таким образом, к ситуации, описываемой уравнениями (5.13), (5.14), в которых роль  $\xi$  играет теперь величина  $\Delta N$ . В спектре рассеянного света должен при этом наблюдаться центральный пик<sup>127, 200</sup>, интенсивность которого пропорциональна концентрации дефектов, а ширина определяется временем релаксации  $\tau_{\Delta N}$ .

Остановимся теперь кратко на вопросе о влиянии дефектов на ширину комбинационных линий. Как показано в работе<sup>183a</sup>, наличие в кристалле дефектов может приводить к существенным изменениям вблизи  $T_c$  констант затухания фоновых колебаний. В конечном итоге, это связано с тем, что область, искажаемая дефектом, является областью повышенной диссипации энергии. Поскольку размер этой области увеличивается при  $T \rightarrow T_c$ , увеличивается и вклад дефектов в диссипацию соответствующих колебаний. Примером может служить затухание колебаний мягкой моды, обусловленное появлением при колебаниях  $\eta$  переменных во времени локальных градиентов температуры вблизи дефектов<sup>183a</sup>. Такие градиенты возникают ввиду того, что изменения температуры при колебаниях параметра порядка пропорциональны равновесному значению  $\eta = \eta_e(r)$ , которое, как уже отмечалось, вблизи дефекта иное, чем вдали от него. Как показывают оценки<sup>200</sup>, дефекты могут приводить к заметному возрастанию ширины компонент мягкой моды уже при концентрациях  $N \sim \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $Nd^3 \sim 10^{-4}$  \*). Вполне возможно поэтому, что наблюдавшееся в ряде кристаллов вблизи  $T_c$  значительное уширение линии, отвечающей мягкой моде (см., например,<sup>105-109</sup>), связано с наличием в кристалле дефектов.

Рассмотренный механизм обусловленного дефектами затухания мягкой моды отнюдь не является единственно возможным. В окрестности дефекта под действием колебаний  $\eta$ , кроме колебаний температуры, могут возбуждаться колебания упругих («акустических») деформаций, а также оптических деформаций, не связанных с мягкой модой. Поскольку при приближении к  $T_c$  линейные размеры области, в которой возбуждаются эти колебания, увеличиваются, соответствующий вклад дефектов в коэффициент затухания мягкой моды также увеличивается. Увеличение размеров области диссипации вблизи дефектов может приводить и к температурным аномалиям кинетических коэффициентов для величин, отличных от параметра порядка, например, для координат некоторых оптических колебаний в кристалле. В экспериментах по рассеянию света это наблюдалось в работе<sup>168</sup>. Теория такого рода аномалий рассматривалась в работе<sup>183a</sup> на примере аномалии коэффициента поглощения звука.

Наконец, вблизи  $T_c$  увеличивается, вообще говоря, и неоднородное уширение линий, обусловленное разбросом по образцу значений температуры фазового перехода  $T_c$  (что может быть связано с неоднородностью состава, концентрации дефектов, с внутренними напряжениями и пр.). Действительно, разброс частоты мягкой моды связан с разбросом  $\Delta T_c$

\*) В работе<sup>183a</sup> вклад дефектов в константу затухания мягкой моды вычислялся лишь для области низких частот. Поэтому полученную там температурную зависимость этой константы, строго говоря, еще нельзя сопоставлять с температурной зависимостью ширины боковых компонент мягкой моды. Этот недостаток исправлен в работе<sup>183b</sup>, где, кроме того, показано, что взаимодействие колебаний  $\eta$  с колебаниями температуры в окрестности дефекта может приводить к появлению в спектре флуктуаций  $\eta$  нелоренцевского центрального пика с малой шириной порядка  $\hbar\epsilon^2/C_\eta$ .

значений  $T_c$  в рассеивающем объеме соотношением

$$\Delta\Omega_0 = \frac{d\Omega_0}{dT_c} \Delta T_c = \left( \frac{A_0}{m} \right)^{1/2} \frac{\Delta T_c}{T_c} |\tau|^{-1/2},$$

откуда

$$\frac{\Delta\Omega_0}{\Omega_0} = \frac{\Delta T_c}{T_c} |\tau|^{-1}. \quad (5.23)$$

Отсюда видно, что при  $\tau \sim \Delta T_c/T_c$  неоднородное уширение компонент мягкой моды приводит к их слиянию даже без учета затухания колебаний  $\eta$ .

Уже из сказанного ясно (подробнее см. <sup>183,200</sup>), сколь многогранным может быть влияние дефектов на свойства кристаллов вблизи точек фазовых переходов.

## 7. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Рассеяние света уже в течение нескольких десятилетий играет выдающуюся роль при исследовании строения молекул, жидкостей и твердых тел. Правда, еще лет двадцать-тридцать назад казалось, что возможности метода в какой-то мере исчерпываются, в первую очередь в связи с несовершенством имевшихся источников света. Появление в начале шестидесятых годов лазеров совершенно изменило ситуацию и, в частности, позволило использовать и значительно более чувствительную приемную аппаратуру. Поэтому появилась возможность решать задачи, считавшиеся ранее непосильными (упомянем, например, исследование спектра рассеяния света в жидком гелии). Одновременно, хотя в значительной мере и по независимым причинам, все большее внимание стали уделять ряду веществ и целых классов веществ, остававшихся до этого мало или совсем не исследованными (некоторые сегнетоэлектрики, ферроэластики, магнетики и многие другие кристаллы, жидкие кристаллы, полимеры и др.). В результате, изучение рассеяния света в конденсированных средах является в настоящее время широким и процветающим направлением.

С другой стороны, в физике конденсированного состояния и особенно в физике твердого тела одно из центральных мест занимает изучение фазовых переходов и различных эффектов вблизи точек этих переходов. Вполне естественно поэтому, что и рассеяние света вблизи точек фазовых переходов привлекает к себе пристальное внимание. Вместе с тем, если обратиться к соответствующей литературе, то бросается в глаза преобладание частных результатов, обсуждение отдельных случаев на базе модельных представлений и т. п. Между тем, как хорошо известно, различные фазовые переходы имеют много общего, и в вопросе о рассеянии света вблизи точек фазовых переходов также возможен и плодотворен общий подход. В целом такой подход можно назвать феноменологическим (или полуфеноменологическим, когда речь идет, например, о спектре рассеянного света). Здесь нет нужды объяснять, что мы имеем в виду, поскольку настоящая статья целиком построена на основе именно указанного подхода. Подчеркнем, что он ни в какой мере не находится в противоречии с микротеорией и, по сути дела, облегчает ее применение в тех случаях, когда оно вообще возможно. Разумеется, вопрос о взаимосвязи между феноменологической и микроскопической теориями в наше время в принципе вполне ясен. На практике, однако, приходится сталкиваться с микроскопическими выводами результатов, несравненно проще, и, главное, в более общей форме следующих из феноменологической (макроскопической) теории. В качестве типичного примера можно привести проблему учета пространственной дисперсии в кристаллооптике <sup>34</sup>. Задача микротeorии состоит здесь в вычислении проницаемости  $\varepsilon_{ij}(\omega, k)$ , вопрос же о распространении волн в среде с данной проницаемостью полностью относится к обла-

сти макроскопической электродинамики. Между тем в большом числе работ из микротeorии, причем для частных моделей, находят сразу нормальные волны, могущие распространяться в данной среде. Этим и объясняется, например, почему давным-давно исследованные нормальные волны в среде в отдельных случаях (в резонансной области или в длинноволновом пределе) начали называть поляритонами. Точно так же при анализе целого ряда вопросов, связанных с рассеянием света вблизи точек фазовых переходов, целесообразно с самого начала опираться на феноменологическую теорию фазовых переходов (теорию Ландау или теорию подобия), прибегая к микротeorии либо в эвристических целях — для того, чтобы удачнее выбрать параметр порядка, либо же на следующем этапе — при более детальном изучении того или иного перехода, нормального колебания и т. п.

Сказанное, в общем, конечно, не ново, но фактически ситуация, сложившаяся в теории рассеяния света вблизи точек фазовых переходов, как нам представляется, оправдывает сделанные замечания.

В настоящей статье мы стремились, по возможности, наиболее простым образом осветить принципиальные моменты теории, но не смогли, естественно, коснуться всех представляющих интерес вопросов. В частности, мы не касались особенностей рассеяния света вблизи магнитных фазовых переходов и фазовых переходов в жидкостях и жидких кристаллах. Более того, и для структурных фазовых переходов, которые в основном только и рассматривались, изложение не претендует на полноту. Особенно это относится к анализу спектрального состава рассеянного света и рассеянию на дефектах (правда, оба эти круга вопросов подробнее освещены в нашем обзоре <sup>200</sup>). Далее, мы почти всюду ограничивались простейшим случаем однокомпонентного параметра порядка и пренебрегали оптической анизотропией среды. Поэтому не рассматривались также возможные при фазовых переходах аномалии поляризационных свойств рассеянного света. Из числа вопросов, не нашедших отражения в статье, особого упоминания заслуживают (речь везде идет об области вблизи точек фазовых переходов) эффекты рассеяния света на флуктуациях нелинейных диэлектрических проницаемостей (гиперкомбинационное рассеяние; см. <sup>192</sup>), рассеяние света вблизи и на поверхности <sup>193</sup>, рассеяние в неравновесной среде (в частности, в среде, находящейся под облучением <sup>194</sup>). В настоящей статье (в отличие от <sup>200</sup>) почти не освещено рассеяние света вблизи фазовых переходов первого рода и в области подобия (правда, для структурных фазовых переходов эта область на эксперименте еще совсем не изучена). В статье не учитывались квантовые эффекты, существенные при рассеянии света при достаточно низких температурах; фрагментарно и фактически лишь с целью иллюстрации обсуждались экспериментальные данные. Наконец, остается недостаточно ясной и нуждается в дальнейшем экспериментальном и теоретическом исследовании проблема неоднородного, сильно рассеивающего свет состояния (структуры), возникающего при некоторых фазовых переходах <sup>77, 83, 85, 195–197</sup>.

Теория рассеяния света вблизи точек фазовых переходов недостаточно разработана даже в отношении тех вопросов, для решения которых не видно каких-либо принципиальных трудностей. Вместе с тем можно указать ряд задач, требующих для своего решения применения каких-то новых подходов. К их числу можно отнести построение микроскопической динамики флуктуаций параметра порядка, не ограниченной рамками теории возмущений. Последнее необходимо, в частности, для более глубокого понимания природы релаксационной составляющей в спектре параметра порядка, присутствующей вблизи точки фазового перехода даже для систем типа смещения (см. раздел б) гл. 5 и <sup>200</sup>). Другой принципиаль-

ной задачей является, на наш взгляд, выяснение особенностей рассеяния света в системах с дефектами в той области температур, где среднее расстояние между дефектами меньше радиуса корреляции параметра порядка.

Что касается экспериментальных задач, хотелось бы в первую очередь подчеркнуть еще раз необходимость постановки комплексных экспериментов, включающих в себя измерения (на одних и тех же образцах с контролируемой реальной структурой), как интенсивности и поляризации рассеянного света, так и различных термодинамических и кинетических параметров вещества. Особого внимания, в связи с обсуждавшейся выше проблемой центрального пика, заслуживает при этом изучение рассеяния света в области малых частот (например, методом модуляционной спектроскопии или рассеяния света на поляритонах). К числу фундаментальных проблем относится, безусловно, обнаружение и исследование (в частности, методом рассеяния света) области подобия при структурных фазовых переходах.

В силу всего изложенного не вызывает сомнений, что исследования рассеяния света вблизи точек фазовых переходов будут продолжаться в разных направлениях и принесут важные результаты.

Физический институт им. П. Н. Лебедева

АН СССР

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света.— М.: Наука, 1965.
2. Гинзбург В. Л.— УФН, 1962, т. 77, с. 621.
3. Light Scattering Spectra of Solids/Ed. G. B. Wright.— N.Y.: Springer-Verlag, 1969.
4. а) Light Scattering in Solids/Ed. M. Balkanski.— Paris: Flammarion Sciences, 1971.  
б) Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting/Ed. T. Riste.— Leiden: Noordhoff, 1974.
5. а) Scott J. F.— Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 83.  
б) Hayes W., Loudon R. Scattering of Light by Crystals.— N.Y.: J. Wiley and Sons, 1978.
6. Light Scattering in Solids/Ed. M. Balkanski, R. C. C. Leite, S. P. S. Porto.— Paris: Flammarion Sciences, 1975.
7. а) Theory of Light Scattering in Condensed Matter/Ed. B. Bendow, J. L. Birman, V. M. Agranovich.— N.Y.: Plenum Press, 1976.  
б) The Theory of Light Scattering in Solids: Proc. of First Soviet American Symposium.— М.: Nauka, 1976.
8. Landsberg G. S., Mandelstam L. I.— Zs. Phys., 1929, Bd. 58, S. 250.
9. Landsberg G. S., Mandelstam L. I.— Naturwissenschaften, 1928, Bd. 28, S. 557; ЖРФХО, 1928, т. 65, с. 335.
10. Raman C. V., Krishnan K. S.— Nature, 1928, v. 121, p. 501.
11. Ney M. J.— Zs. Phys., 1931, Bd. 68, S. 554.
12. Nedungadi T. M. K.— Proc. Ind. Acad. Sci. Ser. A, 1940, v. 11, p. 86.
13. Narayanaswamy P. K.— Ibid., 1947, v. A26, p. 521.
14. Raman C. V., Nedungadi T. M.— Nature, 1940, v. 145, p. 147.
15. Гинзбург В. Л.— ДАН СССР, 1955, т. 105, с. 240.
16. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П.— J. Phys. Chem. Sol., 1958, v. 6, p. 51.  
Более подробное изложение: Исследования по экспериментальной и теоретической физике (Сборник памяти Г. С. Ландсберга).— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— с. 104.
17. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П.— ЖЭТФ, 1960, т. 39, с. 192.
18. Яковлев И. А., Михеева Л. М., Величкина Т. С.— ДАН СССР, 1956, т. 107, с. 675; Кристаллография, 1956, т. 1, с. 123.
19. Sharipo S. M., Cummins H. Z.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1578; см. также сб. 3.— Р. 705.
20. Levanyuk A. P., Osipov V. V., Sobyenin A. A.— См. сб. 7а.— Р. 517.
21. Fleury P. A.— См. сб. 7б.— Р. 13.

22. Ландау Л. Д.— ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 1232; Phys. Zs. Sowjet., 1937, Bd. 12, S. 123.
23. Гинзбург В. Л.— УФН, 1952, т. 46, с. 348.
24. Кривоглаз М. А., Рыбак С. А.— ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 139.
25. Леванюк А. П.— ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 810.
26. Гинзбург В. Л.— ЖЭТФ, 1949, т. 19, с. 36; УФН, 1949, т. 38, с. 490.
27. Cochran W.— Adv. Phys., 1960, v. 9, p. 387; 1961, v. 10, p. 401.
28. Anderson P. W.— В кн. Физика диэлектриков/Под ред. Г. Сканави — М.: Изд-во АН СССР, 1960.— с. 290.
29. Гинзбург В. Л.— ФТТ, 1960, т. 2, с. 2031.
30. Леванюк А. П., Собянин А. А.— ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 1024.
31. Леванюк А. П.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 2255.
32. Ginzburg V. L., Levanyuk A. P.— Phys. Lett., Ser. A, 1974, v. 47, p. 345; см. также сб. <sup>7a</sup>— P. 3.
33. Леванюк А. П.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1253.
34. Агранович В. М., Гинзбург В. Л.— Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1965: English transl.: Interscience Publ., 1966. Второе издание.— М.: Наука, 1979.
35. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1957.
36. Einstein A.— Ann. d. Phys., 1910, Bd. 33, S. 1275; перевод: Эйнштейн А. Собрание научных трудов.— М.: Наука, 1966.— Т. 3, с. 216.
37. Гинзбург В. Л. Теоретическая физика и астрофизика.— М.: Наука, 1975.
38. Мотулевич Г. П.— Тр. ФИАН СССР, 1950, т. 5, с. 11.
39. Андреев А. Ф.— Письма ЖЭТФ, 1974, т. 19, с. 713.
40. Львов В. М.— ФТТ, 1966, т. 10, с. 451.
41. Moriya T.— J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1042; перевод: УФН, 1969, т. 98, с. 71.
42. Леванюк А. П., Санников Д. Г.— УФН, 1974, т. 112, с. 561.
42. а) Гинзбург В. Л., Собянин А. А.— УФН, 1976, т. 120, с. 153  
b) Luban M. In: Phase Transitions and Critical Phenomena/Ed. C. Domb, M. S. Green.— London, New York, San-Francisco; Academic Press, 1976, v. 5a, p. 35.
43. Леонтович М. А. Статистическая физика.— М.—Л.: Гостехиздат, 1944.
44. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
45. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1975.
46. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления.— М.: Мир, 1973.
47. Wilson K. G., Kogut J.— Phys. Rept., 1974, v. 12C, N 2; перевод: Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и  $\epsilon$ -разложение.— М.: Мир, 1975.
48. Fisher M. E.— Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 597.
49. Паташинский А. З., Покровский В. Л.— УФН, 1977, т. 121, с. 55.
50. Леванюк А. П.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1965, т. 28, с. 879.
51. Вакс В. Г., Ларкин А. И., Пикин С. А.— ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 361.
52. Леванюк А. П., Собянин А. А.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 11, с. 540.
53. Villain J.— Sol. State Comm., 1970, v. 8, p. 295.
54. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.— М.: Наука, 1973.
55. Ларкин А. И., Пикин С. А.— ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 1664.
56. Wilson K. G., Fisher M. E.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 240.
57. Wallace D. J.— J. Phys. Ser. C, 1973, v. 6, p. 1390.
58. Люксютов И. Ф., Покровский В. Л.— Письма ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 22.
59. Бразовский С. А., Дзялошинский И. Е.— Письма ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 3609.
60. Natterman T., Trimper S.— J. Phys. Ser. A, 1975, v. 8, p. 11.
61. Imry Y.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 1304.
62. Garland C. W., Weiner B. B.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 1634.
63. Clark R., Benguigui L.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 1963.
64. Vausner R.— Zs. Phys., 1972, Bd. 254, S. 81.
65. Wegner F. J., Riedel R. K.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 248.
66. Кривоглаз М. А.— ФТТ, 1963, т. 5, с. 3437.
67. Леванюк А. П., Минаева К. А., Струков Б. А.— ФТТ, 1968, т. 10, с. 2443.
68. Леванюк А. П., Шедрина Н. В.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 3012.
69. Хмельницкий Д. Е.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 3188.

70. Terletskii J. P.— *Nuovo Chimento*, 1958, v. 7, p. 3018.
71. Яковлев И. А., Величкина Т. С.— *УФН*, 1957, т. 63, с. 411.
72. Fleury P. A.— *Comm. Sol. State Phys.*, 1972, v. 4, p. 149, 167.
73. а) Viney W. F., Palin C. J., Vaughan J. M.— In: *Low Temperature Physics LT13/Ed. K. D. Timmerhaus, W. J. O'Sullivan, E. F. Hammel.*— N.Y.: Plenum Press, 1974.— V. 1, p. 524;  
б) см. также: Greytak T. J.— *Ibid.*— P. 9, и другие статьи в этом сборнике.
74. Watts D. R., Webb W. W.— *Ibid.*— P. 581.
75. Собынин А. А.— *Письма ЖЭТФ*, 1980, т. 32.
76. Smolenskii G. A., Pisarev R. V., Markovin P. A., Krichenkov B. B. *Physica. Ser. B*, 1977, v. 86—88, p. 1205.
77. а) Dolino G., Bachheimer J. P.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1977, v. 41, p. 673.  
б) Шустин О. А., Черневич Т. Г., Иванов С. А., Яковлев И. А.— *Письма ЖЭТФ*, 1978, т. 27, с. 349.
78. Shapiro S. M.— *Thesis.*— 1969.
79. Höchli U. T.— *Sol. State Comm.*, 1970, v. 8, p. 1487.
80. Ahe J. D., Shirane G.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 1, p. 342.
81. Bachheimer J. P., Dolino G.— *Ibid.*, 1975, v. 11, p. 3195.
82. Баранский К. Н.— *Дипломная работа.*— М.: МГУ, 1953.
83. Шустин О. А.— *Письма ЖЭТФ*, 1966, т. 3, с. 491.
84. Lazay P. D., Lunasek J. H., Clark N. A., Benedek G. B.— *См. сб.<sup>3</sup>.*— P. 593.
85. Pique J. P., Dolino G., Wallade M.— *J. de Phys.*, 1977, t. 38, p. 1527.
86. Fritz I. J., Cummins H. Z.— *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 28, p. 96.
87. Hisano K., Ryan J. F.— *Sol. State Comm.*, 1972, v. 11, p. 1745.
88. а) Penna A. F., Chaves A., Porto S. P. S.— *Ibid.*, 1976, v. 19, p. 491.  
б) Горелик В. С., Иванова С. В., Кучерук И. П., Струков Б. А., Халезов А. А.— *ФТТ*, 1976, т. 18, с. 2297.
89. Стеханов А. И., Попова Е. А.— *ФТТ*, 1968, т. 10, с. 815.  
Каминов I. P., Damen T. C.— *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 10, p. 1105.  
См. также: Каминов I. P.— *Сб.<sup>3</sup>.*— P. 675.
90. Brody E. M., Cummins H. Z.— *Phys. Lett.*, 1968, v. 21, p. 1263; 1969, v. 23, p. 1039; *Phys. Rev.*, 1974, v. B9, p. 179. См также сб.<sup>3</sup>.— P. 683.
91. Lagakos N., Cummins H. Z.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1974, v. 10, p. 1063.
92. Реерсу P. S.— *Phys. Rev. Lett.*, 1973, v. 31, p. 380; *Sol. State Comm.*, 1975, v. 16, p. 439; *Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 12, p. 2725.
93. Fleury P. A., Lazay P. D., Van Uitert L. G.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 33, p. 492; см. также: Fleury P. A.— *В сб.<sup>6</sup>*, p. 406, и сб.<sup>7</sup>, p. 13.
94. Stephen M. J.— In: *Physics of Liquid and Solid Helium/Ed. K. H. Benneman, J. B. Ketterson*— N. Y.: Wiley, 1976.— Pt. I, ch. 4.  
Greytak T. J.— In: *Quantum Liquids: Lectures in International School on Low Temperature Physics/Erice, 1977*— Amsterdam: North-Holland, Publ. 1978.
95. Viney W. F., Hurd D. L.— *Adv. Phys.*, 1978, v. 27, p. 533.
96. Wada M., Uwe H., Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y., Sakudo T.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1977, v. 43, p. 544.
97. Санников Д. Г., Леванюк А. П.— *ФТТ*, 1978, т. 20, с. 1005.
98. Барта Ч., Каплянский А. А., Кулаков В. В., Малкин Б. З.— *Марков Ю. Ф.— ЖЭТФ*, 1976, т. 70, с. 1429.
99. Makita Y., Yagi T., Tatsuzaki I.— *Phys. Lett. Ser. A*, 1976, v. 55, p. 437.
100. Di Domenico M. Jr., Wemple S. H., Porto S. P. S.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 174, p. 522.  
Fleury P. A., Lazay P. D.— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 26, p. 1331.  
Lazay P. D., Fleury P. A.— *См. сб.<sup>4</sup>.*— P. 406.
101. Попков Ю. А., Еременко В. В., Фомин В. И.— *ФТТ*, 1971, т. 13, с. 2028; см. также сб.<sup>4</sup>, p. 372.  
Lockwood D. J., Torrie B. N.— *J. Phys. Ser. C*, 1974, v. 7, p. 2729; см. также сб.<sup>4</sup>, p. 147.
102. Hohenberg P. C., Halperin B. I.— *Rev. Mod. Phys.*, 1977, v. 49, p. 435.
103. Shapiro S. M., O'Shea D. C., Cummins H. Z.— *Phys. Rev. Lett.*, 1967, v. 19, p. 361.
104. Fleury P. A., Scott J. F., Worlock J. M.— *Ibid.*, 1968, v. 21, p. 16.
105. Steigmeier E. F., Auderset H.— *Sol. State Comm.*, 1973, v. 12, p. 565.
106. Laulicht I., Bagno J., Schlesinger G.— *J. Phys. and Chem. Sol.*; 1972, v. 33, p. 319.

106. Burns G., Scott B. A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 25, p. 167.  
Burns G.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1974, v. 10, p. 1951.
107. Fleury P. A.— *Sol. State Comm.*, 1970, v. 8, p. 611.
108. Shigenari T., Takagi Y., Wakabayashi Y.— *Ibid.*, 1976, v. 18, p. 1271.
109. Uwe H., Sakudo T.— *Phys. Rev.*, 1976, v. B13, p. 271.
110. Steigmeier E. F., Harbecke G., Wehner R. K.— См. сб.<sup>4</sup>.— P. 396.
111. а) Peercy P. S.— См сб.<sup>6</sup>.— P. 782.  
б) Сливка В. Ю., Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Черпур Д. В.— *ФТТ*, 1978, т. 20, с. 3530.
112. Riste T., Samuelson E. J., Otnes K.— In: *Structural Phase Transition and Soft Modes*/Ed. E. J. Samuelson, E. Andersen, J. Feder.— Oslo: Universitetsforlaget, 1971.  
Riste T., Samuelson E. J., Otnes K., Feder J.— *Sol. State Comm.*, 1975, v. 9, p. 1455.
113. Shapiro S. M., Axe J. D., Shirane G., Riste T.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1972, v. 6, p. 4332; см. также сб.<sup>4а</sup>, p. 23.
114. Kjems J. K., Shirane G., Müller K. A., Scheel H. J.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1973, v. 8, p. 1963.
115. Axe J. D., Shirane G.— *Ibid.*, 1974, v. 10, p. 1963.
116. Fleury P. A.— См. сб.<sup>6</sup>.— P. 747.
117. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А.— *ДАН СССР*, 1936, т. 3, с. 111; *ЖЭТФ*, 1937, т. 7, с. 438.
118. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Механика сплошных сред*.— М.: Гостехиздат, 1954.— с. 376.
119. Ландау Л. Д., Халатников И. М.— *ДАН СССР*, 1954, т. 96, с. 469.
120. Rytte E., Thomas H.— *Sol. State Comm.*, 1972, v. 11, p. 161.
121. Jona F., Shirane G. *Ferroelectric Crystals*.— London: Pergamon Press, 1962; перевод: Иона Ф., Ширане Д. *Сегнетоэлектрические кристаллы*.— М.: Мир, 1965.
122. Blinc R., Zeks B. *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*.— Amsterdam: North-Holland Publ., 1974. перевод: Блиш Р., Жекш Б. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*.— М.: Мир, 1975.
123. Courtens E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 1171.
124. а) Durvasula L. N., Gammon R. W.— *Ibid.*, 1977, v. 38, p. 1081.  
б) Sailer E., Unruh H. G.— *Sol. State Comm.*, 1975, v. 16, p. 615; *Ferroelectrics*, 1976, v. 12, p. 285.  
Unruh H. G., Krüger, Sailer E.— *Ferroelectrics*, 1978, v. 20, p. 3.
125. Courtens E. J.— *J. de Phys.— Letters*, 1976, t. 37, p. L21; Bishofberger T., Courtens E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 35, p. 1451.
126. Michel K. H., Naudt J., de Raedt B.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 18, p. 648.
127. Halperin B. I., Varma C. M.— *Ibid.*, 1976, v. 14, p. 4030.
128. Балагуров Б. Я., Вакс В. Г.— *ЖЭТФ*, 1969, т. 57, с. 1646.
129. Wehner R. K., Klein R.— *Physica*, 1972, v. 62, p. 161.
130. Landau L. D., Placzek G.— *Phys. Zs. Sowjet*, 1934, Bd. 5, S. 172.— См. также: Ландау Л. Д. *Собрание трудов*.— М.: Наука, 1969.— Т. 1, с. 104.
131. Schulhof M. P., Heller P., Nathans R., Linz A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 24, p. 1184.  
Birgeneau R. J., Skalyo J., Jr., Shirane G.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 3, p. 1736.
132. Lyons K. B., Fleury P. A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 37, p. 161.
133. Fleury P. A., Lyons K. B.— *Ibid.*, p. 1088.
134. Lyons K. B., Fleury P. A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 17, p. 2403.
135. Mermelstein M. D., Cummins H. Z.— *Ibid.*, 1977, v. 16, p. 2177.
136. Widom A., Tornberg N. E., Lowndes R. P.— *J. Phys. Ser. C*, 1978, v. 11, p. L433.
137. Горьков Л. П., Питаевский Л. П.— *ЖЭТФ*, 1957, т. 33, с. 634.
138. Palin C. J., Vinen W. F., Pike E. R., Vaughan J. M.— *J. Phys. Ser. C*, 1971, v. 4, p. L 225.
139. Санников Д. Г.— *ФТТ*, 1962, т. 4, с. 1619.
140. Barker A. S., Hopfield J. J.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1964, v. 135, p. 1732.
141. Zawadowski A., Ruvalds J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 24, p. 1111.
142. Барта Ч., Задохин Б. С., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф.— *Письма ЖЭТФ*, 1977, т. 26, с. 480.
143. Benoit J. P., Sao Xuan An, Luspain Y., Chapelle I. P., Lefebvre J.— *J. Phys. Ser. C*, 1978, v. 11, p. L721.
144. Ипатов А. И., Ключихин А. А.— В кн. *Спектроскопия комбинационного рассеяния света: Материалы II Всесоюзной конференции*.— М.: 1978, с. 126.

145. Courtens E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 37, p. 1584.
146. Fixman M.— *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 310.
147. Леванюк А. П.— *ЖЭТФ*, 1965, т. 69, с. 1304.
148. Kawasaki K.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 150, p. 291.
149. Kadanoff L. P., Swift J.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 166, p. 89.
150. Kawasaki K.— In: *Critical Phenomena: Proc. of the Intern. School of Physics Enrico Fermi. Course LI/Ed. M. S. Green.*— New York, London: Academic Press, 1971.— Ch.4; перевод: Квантовая теория поля и физика фазовых переходов.— М.: Мир, 1975.— Гл. 4.  
Hohenberg P. C.— *Ibid.*— Ch. 5.
151. Kawasaki K.— In: *Phase Transitions and Critical Phenomena/ Ed. C. Domb, M. S. Green.*— N. Y.: Academic Press, 1976.— V.5a.
152. Leibfried G., Ludwig W.— In: *Solid State Physics/Ed. F. Seitz, D. Turnbull*— New York; London: Academic Press, 1961.— V.12; перевод: Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах.— М.: ИЛ, 1963.
153. Reissland J. A. *The Physics of Phonons.*— London; New York: J. Wiley and Sons, 1973; перевод: Рейсланд Дж. Физика фононов.— М.: Мир, 1975.
154. Scott J. F.— *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 21, p. 907.
155. Ruvalds J., Zavadovski A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 2, p. 1172.
156. Cowley R. A.— *J. Phys. Soc. Japan Suppl.*, 1970, v. 28, p. 239.  
Cowley R. A., Goombs G. J.— *J. Phys. Ser. C*, 1973, v. 6, p. 143.
157. Гуревич В. Л., Эфрос А. Л.— *ЖЭТФ*, 1966, т. 51, с. 1693.
158. Sham L. J.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 156, p. 494.
159. Enz C. P.— *Rev. Mod. Phys.*, 1974, v. 46, p. 705.
160. Enz C. P.— *Sol. State Comm.*, 1974, v. 15, p. 459.
161. Tani K.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1969, v. 26, p. 93.
162. Леванюк А. П., Щедрина Н. В.— *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 1439.
163. Heiman D., Ushioda S.— *Phys. Rev.*, 1974, v. B9, p. 2122; 1978, v. B17, p. 3616.  
Laughman L., Davis L. W., Nakamura T.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1972, v. 6, p. 3322.  
Heiman D., Ushioda S., Remeika J. P.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 886.
164. Garland C. W.— In: *Physical Acoustics/Ed. P. Morse.*— N. Y.: Academic, 1970.— V. VII; перевод: Физическая акустика. Т. VII. — М.: Мир, 1974.
165. Rehwal W.— *Adv. Phys.*, 1973, v. 22, p. 721.
166. Хмельницкий Д. Е.— *ЖЭТФ*, 1970, т. 61, с. 2110.
167. Леванюк А. П., Щедрина Н. В.— *ФТТ*, 1972, т. 14, с. 1204.
168. Аронов А. Г., Мирлин Д. Н., Репина И. И., Чудновский Ф. А.— *ФТТ*, 1977, т. 19, с. 193.
169. Балагуров Б. Я., Вакс В. Г., Шкловский Б. И.— *ФТТ*, 1970, т. 12, с. 89.
170. Ishibashi Y., Takagi Y.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1972, v. 33, p. 1.
171. Aubry S., Pick R.— *Ferroelectrics*, 1974, v. 8, p. 471.
172. Schneider T., Stoll E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1973, v. 31, p. 1254; 1975, v. 35, p. 296; 1978, v. 41, p. 964; *Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 13, p. 1216; 1978, v. 17, p. 1302.
173. Koehler T. R., Bishop A. R., Krumhansl J. A., Schrieffer J. R.— *Sol. State Comm.*, 1975, v. 17, p. 1515.
174. Onodera Y.— *Progr. Theor. Phys.*, 1970, v. 44, p. 1477.
175. Aubry S.— *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 3217.
176. Krumhansl J., Schrieffer J. R.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 11, p. 3535.
177. Varma C. M.— *Ibid.*, 1976, v. 14, p. 244.
178. Binder K., Stauffer D., Müller-Krumbhaar H.— *Ibid.*, 1974, v. 10, p. 3853; 1975, v. 12, p. 5261.  
Binder K., Stauffer D.— *J. Stat. Phys.*, 1976, v. 15, p. 267.
179. Binder K.— *Sol. State Comm.*, 1977, v. 24, p. 401.
180. Axe J. D., Shirane G.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1973, v. 8, p. 1965.
181. Binder K., Rauch H., Wildpauer V.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1973, v. 34, p. 925.
182. Ginzburg V. L., Levanyuk A. P., Sobyenin A. A.— *Ferroelectrics*, 1978, v. 20, p. 97.
183. а) Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собянин А. А.— *ЖЭТФ*, 1979, т. 76, с. 345.  
б) Ginzburg V. L., Levanyuk A. P., Sobyenin A. A., Sigov A. S.— In: *Light Scattering in Solids.*— N. Y.: Plenum Press, 1979.— P. 331.

184. Schmidt H., Schwabl F.— Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 61, p. 476.
185. Höck K. H., Thomas H.— Zs. Phys., 1977, Bd. 27, S. 267.
186. а) Courtenis E.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 33, p. 561.  
 б) Maradudin A. A.— Sol. State Phys., 1966, v. 18, p. 273; v. 19, p. 1; перевод: Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов.— М.: Мир, 1968.
187. Lockwood D. J., Arthur J. W., Taylor W., Hosea J. T.— Sol. State Comm., 1976, v. 20, p. 703.
188. Yagi T., Tanaka H., Tatsuzaki I.— J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 41, p. 717; Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 609.  
 Tanaka H., Yagi T., Tatsuzaki I.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 2009.
189. Hastings J. B., Shapiro S. M., Frazer B. C.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 237.
190. а) Steigmeier E. F., Auderset H., Harbecke G.— Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 1077; см. также в сб.<sup>4а</sup>, p. 153.  
 б) Fousek J. Частное сообщение.
191. Kittel C. Elementary Statistical Physics.— N. Y.: Wiley, 1958; перевод: Киттель Ч. Элементарная статистическая физика.— М.: ИЛ, 1960.
192. Balagurov B. Ya., Vaks V. G.— Sol. State Comm., 1978, v. 25, p. 571.
193. Агранович В. М.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 602.  
 Agranovich V. M., Leskova T. A.— Sol. State Comm., 1977, v. 21, p. 1065.
194. Chanussot G., Fridkin V. M., Godefroy G., Jannot B.— Ferroelectrics. 1978, v. 21, p. 615.
195. Heiman D., Ushioda S.— Bull. Am. Phys. Soc., 1977, v. 22, p. 324.
196. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов.— М.: Наука, 1974.
197. Ройтбурд А. Л.— УФН, 1974, т. 113, с. 69.
198. Yacoby Y., Cowley R. A., Hosea T. J., Lockwood D. J., Taylor W.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 5065.
199. Hosea T. J., Lockwood D. J., Taylor W.— Ibid., 1979, v. 12, p. 387.
200. Ginzburg V. L., Levanyuk A. P., Sobyenin A. A.— Phys. Rept., 1980, v. 57, p. 153.