

548.0:53

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ТИПА ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК В КРИСТАЛЛАХ**В. Г. Вакс, В. И. Зиненко, В. Е. Шнейдер**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	629
2. Методы микроскопического описания структурных фазовых переходов типа порядок — беспорядок (СФППБ)	632
а) Гамильтонианы, используемые для описания систем с СФППБ (632). б) Методы расчета термодинамических свойств (634). в) Точно решаемые модели (640).	
3. Фазовые переходы в кристаллах с двухминимумными водородными связями	646
4. Ориентационные фазовые переходы в ионно-ковалентных кристаллах . . .	654
а) Ориентационные ФП в потенциалах с двумя эквивалентными минимумами (655). б) ФППБ в асимметричных двухминимумных потенциалах (659). в) Полиориентационные ФППБ (665).	
5. Заключительные замечания	668
Цитированная литература	669

1. ВВЕДЕНИЕ

Структурные фазовые переходы (СФП) привлекают очень большое внимание в физике твердого тела. Исследованиям СФП посвящена огромная литература, в том числе много обзоров, например, ¹⁻¹¹. Однако при изложении теории основное внимание в этих обзорах уделяется, как правило, феноменологическому описанию, в духе либо классической теории Ландау и ее вариантов ^{1-4, 10, 11}, либо современной флуктуационной теории; см., например, ⁶. Вопросы микроскопической теории СФП излагаются в обзорах очень кратко ⁶ или весьма специально, применительно к конкретным системам ⁷⁻⁹. В особенности это относится к СФП типа порядок — беспорядок (ПБ), поскольку теории СФП типа смещения, основанные на представлениях о критической «мягкой моде» в фононном спектре и малой ангармоничности, разработаны и описаны в литературе более детально ^{8, 6}. В то же время сколько-нибудь широкие обзоры микроскопических теорий СФППБ, по-видимому, отсутствуют, и информацию об этом можно найти только в оригинальных работах. Возможно, что эта разбросанность и труднодоступность информации и является одной из причин того, что некоторые исследователи считают состояние микроскопических теорий СФП «неудовлетворительным» ⁶.

В то же время экспериментальные и теоретические исследования микроскопической природы СФППБ в самых различных кристаллах — сегнето- и антисегнетоэлектриках, молекулярных кристаллах, металлических сплавах и других системах — ведутся в последние десятилетия очень широко. Эти исследования привели к накоплению большого фактического материала о свойствах и особенностях СФППБ различных типов и указывают на наличие целого ряда общих черт и теоретических проблем, харак-

терных для данных ФП. Попытка обобщения и сопоставления этого материала, обсуждение особенностей упорядочений и термодинамики в зависимости от микроскопической природы взаимодействий, а также проблем и методов теоретического описания СФППБ и является целью настоящего обзора.

Мы будем обсуждать только «собственно» структурные ФППБ, связанные с упорядочением атомов или атомных групп в кристаллических потенциалах с несколькими минимумами типа изображенных на рис. 1.

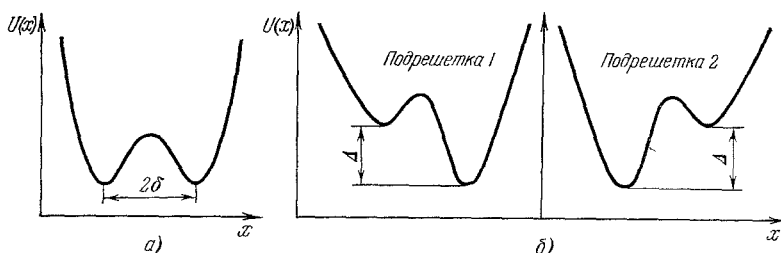


Рис. 1. Вид симметричных (а) и асимметричных (б) двухминимумных потенциалов $U(x)$ для упорядочивающихся групп в кристаллах с СФППБ.

СФП, связанные с упорядочением в спиновой или электронной подсистемах, — магнитоструктурные, ян-теллеровские и т. п. — рассматриваться не будут. Таким образом, будут обсуждаться ФППБ следующих основных типов:

А. ФП в кристаллах с двухминимумными водородными связями (Н-связями), связанные с упорядочением ионов Н на связях.

Б. Ориентационные ФП (ОФП), связанные с упорядочением атомных групп в ионно-ковалентных кристаллах.

В. ОФП в молекулярных кристаллах.

Г. ФППБ в упорядочивающихся сплавах и системах внедрения.

Теоретическое описание всех этих ФП имеет ряд общих черт и проблем, которые обсуждаются в этой и следующей главах. Однако при рассмотрении конкретных ФП в гл. 3 и 4 по соображениям объема обзора мы ограничимся только ФП типов А и Б, т. е. ФП в немолекулярных и неметаллических кристаллах. ОФП в молекулярных кристаллах имеют ряд особенностей, связанных прежде всего с «почти свободным» ориентационным движением в неупорядоченной фазе, и описание свойств и проблем этих ФП требует отдельного обзора. Обсуждение ФППБ в конкретных металлических сплавах в рамках этого краткого обзора также вряд ли целесообразно, поскольку этому посвящена большая специальная литература, см., например, ^{7, 156} и цитированную там литературу.

Мы будем рассматривать в основном статические, т. е. структурные и термодинамические аспекты СФППБ. Особенности в динамике для большинства СФППБ проявляются только в критическом замедлении релаксационных явлений вблизи ФП и обычно неплохо описываются феноменологическими моделями типа дебаевской ^{6, 8}. Однако микроскопические теории этих особенностей пока мало развиты (за исключением некоторых молекулярных кристаллов, где связанные с ФП особенности в динамике обсуждаются в терминах роста влияния ангармоничности вблизи ФП). Мы почти не будем касаться также критических флуктуационных явлений (рассматривавшихся во многих теоретических работах, но, как правило, слабо выраженных в реальных СФППБ, см. ⁶ и ниже), вопросы же общей теории ФП, точно решаемых моделей и т. п. будут затрагиваться только в связи с приложениями к конкретным системам.

Прежде чем перейти к детальному обсуждению, сделаем замечания о некоторых общих характерных особенностях СФППБ сравнительно, например, с магнитными. Эти особенности связаны с основным с тем, что смещения атомов при СФППБ обычно не малы. Поэтому для этих ФП часто важны большие силы короткодействующего отталкивания и/или немалые дальнодействующие силы, электростатические или деформационные (т. е. связанные с деформацией решетки), с константами взаимодействия, значительно превосходящими значения температур перехода T_c . Это резко отличает данные взаимодействия от короткодействующих обменных взаимодействий в магнетиках с обменными интегралами $J \sim T_c$. Эти отличия по-разному проявляются для ФП различных перечисленных выше типов А — Г:

1. При СФППБ в кристаллах с Н-связями (ФП типа А) обычно имеются очень сильные корреляции в расположении протонов на прилегающих связях, соответствующие запретам на так называемые заряженные конфигурации («правилу льда» Полинга^{12, 13}), что приводит к резким особенностям в термодинамике этих ФП, см. гл. 3.

2. При упорядочениях в сплавах внедрения (ФП типа Г) также проявляются резкие короткодействующие корреляции типа «блокирования» позиций, прилегающих к каждому из внедренных атомов (запрета на нахождение здесь других атомов внедрения) и, кроме того, эффекты сильного дальнодействия, связанные с очень большими значениями деформационных взаимодействий в плотных кристаллах⁷.

3. Большая анизотропия электростатических взаимодействий высокой мультипольности (квадрупольных, октупольных и т. д.) и связанное с этим наличие конкурирующих взаимодействий разных знаков в сочетании с «дальнодействием», немалыми взаимодействиями ближайших соседей, приводит к распространенности при ориентационных ФП типов Б и В сложных упорядочений с существенным увеличением периодов решетки, а иногда и к появлению несоразмерных фаз.

4. В высокосимметричных (например, кубических) решетках обычно имеется большое число (12, 8, 6 и т. д.) эквивалентных минимумов кристаллического потенциала для разных ориентаций или позиций внедрения при ФП типов Б, В или Г. Как показано в гл. 4, это часто приводит к наличию ряда последовательных, «ступенчатых» ФП с различными упорядочениями при понижении температуры.

5. В сложных кристаллах наличие упомянутых выше дальнодействий часто приводит к асимметрии минимумов кристаллического потенциала, типа изображенного на рис. 1, б. Термодинамика ФП и фазовые диаграммы в этих случаях также бывают весьма своеобразны, см. гл. 3 и 4.

Как обсуждается ниже, названные причины приводят также к тому, что значительное большинство СФППБ является ФП первого рода со значениями скачка параметра порядка, достаточно близкими к насыщению. Вследствие этого, а также важности электростатического или упругого дальнодействий, упомянутых сильных короткодействующих корреляций и других эффектов, критические флуктуационные явления, заметно проявляющиеся при ФП в магнетиках, в СФППБ обычно мало существенны⁶.

Все эти и другие особенности приводят к отличиям и в методах теоретического описания многих СФППБ сравнительно с магнитными. Попытка систематизации полученных здесь результатов также является одной из целей настоящего обзора.

В этом кратком обзоре мы не сможем подробно обсуждать вопросы истории исследований СФППБ. Поэтому в библиографии будут указываться в основном только те работы, которые кажутся наиболее современными и полезными для знакомства с рассматриваемыми вопросами. При

указании экспериментальных данных об обсуждаемых ФП также будут цитироваться в основном только последние работы; ссылки на предшествующую литературу можно найти в этих работах.

2. МЕТОДЫ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ТИПА ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК (СФППБ)

В теоретическом описании конкретных СФП можно выделить следующие основные стадии:

- а) формулировка адекватной микроскопической модели;
- б) расчет статистических свойств и термодинамики ФП в этой модели;
- в) расчеты или оценки констант взаимодействия и других параметров модели.

Для ФП различных перечисленных выше типов А — Г взаимодействия, ответственные за переход, и степень их изученности сильно различаются. Формулировка адекватной модели также требует конкретных данных о структуре кристалла и ее изменениях при ФП. Но, несмотря на различия физических механизмов и структур, общий вид математических моделей и гамильтонианов, используемых для описания различных СФППБ, часто оказывается сходным. Различия проявляются главным образом в физической природе и относительных значениях констант взаимодействий. Ниже мы обсудим вид этих моделей и гамильтонианов, а также методы расчета термодинамических свойств в данных моделях.

а) Г а м и л ь т о н и а н ы, и с п о л ь з у е м ы е д л я о п и с а н и я с и с т е м с С Ф П П Б

Простейшие модели СФППБ соответствуют случаю, когда амплитуды колебаний атомов (или ориентирующихся атомных групп, что ниже для краткости не оговаривается) вблизи каждого из минимумов кристаллического потенциала $\bar{U}(\mathbf{x})$ малы. Тогда в первом приближении колебаниями можно пренебречь и задавать положение атома вблизи i -го минимума $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} + \delta_i$ в ячейке с центром $\mathbf{r}$ с помощью оператора проектирования $c_i(\mathbf{r})$, равного 1, если атом находится в данном минимуме, и нулю в остальных случаях. Если минимумов для каждого из упорядочивающихся атомов только два (как на рис. 1, 2), то вместо операторов c_i обычно вводят оператор псевдоспина $\sigma_i^z = \pm 1$ по соотношениям $c_{1,2} = (1 \pm \sigma_i^z)/2$. Тогда конфигурационную, т. е. зависящую от c_i или σ_i^z , часть гамильтониана можно записать в виде (см., например, ^{7, 8})

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'; ij} V_{ij}(\mathbf{R}) c_i(\mathbf{r}) c_j(\mathbf{r}') - \sum_{\mathbf{r}i} \Delta_i c_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

или

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'; ij} V_{ij}(\mathbf{R}) \sigma_i^z(\mathbf{r}) \sigma_j^z(\mathbf{r}') - \sum_{\mathbf{r}i} \Delta_i \sigma_i^z(\mathbf{r}); \quad (2)$$

здесь $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, взаимодействие атомов предполагается парным, а величины Δ_i характеризуют асимметрию потенциальных минимумов (которая может быть вызвана и внешним электрическим полем). В отсутствии асимметрии $\Delta_i = 0$. Индексы i и j в формуле (2) учитывают возможность наличия нескольких упорядочивающихся подрешеток (как на рис. 1, б, соответствующем модели ФП в сегнетовой соли ^{4, 8}, обсуждаемой в п. б) гл. 4).

Учет смещений и остальных атомов решетки, индуцируемых переходами упорядочивающегося атома $\Delta \mathbf{r}_{ij} = \delta_i - \delta_j$ между минимумами

потенциала U , а также колебаний этого атома $\mathbf{x}$ вблизи каждого из минимумов, в линейном по δ_i и $\mathbf{u}$ или $\mathbf{x}$ (т. е. гармоническом) приближении приводит к добавлению в (1) и (2) так называемых членов «псевдоспин-фононной связи», билинейных по $\mathbf{u}$ или $\mathbf{x}$ и $c(\mathbf{r})$ или $\sigma^z(\mathbf{r})$. При расчете термодинамических свойств эти члены приводят только к перенормировке констант $V_{ij} \rightarrow \tilde{V}_{ij}$ в (1), (2), так что кроме «прямого» взаимодействия упорядочивающихся атомов, $\tilde{V}_{ij}$ описывают также косвенное или «деформационное» взаимодействие через обмен фононами^{4, 7, 8}.

При учете ангармонических эффектов, т. е. членов высших порядков по δ , $\mathbf{u}$ или $\mathbf{x}$ (а также прямых многочастичных сил) в эффективные гамильтонианы (1), (2) добавляются члены с произведениями трех и четырех операторов $c_i(\mathbf{r})$ или $\sigma^z(\mathbf{r})$, см. ¹⁴. Пока эти члены редко учитывались в конкретных расчетах. Но их учет может быть важным, например, при попытках количественного описания близкого действия внедренных атомов в сплавах внедрения, поскольку ангармонизм смещений $\mathbf{u}$ здесь может быть заметным, и при использовании модели парных взаимодействий это может приводить к эффективной «концентрационной зависимости» констант $\tilde{V}_{ij}$.

В некоторых кристаллах с Н-связями, например, в сегнетоэлектриках типа дигидрофосфата калия (KDP), KH_2PO_4 , квантовая проницаемость барьера на рис. 1, по-видимому, достаточно велика, чтобы нужно было учитывать туннелирование протона между минимумами $U(\mathbf{x})$ ^{4, 15}. Но при описании ФП здесь достаточно учесть только два низших квантовых состояния протона на связи, симметричное $\psi_s(\mathbf{x})$ и антисимметричное $\psi_a(\mathbf{x})$, так как энергии высших состояний, по оценкам^{16, 17}, более чем на порядок превосходят температуры T_c . Если для описания состояний протона на i -й связи воспользоваться представлением функций $\psi_{\pm}^i = (\psi_a^i \pm \psi_s^i) 2^{-1/2}$ и учесть, что смещения протонов $\mathbf{x}$ от центра связи $\mathbf{r}$ малы сравнительно с расстоянием $\mathbf{R}$ между центрами разных связей, то гамильтониан вместо (2) примет вид^{14, 8}

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'ij} V_{ij}(\mathbf{R}) \sigma_i^z(\mathbf{r}) \sigma_j^z(\mathbf{r}') - \sum_i [\Delta_i \sigma_i^z(\mathbf{r}) - \hbar \Omega_i \sigma_i^x(\mathbf{r})]; \quad (3a)$$

здесь

$$V_{ij}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 x_{sa}^{\alpha} x_{sa}^{\beta} \frac{\partial w_{ij}(\mathbf{R})}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}}, \quad (3b)$$

$w_{ij}(\mathbf{R})$ — потенциал взаимодействия протонов связей $(\mathbf{r}, i)$ и $(\mathbf{r}', j)$, $\Omega_i = (\varepsilon_a^i - \varepsilon_s^i)/2\hbar$ имеет смысл частоты туннелирования, а σ^z, σ^x — матрицы Паули. Гамильтониан (3) применялся также к описанию некоторых ориентационных ФП, в частности, в сегнетовой соли⁴, где упорядочиваются, по-видимому, О — Н группы².

Использованное при выводе (1), (2) приближение малой ангармоничности, эквивалентное предположению о малой вероятности перескоков между минимумами потенциала $U(\mathbf{x})$, справедливо для сплавов внедрения и замещения (где разные значения $c_i(\mathbf{r})$ или $\sigma^z(\mathbf{r})$ соответствуют нахождению в узле $\mathbf{r}$ атомов разного сорта^{7, 18}), большинства изученных ФП в кристаллах с водородными связями, а также ОФП в ионно-ковалентных кристаллах. Но в ряде молекулярных и ионно-молекулярных кристаллов ориентационные взаимодействия невелики сравнительно с T_c . Поэтому амплитуды ориентационных колебаний (либраций) и их ангармоничность не малы, так что использованные в (1), (2) разложения H вблизи миниму-

мов $U(\mathbf{x})$ могут сходиться весьма медленно. Для описания таких ФП используются «непрерывные» ориентационные гамильтонианы вида¹⁹⁻²¹

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{r}} \hat{T}(\omega_{\mathbf{r}}) + \mathcal{U}, \quad \mathcal{U} = - \sum_{\mathbf{r}} U(\omega_{\mathbf{r}}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} V_{\mathbf{R}}(\omega_{\mathbf{r}}, \omega_{\mathbf{r}'}). \quad (4)$$

Здесь центры тяжести молекул считаются фиксированными в узлах решетки $\mathbf{r}$, $\omega_{\mathbf{r}}$ — совокупность углов, описывающих ориентацию молекулы (например, эйлеровых), $\hat{T}(\omega)$ — оператор кинетической энергии вращающейся жесткой молекулы (ротатора), и потенциальная энергия $\mathcal{U}$ складывается из суммы потенциалов кристаллического поля U и взаимодействий $V_{\mathbf{R}}$. В реальных расчетах $U(\omega)$ и $V_{\mathbf{R}}(\omega, \omega')$ обычно разлагают в ряды по базисным функциям $u_{lv}(\omega)$, соответствующим симметрии молекул (сферическим гармоникам $Y_{lm}(\omega)$ для линейных молекул¹⁹, так называемым функциям тетраэдрического ротатора для тетраэдрических молекул типа CH_4 ²⁰ и т. п.):

$$\mathcal{U} = - \sum_{\mathbf{r}lv} \Delta_{lv} u_{lv}(\omega_{\mathbf{r}}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'ll''} f_{ll''} \sum_{vv'} C_{vv''}^{\mathbf{R}}(l, l') u_{lv}(\omega_{\mathbf{r}}) u_{l'v'}(\omega_{\mathbf{r}'}), \quad (5)$$

и в суммах ограничиваются одним или несколькими низшими значениями моментов l и l' , в соответствии с симметрией кристаллической структуры и взаимодействий, см., например,²¹.

Связь либраций со смещениями центров тяжести молекул $\mathbf{u}$ при расчетах таких ФП до сих пор, как правило, не учитывалась. Если квантовые эффекты при описании ФП не существенны (что справедливо для большинства ориентационных ФП), то в линейном по $\mathbf{u}$ приближении учет этой связи приводит, как и выше в (1), (2), только к перенормировке констант $V_{\mathbf{R}}$ в (4), см., например,²²⁻²⁴.

б) Методы расчета термодинамических свойств

Гамильтонианы H (1) — (5) по виду аналогичны тем, которые используются для описания ФП в магнетиках. Поэтому для расчетов с этими H используются в основном те же приближенные методы, что для магнетиков, обсуждавшиеся, например, в обзорах²⁵⁻²⁷. Но отмечавшиеся особенности упорядочений и корреляций при СФППБ часто приводят к необходимости определенных модификаций и в методах расчета. Обсудим приближенные методы, используемые при расчетах термодинамики СФППБ.

1) П р и б л и ж е н и е с р е д н е г о п о л я. Простейшим и наиболее распространенным методом описания ФП в самых различных системах является приближение среднего (или молекулярного) поля (ПСП) (см., например,^{8, 18, 26}). В этом методе взаимодействие каждой частицы (спина) с остальными описывается с помощью среднего поля, определяемого из условия самосогласования. Известно, что при этом не учитываются никакие корреляции в расположении (ориентациях) частиц, как связанные с критическими далекодействующими флуктуациями вблизи точек ФП (которые, как отмечалось, обычно не слишком ярко выражены в реальных СФППБ), так и с эффектами близкогодействия, например, с упомянутыми выше запретами на заряженные конфигурации в системах с Н-связями или с блокированием в сплавах внедрения. Если короткодействующие корреляции не слишком сильны, как, например, в простых «ферромагнитных» (ФМ) моделях (1), (2) с $V_{ij} > 0$, $\Delta_i = \text{const}$, то ПСП дает неплохое

качественное описание ФП. Так, при взаимодействии ближайших соседей точность вычисления T_c и других характеристик ФП составляет 15—20%, а с ростом дальнего действия эта точность повышается⁸. В то же время взаимодействия $V_{ij}(\mathbf{R})$ в ПСП описываются только небольшим числом констант. Так, если все атомы в (2) эквивалентны, так что индексы i, j можно опустить, а $\Delta_i = E p_e$, где E — внешнее поле, p_e — эффективный дипольный момент, то выражения ПСП для параметра сегнетоэлектрического упорядочения $\sigma = \langle \sigma^z \rangle$ и свободной энергии на атом F содержат только среднее взаимодействие V :

$$F = \frac{1}{2} V \sigma^2 - T \ln 2 \operatorname{ch} \alpha, \quad \sigma = \operatorname{th} \alpha, \quad \alpha = \beta (V \sigma + E p_e), \quad (6a)$$

$$V = \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}); \quad (6b)$$

где *) $\beta = 1/T$. Поэтому ПСП удобно применять к системам с малоизученными взаимодействиями, проверяя при этом качественные представления о природе ФП. Этим методом исследовались, в частности, особенности ФП при упорядочениях в асимметричных^{28, 8} и многоминимумных потенциалах, обсуждаемые в гл. 4. Использование этого простого приближения является также необходимым первым этапом при рассмотрении сложных упорядочений, характерных для СФППБ. Оно позволило, например, правильно предсказать структуры упорядоченных фаз твердого водорода¹⁹, метана²⁰, ряда сплавов⁷ и т. д. Заметим, наконец, что для описания сверхструктурных СФППБ в сплавах и многих других системах эффективным оказался развитый А. Г. Хачатуряном вариант ПСП, названный методом концентрационных волн⁷. Метод основан на разложении вероятности заполнения каждой из подрешеток $n_i(\mathbf{r}) = \langle c_i(\mathbf{r}) \rangle$ с $c_i(\mathbf{r})$ из (1) в ряд Фурье по векторам $\mathbf{k}_s$, соответствующим звездам образующихся сверхструктур, с детальным учетом симметрии решетки. Применение этого метода к описанию ФП в системах с многоминимумными потенциалами (полиориентационных) обсуждается в гл. 4.

2) Методы учета корреляций. Приближение кластеров. Методы приближенного учета корреляций при СФППБ можно разбить на следующие основные группы.

а) Формальные разложения термодинамических потенциалов по степеням корреляционных взаимодействий — метод Кирквуда и его варианты (см., например, § 19 в⁷), разложения по обратному радиусу взаимодействия²⁹ и т. п.

б) Методы расщепления уравнений для корреляционных (гриновских) функций^{27, 30, 31}.

в) Различные варианты кластерных приближений — квазихимическое, «постоянной связи», методы вариации кластеров — Бете, Кикучи и т. п.^{26, 32, 33}.

Методы а) формально являются наиболее последовательными. Но для реалистических взаимодействий вычисления в них весьма громоздки и, кроме того, вблизи T_c сходимость используемых разложений ухудшается. Для описания реальных СФППБ эти приближения использовались мало. Так, известные нам применения метода Кирквуда относятся только к моделям сплавов со взаимодействием ближайших соседей¹⁸ и к ФП в твердом водороде³⁴.

*) Всюду в обзоре температура T приводится в энергетических единицах, т. е. постоянная Больцмана k_B опускается; соответственно, энтропия $S = -\partial F / \partial T$ у нас безразмерна и, например, для одной молекулы получается из размерной энтропии S_d делением на газовую постоянную R : $S = S_d / R$.

Методы б) применялись для общего качественного обсуждения особенностей динамики при СФП^{35, 8}, а также для описания «мягкой моды» в кристаллах типа KDP, рассматриваемой как связанное колебание тяжелых атомов (К, Р, О) и протонов, туннелирующих между двумя минимумами потенциала^{36, 37}. Однако в термодинамике метод расщепления³⁶ соответствует ПСП, которое, как обсуждается ниже, неприменимо для сколько-нибудь количественного описания KDP. Более детальные применения этих методов относятся к молекулярным кристаллам, где с их помощью исследуется связь особенностей в динамике и термодинамике при ОФП, см., например,^{30, 31}.

Общей идеей кластерных приближений в) является рассмотрение некоторой группы частиц — кластера таким образом, что взаимодействия частиц внутри кластера описываются точно, т. е. так, как в исходном гамильтониане, а их взаимодействия с окружением — приближенно, с помощью некоторого эффективного поля, определяемого из условий самосогласования или минимума свободной энергии. Для магнетиков приближения кластеров (ПК) использовались мало, так как при их применении к квантовым системам (содержащим в гамильтониане некоммутирующие операторы) возникают трудности, например, фиктивные результаты об «анти-кюри точках» — исчезновении упорядочения при некоторых $T < T_c$ ^{33, 38}. Но в СФППБ квантовые эффекты обычно малы, зато часто важны упоминавшиеся короткодействующие корреляции, связанные с конкурирующими взаимодействиями или запретами на некоторые конфигурации соседних частиц. Приближение СП в этих случаях становится полностью неприменимым, а ПК, напротив — наиболее адекватным. ПК успешно использовалось для исследования ряда ФП в кристаллах с водородными связями^{33, 15, 39-41} ориентационных ФП с конкурирующими взаимодействиями^{42, 43}, ФППБ в сплавах^{44, 18}, системах внедрения⁴⁵, и мы обсудим это приближение подробнее. Отметим при этом, что хотя для простейших моделей результаты различных вариантов ПК совпадают, методы вычислений в них сильно различаются^{25, 26} и являются иногда более сложными, чем необходимо. Мы обсудим вариант ПК, описанный в⁸, который кажется наиболее удобным для применений и обобщений и использовался в^{15, 38-42}; в отсутствие оговорок термин ПК ниже будет относиться именно к этой форме приближения.

Проиллюстрируем метод сначала на примере сегнетоэлектрического ФП в простой решетке Изинга (2) со взаимодействием ближайших соседей $V_{ij} = J > 0$ и $\Delta_i = E p_e$ (подробнее см.⁸). Если выделить группу (кластер) из s прилегающих спинов, то их матрицу плотности ρ_s можно записать в виде

$$\rho_s(\sigma_1^z, \sigma_2^z, \dots, \sigma_s^z) = \frac{\exp(-\beta H_s)}{\text{Sp} \exp(-\beta H_s)}; \quad (7)$$

здесь H_s — эффективный гамильтониан кластера, складывающийся из взаимодействия спинов кластера друг с другом H_{in} , с окружающими спинами H_{ex} и с внешним полем H_E . В ПК предполагается, что взаимодействия H_{in} остаются теми же, что в исходном гамильтониане (2) (т. е. не учитывается их перенормировка косвенным взаимодействием через наружные спины), а действие окружения на спины кластера описывается эффективным полем φ_{ex} . Если все спины кластера эквивалентны (как, например, в парном, 4-спиновом квадратном или 8-спиновом кубическом кластере в простой кубической решетке Изинга), то H_s в ПК имеет вид

$$H_s = H_{\text{in}} + H_{\text{ex}} + H_E = - \sum_{i>j=1}^s J \sigma_i^z \sigma_j^z - \sum_{i=1}^s \sigma_i^z (\varphi_{\text{ex}} + E p_e). \quad (8)$$

Одночастичную матрицу плотности ρ_1 для каждого из спинов можно записать в виде

$$\rho_1(\sigma^z) = \frac{\exp(-\beta H_1)}{\text{Sp} \exp(-\beta H_1)}, \quad H_1 = -\sigma^z(\varphi + E p_e), \quad (9)$$

где поле φ , как и φ_{ex} в (8), описывает влияние на спин его окружения. Для установления связи полей φ и φ_{ex} воспользуемся наглядным представлением о том, что вклады в эти поля от каждой из связей складываются аддитивно. Тогда, если каждый из спинов кластера из общего числа n связей имеет m связей внутри кластера, то $\varphi_{\text{ex}} = (1 - m/n) \varphi$. Уравнение для нахождения φ можно получить из условия согласования: $\rho_1 = \text{Sp}_{2,3,\dots,s} \rho_s$, или

$$\langle \sigma^z \rangle = \text{Sp} \sigma^z \rho_1(\sigma^z) = \text{Sp} \sigma_1^z \rho_s(\sigma_1^z, \sigma_2^z, \dots, \sigma_s^z). \quad (10)$$

Средняя энергия на один спин $\mathcal{E}$ получается усреднением исходного выражения (2) с использованием (7) — (9) и связи φ_{ex} и φ :

$$\mathcal{E} = \frac{n}{ms} \langle H_s \rangle - \left(\frac{n}{m} - 1 \right) \langle H_1 \rangle, \quad (11)$$

где $\langle H_k \rangle = \text{Sp} H_k \rho_k$. Наконец, свободная энергия F связана с $\mathcal{E}$ соотношением $\mathcal{E} = -\partial(\beta F)/\partial\beta$. Решением этого уравнения является функция

$$\beta F = -\frac{n}{ms} \ln Z_s + \left(\frac{n}{m} - 1 \right) \ln Z_1, \quad (12)$$

где $Z_k = \text{Sp} \exp(-\beta H_k)$. Действительно, частная производная (12) по β дает (11), а производная по φ обращается в нуль вследствие (10). Видно, таким образом, что условие согласования (10) эквивалентно условию минимальности свободной энергии по φ : $\partial F/\partial\varphi = 0$. Постоянная интегрирования в (12) выбрана так, чтобы при $T \rightarrow \infty$ энтропия $S = -\partial F/\partial T$ стремилась к «свободному» значению $\ln 2$. Явные выражения для Z_s и Z_1 в (12) легко найти прямым суммированием по всем спиновым состояниям⁸.

Для рассмотренных простых решеток Изинга со взаимодействием ближайших соседей результаты простейших кластерных приближений — парного кластера, приближения Бете^{25,26} и квазихимического^{25,18} — совпадают и отличаются от точных (например, для T_c или $S_c = S(T_c)$) на 10—15%. С ростом размера кластера s точность ПК повышается довольно медленно⁸. Кроме того, выбор кластера должен естественно соответствовать геометрии задачи⁸. Так, при описании упорядочений типа Cu_3Au в ГЦК решетке выбор парного кластера ($s = 2$) приводит даже к неверному результату об отсутствии ФП, в то время как использование тетраэдрического кластера ($s = 4$) уже заметно уточняет результаты ПСП^{44,18}.

Более сложные варианты ПК (приближения Кикучи и др.²⁶), соответствующие последовательному учету кластеров различных размеров и связей между ними, дают результаты для T_c с точностью 3—7%, но весьма громоздки²⁶, и для описания реальных СФП, по-видимому, не применялись. Критические индексы⁶ вблизи T_c во всех вариантах ПК остаются теми же, что в СП. Таким образом, для простых моделей Изинга ПК дает только некоторое количественное уточнение результатов ПСП. Положение изменяется при наличии в системе сильных короткодействующих корреляций, что иллюстрируется ниже на примере KDP.

3) Применение приближения кластеров к описанию ФП в KDP. Структура кристалла KDP описана, например, в^{1-5,8}. Тетраэдрические группы PO_4 связаны трехмерной сеткой Н-связей, почти перпендикулярных тетрагональной оси c , и схема смещений

ионов при ФП показана на рис. 2. Пренебрежем для простоты эффектами смещений тяжелых ионов К, Р, О и туннелированием протона между двумя минимумами потенциала на Н-связи (обсуждаемыми в гл. 3) и будем учитывать сначала взаимодействия протонов только на ближайших связях.

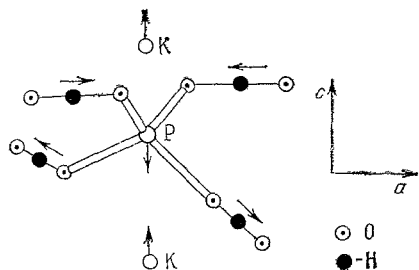


Рис. 2 Схематическое изображение смещений ионов Н, К и Р при ФП в кристалле KN_2PO_4 (КДР)

Если сопоставить, как в гл. 2, а) двум положениям равновесия протона на связи оператор σ^z так, чтобы значения $\sigma^z = \pm 1$ соответствовали основному состоянию, показанному на рис. 2, то задача об ФП снова сводится к модели вида (2). Но между ориентациями четырех спинов, прилегающих к каждой группе PO_4 , здесь имеются сильные корреляции. Действительно, из 16 возможных конфигураций этих спинов, изображенных на рис. 3, а, 6 отвечают нейтральным, 8 — однозарядным и 2 — двухзарядным, т. е. нахождению около группы PO_4 соответственно двух, трех или одного и четырех или нуля протонов. Из 6 нейтральных конфигураций две (указанная на рис. 2 и отличающаяся от нее сменой направлений стрелок) имеют минимальную энергию, остальные 4 (вырожденные вследствие симметрии кристалла) — энергию возбуждения ε . Как показано ниже,

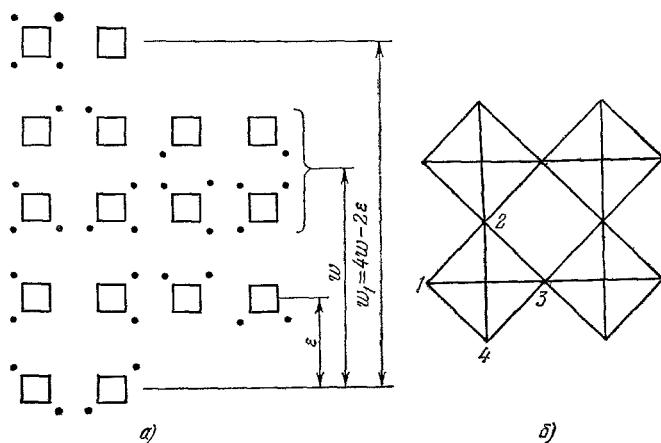


Рис. 3 а) Схема различных конфигураций протонов вблизи групп PO_4 в КДР и их энергий, б) проекция системы линий, изображающих взаимодействия ближайших протонов в КДР, на плоскость, перпендикулярную оси c .

температура ФП $T_c \sim \varepsilon$. Энергии же заряженных конфигураций w намного превосходят ε (в 8—10 раз¹⁵), так что вблизи T_c заполнение этих конфигураций $\sim \exp(-\beta w)$ весьма мало.

Сопоставим, как обычно, спинам σ_i^z модели (2) узлы вспомогательной решетки, а взаимодействиям V_{ij} — связывающие их линии. Тогда проекция системы этих связей на плоскость, перпендикулярную оси c , имеет вид, указанный на рис. 3, б. Нумеруя спины так, как на этом рисунке, и выражая константы V_{ij} через введенные выше параметры ε и w , с учетом симметрии решетки найдем^{8,32}

$$V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = \frac{1}{2}w - \frac{1}{4}\varepsilon, \quad V_{13} = V_{24} = \frac{1}{2}\varepsilon - \frac{1}{2}w. \quad (13)$$

Видно, что подавление заряженных конфигураций, т. е. неравенство $w \gg \varepsilon \sim T_c$, на языке модели (2) соответствует наличию сильных конкурирующих взаимодействий разных знаков. В частности, строгий запрет на заряженные конфигурации (т. е. правило льда¹², соответствующее модели KDP Слетера¹³ и обсуждаемое в гл. 3) означает $w \rightarrow \infty$. Очевидно, что ПСП совершенно непригодно для описания этой ситуации. Так, при $w \rightarrow \infty$ «среднее взаимодействие» V в (6б) и пропорциональное ему в ПСП значение T_c , согласно (13), стремятся к бесконечности, вместо правильного $T_c \sim \varepsilon$. Неправильно описывается в ПСП при больших w/ε также и характер температурных зависимостей вблизи T_c , см.⁸ и ниже.

В соответствии со сказанным выше о ПК, выберем в качестве кластера совокупность 4 спинов, прилегающих к группе PO_4 . Рассуждая, как при выводе (7) — (12), для свободной энергии F на одну молекулу KDP (т. е. на два «спина» в (2)) получим^{8,32,33}

$$\beta F = -\ln Z_4 + 2 \ln Z_1 \quad (14)$$

где

$$Z_4 = 2e^{\beta w} (\text{ch } 2\beta\psi + K + 4L \text{ch } \beta\psi), \quad Z_1 = 2 \text{ch } \beta u, \quad (15)$$

$$\psi = \varphi + 2E\mu, \quad u = \varphi + E\mu, \quad K = 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta w}, \quad L = e^{-\beta w},$$

и $w_2 = 4w - 2\varepsilon$ — энергия возбуждения двухзарядных конфигураций. Эффективное поле φ определяется из условия $\partial F/\partial \varphi = 0$. В отсутствие внешнего поля $E = 0$ это уравнение решается аналитически, и выражение для параметра порядка $\sigma = \langle \sigma^z \rangle$ при $T < T_c$ имеет вид^{32,8}:

$$\sigma = \frac{\sqrt{(1-K-2L)(1-K+2L)}}{1-K}, \quad (16)$$

а точка ФП T_c определяется из уравнения

$$K(T_c) + 2L(T_c) = 1. \quad (17)$$

Взаимодействия ближайших соседей в ПК можно учесть методом СП (что является, видимо, достаточно точным ввиду относительной слабости этих взаимодействий и большого числа участвующих в них частиц^{8,29}). Выделим эти взаимодействия в исходном гамильтониане (2) и, записав обычным образом^{8,29} $\sigma^z(\mathbf{r}) = \sigma + \Delta\sigma^z(\mathbf{r})$, где σ — среднее значение спина, пренебрежем в этих членах взаимодействием флуктуаций $\Delta\sigma^z$. Тогда F вместо (14) примет вид^{8, 46}

$$F = -T \ln Z_4 + 2T \ln Z_1 + \gamma\sigma^2, \quad (18)$$

где Z_4 и Z_1 отличаются от (15) только заменой $E\mu$ на $E\mu + \gamma\sigma$, а γ дается (6б) с суммированием по $\mathbf{R}$, соответствующим только ближайшим соседям. Значения φ и σ находятся из условий согласования или минимальности F по φ и σ .

Термодинамические следствия соотношений (14) — (18) (так же как и влияние неучтенных эффектов) обсуждаются в гл. 3. Здесь мы отметим только, что согласно (17), при $w \rightarrow \infty$ $T_c \rightarrow \varepsilon/\ln 2$. Кроме того, из (16) видно, что с ростом w , т. е. уменьшением L , параметр порядка σ ниже T_c растет все круче, и в пределе $w \rightarrow \infty$, т. е. в модели Слетера, σ в точке T_c скачком меняется от нуля до насыщения $\sigma_s = 1$. Как обсуждается ниже, эти (и другие) результаты ПК для модели Слетера оказываются точными и иллюстрируют возможность резких отличий от случая простых моделей Изинга и «неуниверсальности» термодинамического поведения при ФП в системах с конкурирующими взаимодействиями, так же как адекватность ПК и неприменимость ПСП для рассмотрения таких ФП.

в) Точно решаемые модели

Для реалистических моделей СФППБ точное вычисление статистических свойств с гамильтонианами (1) — (5), как правило, невозможно, и используются приближенные методы, описанные выше. Для оценки точности этих методов большой интерес имеют точно решаемые модели, в особенности те из них, которые отражают существенные черты реальных систем. Эти модели дают также полезную качественную информацию о связи особенностей структур и взаимодействий с характером ФП, прежде всего, для обсуждавшихся выше случаев конкурирующих взаимодействий, иллюстрируя своеобразие и разнообразие упорядочений и термодинамического поведения в этих случаях. Наконец, некоторые из точно решаемых моделей достаточно близки к реальным (квазидвумерным) системам, и их изучение помогает понять особенности ФП в таких кристаллах. Ниже точно решаемые модели СФППБ будут рассматриваться только в связи с указанными выше вопросами. Как правило, эти модели являются двумерными и относятся к одному из двух основных типов: решетки Изинга и вершинные модели с правилом льда.

1) Модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями. Известно, что любая двумерная модель Изинга, не содержащая пересекающихся связей, является решаемой⁴⁷, и к настоящему времени описано большое число таких моделей, см., например,⁴⁸⁻⁵¹

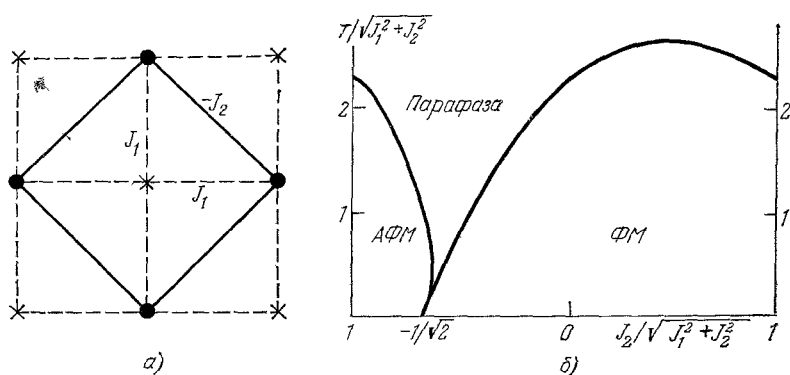


Рис. 4. а) Схема взаимодействий («связей») в модели⁴⁸; б) фазовая диаграмма $T(J_1, J_2)$ в модели⁴⁸.

и цитированную там литературу. В отсутствие специальных соотношений между константами (например, когда все взаимодействия являются ферромагнитными, ФМ) термодинамика ФП не отличается качественно от случая простой квадратной решетки Изинга⁴⁷ и удовлетворительно описывается любым из приближенных методов п. б) гл. 2. Не ясно, однако, соответствуют ли эти простые модели каким-либо реальным СФППБ, поскольку в изученных до сих пор кристаллах характер взаимодействий и упорядочений оказывается, как правило, много более сложным¹⁻¹³. Но системы с конкурирующими, почти компенсирующимися взаимодействиями разных знаков (называемые иногда системами с frustration⁵¹) являются, как отмечалось, более характерными для СФППБ. Поэтому здесь мы отметим некоторые из результатов⁴⁸⁻⁵⁰, полученные для моделей этого типа.

При исследовании решетки Изинга со схемой связей, указанной на рис. 4, а, было найдено⁴⁸, что фазовая диаграмма зависимости T_c от констант взаимодействия J_1, J_2 , имеет необычный вид, указанный

на рис. 4, б. В области значений *) — $|J_1| < J_2 < -0,9068 |J_1|$ система испытывает три ФП при понижении T , проходя последовательно верхнюю и нижнюю точку Нееля и точку Кюри. Это иллюстрирует термодинамическую лабильность и возможность существования промежуточных фаз (наблюдаемых для ряда СФППБ) в системах с конкурирующими взаимодействиями.¹

Своеобразной оказывается также термодинамика треугольной антиферромагнитной (АФМ) решетки Изинга (рис. 5) с почти компенсирующимися взаимодействиями, т. е. когда $\delta = J_1 - J_2 \ll J_1 \equiv J$. При этом и $T_c \sim \delta \ll J$, и с точностью до экспоненциально малых членов $\sim \exp(-\beta J)$ характер ФП оказывается таким же, как в упоминавшейся двумерной модели Слетера: в точке ФП параметр порядка $\sigma(T_c) = \sigma_s$ скачком достигает насыщения $\sigma_s = 1$, а теплоемкость $C(T)$ выше T_c растет как $(T - T_c)^{-1/2}$ вместо обычных изинговских зависимостей $\sigma \sim (T_c - T)^{1/8}$, $C(T) \sim \ln |T - T_c|$. Это еще раз иллюстрирует возможность неуниверсальных особенностей в термодинамике и больших значений $\sigma_c \sim \sigma_s$ (наблюдаемых во многих СФППБ) для систем с конкурирующими взаимодействиями. Своеобразные особенности возникают также и в корреляциях частиц вблизи T_c в таких системах. При некоторых T в них возникают точки «беспорядка» — неаналитичности корреляционных функций вдоль определенных направлений кристалла, хотя в термодинамике особенности при этих T отсутствуют^{49,50}. Для приближенного описания всех этих систем ПСП оказывается неприменимым, а ПК дает неплохое описание термодинамики с точностью порядка 10—20%⁵⁰.

Отметим, наконец, еще одну модель с конкурирующими взаимодействиями — аксиальную модель Изинга со взаимодействием ближайших соседей⁵² (ANNNI), которая, хотя и не является точно решаемой, но тщательно исследовалась в последние годы в связи с обсуждением ФП в модулированные соразмерные или несоизмерные фазы (наблюдаемые и в СФППБ; см. гл. 4). Модель была предложена для антиферромагнетиков и является трехмерной решеткой Изинга с ФМ взаимодействием ближайших соседей в плоскости, перпендикулярной оси c , ФМ взаимодействием J_1 вдоль оси c с первым соседом и АФМ взаимодействием $(-kJ_1)$ со вторым. Было найдено, что в некоторой области значений k фазовая диаграмма $T_c(k)$ становится весьма сложной и описывает ФП в модулированные фазы. При этом волновые векторы k_0 образующихся сверхструктур могут меняться с понижением T вследствие конечного (или даже бесконечного) числа ФП⁵². Некоторые из этих свойств ANNNI качественно иллюстрировались на примере ее точно решаемых двумерных аналогов⁵³. Хотя простая модель ANNNI вряд ли соответствует какому-либо из кристаллов с СФППБ, она может иллюстрировать возможности усложнения вида фазовых диаграмм и образования модулированных фаз с $k_0 = k_0(T)$ при наличии конкурирующих взаимодействий.

2) Ш е с т и в е р ш и н н ы е м о д е л и. Вершинные модели были предложены в связи с описанием кристаллов с двухминимумными Н-связями. Эти связи изображаются стрелками, указывающими положение Н

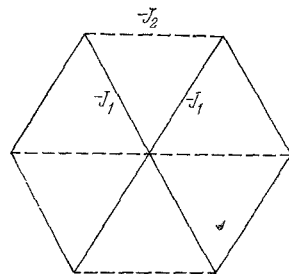


Рис. 5. Схема связей в асимметричной треугольной модели Изинга, рассмотренной в⁴⁹.

*) Верхняя граница этого неравенства для J_2 в⁴⁸ была указана неточно.

на связи, и для кристаллов с тетраэдрической координацией (таких, как лед, KDP и т. п.) к каждому узлу (вершине) подходят 4 стрелки. Если ограничиться учетом только нейтральных конфигураций (т. е. правилом льда¹²), то имеется только 6 допустимых конфигураций, указанных на рис. 6. Как пояснялось на примере KDP, эти конфигурации могут иметь разные энергии e_i в зависимости от взаимодействий в решетке и внешних полей, и e_i принято записывать в виде⁹

$$e_{1,2} = \varepsilon_2 \mp (h + v), \quad e_{3,4} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \mp (h - v), \quad e_{5,6} = \varepsilon_1. \quad (19)$$

Здесь учтено, что выбор начала отсчета e_i произволен, а величины h и v называют горизонтальным и вертикальным полем. В пренебрежении взаимодействием ближайших связей энергия решетки равна сумме

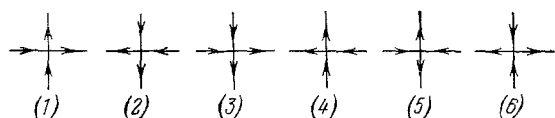


Рис. 6. Допустимые конфигурации в 6-вершинной модели с правилом льда.

энергий всех вершин $\mathcal{E}$, и расчет статической суммы сводится к суммированию $\exp(-\beta\mathcal{E})$ по всем возможным конфигурациям. Для двумерных 6-вершинных моделей эта задача была решена точно^{54,9} при любых $\varepsilon_1, \varepsilon_2$,

h и v , и ФП в этих системах оказались весьма своеобразными; отметим их особенности.

ФП в двумерных 6-вершинных моделях бывают двух типов: сегнетоэлектрические (СЭ), при которых стрелки во всех вершинах упорядоченной фазы направлены одинаково, и антисегнетоэлектрические (АСЭ), при которых в упорядоченной фазе два типа вершин чередуются в шахматном порядке. В отсутствие полей $h = v = 0$ СЭФП происходят при $\bar{\varepsilon} = \max(0, \varepsilon_1) - \varepsilon_2 > 0$, АСЭФП — при $\bar{\varepsilon} < 0$. Простейшей СЭ модели, называемой моделью KDP, соответствуют значения $\varepsilon_2 = 0, \varepsilon_1 > 0$, и основные конфигурации (1) и (2) (с СЭ осью, направленной под углом 45° к осям рис. 6); для простейшей АСЭ модели, называемой F -моделью, $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 > 0$, и основные конфигурации (5) и (6) в упорядоченной фазе чередуются. Если $\bar{\varepsilon} = 0$ (например, если $\varepsilon_2 = 0, \varepsilon_1 < 0$, что соответствует модели кристалла ADP, обсуждаемого в гл. 3), то в отсутствие полей ФП не происходит, и система остается неупорядоченной вплоть до $T = 0$.

Характер СЭФП во всех рассматриваемых моделях оказывается таким же, как в модели KDP, а АСЭ — таким же, как в F -модели, но между собой эти два типа ФП резко различаются. Модель KDP очевидно отражает некоторые черты кристаллов типа KDP, но для F -модели реальные аналоги неизвестны. Поэтому в качестве моделей реальных СФПБ 6-вершинные СЭ модели имеют, видимо, больший интерес, чем АСЭ.

При СЭФП в рассматриваемых моделях в отсутствие внешних полей $h = v = 0$ поляризация σ скачком меняется от нуля до насыщения, и ниже T_c система остается «замороженной»; ФП является переходом I рода. Но теплоемкость $C(T)$ при $T \rightarrow T_c + 0$ растет как $(T - T_c)^{-1/2}$, а восприимчивость в нулевом поле $\chi(T)$ — по закону Кюри — Вейса $C/(T - T_c)$, хотя обычно наличие сингулярностей в $C(T)$ и $\chi(T)$ при $T \rightarrow T_c$ характерно только для ФП II рода. При наложении полей h, v СЭФП в насыщенное состояние не исчезает, но становится переходом II рода с точкой перехода $T_c(h, v)$, определяемой соотношением (для $h + v > 0, h, v > -\varepsilon_1/2$)

$$(e^{2\beta h} - e^{-\beta\varepsilon_1})(e^{2\beta v} - e^{-\beta\varepsilon_1}) = e^{2\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (20)$$

Теплоемкость выше $T_c(h, v)$ по-прежнему растет как $(T - T_c)^{-1/2}$, а при ФП по полю, например, при $v \rightarrow v_c$, где $v_c(h, T)$ определяется из (20), восприимчивость $\chi(v, T) = \partial\sigma/\partial v \sim (v_c - v)^{-1/2}$.

АСЭФП в нулевом поле оказывается, напротив, переходом бесконечного рода *): все производные по T от энергии и теплоемкости непрерывны, а параметр порядка при $T \rightarrow T_c \rightarrow 0$ падает как $\exp[-a(T_c - T)^{-1/4}]$. Но, несмотря на столь «мягкий» характер ФП, АСЭ упорядоченная структура ниже T_c является весьма «жесткой»: при наложении внешних полей, например $v \neq 0$, поляризация $\sigma(v)$ остается равной нулю при всех v вплоть до некоторого критического $v_c(T)$. При этом $v = v_c$ АСЭ упорядочение исчезает, а $\sigma(v)$ начинает расти как $(v - v_c)^{1/2}$. Таким образом, в полях $h, v \neq 0$ АСЭФП происходит по-прежнему в неполяризованное состояние $\sigma = 0$, но становится переходом II рода. При этом теплоемкость выше T_c растет как $(T - T_c)^{-1/2}$, а ниже T_c остается регулярной. При достаточно больших полях все рассматриваемые модели (кроме F -модели с $h = 0$ или $v = 0$) испытывают описанный выше СЭФП II рода в насыщенное поляризованное состояние.

Для трехмерных 6-вершинных моделей точных решений не получено, но известно несколько результатов для модели KDP Слетера¹³. Показано⁵⁶, что положение и характер СЭФП в этой трехмерной модели остаются теми же, что в двумерной, т. е. при $T_c = \varepsilon_1/\ln 2$ поляризация σ скачком меняется до насыщения $\sigma_s = 1$.

Сравним теперь точные и приближенные результаты для 6-вершинных моделей. Как уже отмечалось, ПСП здесь неприменимо, но ПК дает хорошее качественное, а в ряде случаев и количественное описание. Можно показать, что для СЭФП ПК точно описывает характер ФП в насыщенное состояние — I рода в отсутствие полей и II рода при $h, v \neq 0$, фазовую диаграмму $T_c(h, v)$ — уравнение (20), и закон Кюри — Вейса для $\chi(T)$ при $v \rightarrow 0$ с точным значением константы Кюри — Вейса. Правда, для теплоемкости $C(T)$ и восприимчивости $\chi(v, T)$ вблизи ФП в ПК получаются конечные значения вместо особенностей $(T - T_c)^{-1/2}$, $(v_c - v)^{-1/2}$, но вне непосредственной окрестности T_c расхождения невелики. При описании АСЭФП точность ПК оказывается ниже, чем для СЭФП, но также достаточно высока. Кривые $T = T_c(h, v)$ в ПК и в точном решении здесь совпадают только в крайних точках $h = v = 0$ и $T_c \rightarrow 0$, однако, близки и при промежуточных T . Вместо ФП бесконечного рода при $h = v = 0$ и II рода при $h, v \neq 0$ АСЭФП в ПК при всех h, v оказывается I рода с насыщением параметра АСЭ порядка при $T = T_c$ (т. е. аналогичен СЭФП в отсутствие полей.) Но основное свойство «запертости» АСЭ фазы, т. е. отсутствие в ней поляризации $\sigma(h, v)$ в полях, меньших критических, h_c, v_c , в ПК сохраняется. Неплохо описывает ПК также и влияние «ступенчатого» (staggered), т. е. индуцирующего АСЭ упорядочение, поля вида $s(-1)^{n_1+n_2}$, где n_1 — номер строки, а n_2 — столбца для данной связи, вертикальной или горизонтальной. В этом случае точное решение⁵⁷ известно только для F -модели при $T = 2\varepsilon_2/\ln 2 = 2T_c(h = 0, v = 0)$, но любых h и v . Сравнение с⁵⁷ показывает, что зависимость $\sigma(h, v, s)$ в ПК довольно близка к точной, причем положение СЭФП по полю описывается точно, а АСЭФП — с хорошей точностью.

3) М о д е л и SCD и CFT. Весьма необычным оказывается ФП в модели⁵⁸ кристалла хлорида-дигидрата олова (SCD) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем модель, по-видимому, правильно отражает характер ФП в данном

*) Используется терминология Эренфеста, согласно которой точкой ФП n -го рода называется точка, в которой разрывны n -е производные термодинамических потенциалов F , Φ или Ω .

кристалле⁵⁹. Структура SCD описана в^{58,59}; молекулы воды образуют двумерную сетку O—H—O связей, элемент которой показан на рис. 7. К каждому иону O_{II} подходит также межслойная связь O—H . . . Cl, лежащая вне плоскости рисунка, так что H — ион этой связи всегда находится вблизи O_{II}.

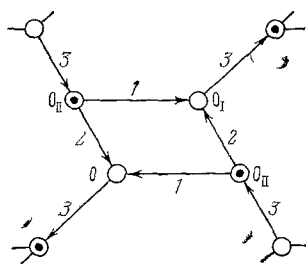


Рис. 7 Схема O—H . . . O связей и низкотемпературного упорядочения в квазидвумерном кристалле SnCl₂·2H₂O (SCD)

Точное решение этой задачи⁵⁸ показывает, что при температуре T_c , определяемой уравнением

$$e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} = e^{-2\beta\epsilon_3}, \quad (21)$$

теплоемкость $C(T)$ имеет особенность вида $\ln |T - T_c|$, т. е. происходит ФП II рода. При этом из (21) видно, что ФП существует только если $\epsilon_3 < \min(\epsilon_1, \epsilon_2)$. Но весьма своеобразной особенностью этого ФП II рода является то, что для него не удается обычным образом определить параметр порядка η , как величину, отличную от нуля только в одной из фаз, $T < T_c$ или $T > T_c$. Конечно, из общего термодинамического определения ФП по Эренфесту (см. примечание на с. 643) вообще говоря, не следует, что симметрия при ФП должна меняться, и при изоструктурных ФП I рода (например, жидкость — пар или СЭФП I рода в электрическом поле) она не меняется. Но для ФП II рода (к тому же в простой неупорядоченной системе) это крайне необычно, и данная модель дает, по-видимому, уникальный пример изоструктурного ФП II рода.

Как обсуждается в⁵⁹, микроскопической величиной, наиболее тесно связанной с ФП в SCD, является, видимо, параметр асимметрии η для протона на связи 3:

$$\eta = \rho_3(O_{II}) - \rho_3(O_I), \quad (22)$$

где $\rho_3(O_i)$ — вероятность нахождения H³ вблизи иона O_i. При больших T $\eta < 0$, поскольку вследствие правила льда ион O_{II} в среднем отталкивает от себя ионы H, а O_I — притягивает. При $T = T_c$ $\eta(T) = 0$ (как в модели⁵⁸, так и в реальном SCD⁵⁹), а при $T \rightarrow 0$ $\eta \rightarrow 1$, поскольку для рассматриваемых $\epsilon_3 < \min(\epsilon_1, \epsilon_2)$ основным является состояние, указанное на рис. 7. В⁵⁹ было предложено рассматривать η как некоторый параметр порядка для SCD, который, однако, отличен от нуля по обе стороны от T_c и вблизи T_c является нечетной функцией от $(T - T_c)$. Но тот факт, что прохождение η через нуль сопровождается особенностью в термодинамике, является весьма неочевидным следствием статистики рассматриваемой системы.

Еще одна точно решаемая модель⁶⁰ была предложена в связи с СЭФПБ в кристалле формиата-тетрагидрата меди (CFT) Cu(HCOO)₂·4H₂O. Как и в SCD, двумерная сетка O—H . . . O связей в этом кристалле содержит ионы кислорода двух типов, O_I и O_{II}, к каждому из кото-

рых подходят три Н-связи, а вблизи O_{II} , кроме того, всегда находится ион Н, принадлежащий межплоскостной связи.

Упорядочение протонов при ФП в СФТ внутри каждой плоскости является СЭ, а между соседними плоскостями — АСЭ; в ⁶⁰ эта слабая межплоскостная связь не учитывается и рассматривается чисто двумерная модель. Учет правила льда и взаимодействия только ближайших связей (прилежающих к одной вершине) приводит к точно решаемой модели («невзаимодействующих димеров» ⁶⁰), которая, однако, не дает ФП: при понижении T система эффективно распадается на совокупность некоррелированных одномерных цепочек. Для получения ФП нужно учесть взаимодействие неближайших связей, и в ⁶⁰ рассмотрено два варианта точно решаемых моделей с таким взаимодействием. Оба варианта не соответствуют, вообще говоря, симметрии исходной решетки СФТ, но достаточны, видимо, для качественного учета указанных эффектов. ФП в обеих моделях оказывается таким же, как в двумерной модели КДР, что качественно соответствует характеру ФП, наблюдаемого в реальном СФТ, см. гл. 3.

Применение ПК в моделях SCD и СФТ, как и в случае 6-вершинных моделей, дает хорошее описание основных свойств, но не деталей критического поведения. Так, в модели SCD ПК качественно верно описывает изменение «параметра порядка» (22) от значения $\eta_\infty \equiv \eta(T \rightarrow \infty) = -1$ (в точном решении ⁵⁶ $\eta_\infty = -0,88$); до обращения η в ноль при $T = T_c$, определяемом уравнением (21). Правда, ФП при этом T (логарифмическая особенность в теплоемкости) в ПК не возникает, а при дальнейшем понижении T значение $\eta = 1$ достигается не при $T = 0$, как в точном решении, но при конечном $T \sim T_c/2$, при котором в ПК происходит ФП II рода в «насыщенное» состояние, аналогичный СЭФП в поле для модели КДР. Однако фактически точная и приближенная зависимости $\eta(T)$ оказываются довольно близкими. В моделях СФТ ФП изоморфны СЭФП в модели КДР и потому описываются ПК столь же точно, как для КДР.

Таким образом, рассмотрение точно решаемых вершинных моделей иллюстрирует своеобразие и разнообразие ФП в системах с правилом льда, их существенные отличия от ФП в магнитных системах, а также неприемлимость ПСП и неплохую точность ПК при их описании.

4) Другие точно решаемые модели и точные результаты. Бакстером ⁶¹ была решена двумерная симметричная 8-вершинная модель, соответствующая $h = v = 0$ и добавлению к конфигурациям (1) — (6) на рис. 6 двух «двухзарядных» конфигураций, в которых все четыре стрелки входят или выходят из вершины. Эта модель эквивалентна двум простым решеткам Изинга, связанным 4-спиновым взаимодействием ⁶². Критические индексы оказались зависящими от констант взаимодействия, что необычно для теории ФП, но связано со специальной структурой модели ⁶². Получены решения для некоторых других вариантов вершинных моделей (см., например, ⁶³), и нескольких систем с чисто многоспиновым взаимодействием: 3-спиновым взаимодействием в двумерной треугольной решетке ⁶⁴ и с 4-спиновым взаимодействием в некоторых трехмерных решетках ⁶⁵. Пока неясно, однако, какое отношение имеют все названные модели к реальным СФППБ.

В связи с описанием систем типа (1) с числом состояний (ориентаций) в узле $q > 2$ в литературе обсуждается модель Поттса, которой посвящен, в частности, недавний обзор ⁶⁶. Рассматривается в основном «стандартная» модель, учитывающая взаимодействие ближайших соседей только в одном и том же состоянии: $V_{ij}(\mathbf{R}) = \delta_{ij}V(\mathbf{R})$ (что вряд ли применимо к реальным СФППБ в сплавах, многоминимумных потенциалах и т. п.). Для

двумерной модели Поттса показано, что при $q \leq 4$ ФП непрерывен, а при $q > 4$ является ФП I рода. Найдены значения T_c для ряда решеток, но точных решений не получено. Пока для модели Поттса исследовалось главным образом критическое поведение вблизи ФП с попытками приложения результатов к некоторым поверхностным и слоистым системам⁶⁶.

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ С ДВУХМИНИМУМНЫМИ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Обсуждение конкретных СФППБ мы начнем с ФП в кристаллах с двухминимумными Н-связями. Для этих систем основной механизм ФП и адекватность моделей (2), (3) при их описании кажутся обычно более ясными, чем для ФП других типов, и микротеоории ряда таких ФП разработаны довольно детально. В то же время в этих ФП ярко проявляются многие из упоминавшихся особенностей СФППБ, отличающие их от магнитных ФП.

1) Состояние теории Н-связей в твердых телах. Водородная связь является кристаллохимической структурной единицей, широко распространенной в водородосодержащих соединениях. Общие сведения о химических, геометрических и спектроскопических характеристиках Н-связей можно найти в обзорах^{16,67-69}. Наиболее распространенными и изученными являются связи типа $O-H \cdots O$ с энергиями образования $\epsilon_f \approx 0,2$ эВ. При длинах $R_{00} \geq 2,5$ Å они обычно являются двухминимумными^{16,67}, и в зависимости от кристаллического окружения могут быть как симметричными (см. рис. 1, а), так и асимметричными (см. рис. 1, б). Вид потенциала $U(x)$ для протона на Н-связи (определяющего, в частности, значения параметров V_{ij} , Δ и Ω в (2), (3)) обсуждался во многих работах (см., например, ^{16,68,70}). Но надежные квантовохимические расчеты Н-связей в твердых телах пока отсутствуют, и $U(x)$ оценивают обычно из спектроскопических данных об уровнях протона на связи^{68,70}, хотя эти оценки затруднены заметной ангармоничностью, а часто и «коллективизацией» данных уровней в кристалле. Поэтому практически параметры V_{ij} , Δ , Ω в гамильтонианах (2), (3) пока, как правило, не вычисляются, а оцениваются из сравнения с опытом расчетов термодинамики ФП, хотя попытки микроскопического подхода к расчетам этих параметров и обсуждаются⁷⁰.

2) Остаточная энтропия льда и правило льда. Представления о двухминимумности Н-связей и важное для их статистики правило льда были впервые предложены Полингом¹² в связи с проблемой остаточной энтропии льда. Измерения⁷¹ теплоемкости воды в широком интервале T , от высоких T (где ее пары можно считать идеальным газом молекул H_2O и вычислять энтропию $S(T)$ по формулам статистики идеальных газов с использованием спектроскопических данных о колебательных и вращательных уровнях), до весьма низких $T \sim 10$ К (где лед имеет гексагональную структуру I_h с тетраэдрической координацией Н-связей вокруг каждого атома О и значительным расстоянием между ближайшими связями), показали, что при $T \rightarrow 0$ $S(T)$ стремится не к нулю, а к конечному значению $S_0 = 0,41 \pm 0,02$ на молекулу⁷¹; ранее⁷² конечные $S_0 \approx 0,6$ наблюдались для молекулярных кристаллов CO и NO_2 . Значение $S_0 \neq 0$ во льду I_h Полинг¹² объяснил неупорядоченностью протонов на двухминимумных Н-связях. Предположив выполнение правила льда, т. е. пренебрежимо малое заполнение «заряженных» конфигураций (с числом протонов вблизи атома О, не равным двум), а также

равенство энергий всех нейтральных конфигураций, Полинг оценил S_0 таким образом. На каждый из N вершинных атомов О в кристалле приходится 2 атома Н и — при полном беспорядке — $2^2 = 4$ состояний этих Н на связях. Но из $2^4 = 16$ конфигураций при каждой вершине разрешены (и равновероятны), только 6 нейтральных. Пренебрегая корреляцией конфигураций в разных вершинах, для энтропии на одну молекулу получим

$$S_0 = \frac{1}{N} \ln \left[2^{2N} \left(\frac{6}{16} \right)^N \right] = \ln \frac{3}{2} = 0,405, \quad (23)$$

что отлично согласуется с указанным выше экспериментальным значением S_0 . Заметим, что оценка Полинга (23) соответствует применению к проблеме льда приближения кластеров (14), (15) (если положить $\varepsilon = \psi = u = 0$, $w \rightarrow \infty$). Точные расчеты модели Полинга для двумерного льда дали⁹ $S_0 = (3/2) \ln (4/3) = 0,432$, а для трехмерного⁷³ — $S_0 = \ln 1,507 = 0,410$. Эти результаты вновь иллюстрируют высокую точность ПК при описании систем с правилом льда и подтверждают применимость простой модели Полинга для оценок S_0 .

Основные положения этой модели подтверждены также структурными исследованиями⁷⁴ льда I_h , хотя при этом получены указания и на желательность уточнений модели. Применения модели Полинга и ПК к описанию диэлектрических свойств⁷⁵ льда I_h и возможного низкотемпературного СЭФП (который мог не наблюдаться пока вследствие заторможенности кинетики при этих T) обсуждались в⁷⁶ и цит. там лит.

3) ФП лед VII — лед VIII. При наложении давления p во льду происходит ряд СФП, и его фазовая диаграмма (p , T) довольно сложна. Известно более десяти фаз льда, отличающихся типом кристаллической решетки и характером упорядочений Н на связях⁷⁷. Микроскопически пока рассматривался только ФППБ между двумя наиболее плотными и симметричными модификациями лед VII и лед VIII (рис. 8), устойчивыми при $p \gtrsim 15$ —20 кбар. В работе⁷⁸ этот ФП описывался в ПСП, имеющем, как отмечалось, низкую точность в системах, где точно или приближенно выполняется правило льда. Применение ПК к этому ФП рассмотрено в⁴¹. Упорядочение в каждой из подрешеток на рис. 8 аналогично имеющемуся в KDP (рис. 3), так что естественно воспользоваться методами^{32,8}, развитыми для KDP. Для определения нескольких параметров модели нужны подробные данные о термодинамике ФП (пока отсутствующие), но при всех реалистических значениях этих параметров ФП, в согласии с экспериментом, оказывается I рода со скачком параметра порядка σ_s , близким к насыщению.

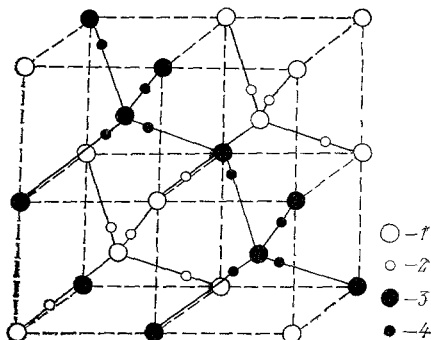


Рис. 8. Структура льда VIII.

Во льду VII протоны на Н-связях не упорядочены. 1 и 2 обозначают О- и Н-ионы в одной из двух несвязанных Н-связями подрешеток типа алмаза, 3 и 4 — в другой. Сплошные линии означают Н-связи, штриховые — кристаллографические оси

4) ФП в кристаллах типа KDP. СЭФП в кристаллах типа KDP являются одними из наиболее изученных как экспериментально, так и теоретически. Кроме KDP к этому семейству относятся RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 , CsH_2AsO_4 (RDP, KDA, RDA, CDA) и их дейтерированные аналоги. Сведения о термодинамике ФП и структуре этих

кристаллов имеются в ^{1-5,15,79,80}. Относительная малость длин Н-связей R_{00} и расстояний между максимумами протонной плотности 2δ (при $T \approx T_c$ в KDP $R_{00} = 2,48$, $2\delta = 0,32$, в KD_2PO_4 (DKDP) $R_{00} = 2,52$, $2\delta = 0,44$ Å ⁷⁹, сравнительно, например, с $R_{00} = 2,76$, $2\delta = 0,76$ Å ⁷² во льду I_h) вызвала дискуссию о том, являются ли Н-связи в KDP двухминимумными. Но в пользу этого говорят как структурные исследования ^{79,80},

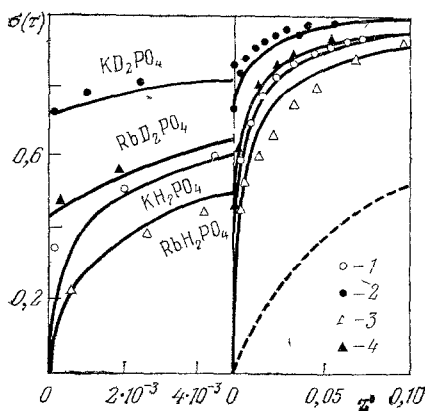


Рис. 9. Зависимость параметра порядка $\sigma(\tau)$ для кристаллов типа KDP.

Сплошные кривые — теория ¹⁵, штриховая — ПСП (6). Экспериментальные точки: 1 — KDP, 2 — DKDP, 3 — RDP, 4 — DRDP.

так и хорошее согласие с опытом расчетов термодинамики ФП ^{15,81}, основанных на таком предположении. Для протонов на связях (в отличие от дейтронов) имеется, видимо, заметная вероятность туннелирования между минимумами потенциала. На это указывают характерные изменения при заменах $H \rightarrow D$ в динамических свойствах и диэлектрической релаксации ^{82,70,8}, а также в термодинамике ФП ¹⁵ и ее зависимости от давления ⁸⁰ (в частности, уменьшение dT_c/dp более чем в 1,5 раза). Смещения протонов сильно связаны со смещениями тяжелых ионов ^{36,79}; так, СЭ поляризация в KDP обусловлена в основном смещении ионов K, P, O, смещения же H почти перпендикулярны СЭ оси ¹⁻³. Но при описании термодинамики ФП основное влияние этой связи, по-видимому, сводится

только к перенормировке констант в гамильтонианах (2), (3) (хотя при наличии туннелирования это утверждение не является строгим даже в приближении малой ангармоничности ^{8,70}).

Качественной особенностью термодинамики здесь является узость области ФП: почти все изменение параметра порядка $\sigma(\tau)$ происходит в области $\tau = |T - T_c|/T_c \leq 10^{-2}$ (рис. 9). Это можно считать указанием на близость данных систем к модели Слетера ¹³, обсуждавшейся в гл. 2, и, следовательно, на неприменимость ПСП и адекватность ПК при описании ФП. Тогда для кристаллов MeD_2XO_4 можно пользоваться формулой (18), но для $MeNH_2XO_4$ нужно учесть туннелирование. При этом, наряду с членами «продольных полей», например, $\sigma^z(\varphi + E p_e)$ в (9), к гамильтонианам добавятся слагаемые с «поперечным полем» типа $\sigma^x(\hbar\Omega - \eta)$, где Ω — то же, что в (3), а η — аналогичный φ параметр эффективного поля ^{33,17,8}.

В работе ¹⁵ выполнены подробные расчеты этим методом термодинамики ФП и оценка параметров ε , γ , w , Ω для всех кристаллов семейства KDP *). Для MeD_2XO_4 считалось $\Omega \approx 0$, а параметры ε_D , γ_D , w_D оценивались из ε_H , γ_H , w_H с использованием соотношения (3б). Учитывая, что при дейтерировании параметры решетки (а также, видимо, и $w(R)$ в (3б)) меняются очень мало, а $x_{sa} \approx \delta$ — значительно ^{80,70}, из (3а), (3б), (13) можно ожидать, что ^{46,33,17}

$$\frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_D} \approx \frac{\gamma_H}{\gamma_D} \approx \frac{w_H}{w_D} \approx \frac{(x_{sa}^H)^2}{(x_{sa}^D)^2} \approx \frac{(p_e^H)^2}{(p_e^D)^2}; \quad (24)$$

*) Методический рис. 10 в ¹⁵ был нарисован неточно; уточнение расчетов показало, что с уменьшением γ все кривые $\sigma_c(\gamma)$ непрерывно достигают нуля при некотором $\gamma = \gamma_f$, соответствующем трикритической точке.

здесь $p_e^{H,D}$ — эффективный дипольный момент связи⁸, пропорциональный поляризации насыщения P_s . Поэтому при известных P_s для каждой пары кристаллов MeH_2XO_4 и MeD_2XO_4 имеется только три неизвестных безразмерных параметра γ/ε , w/ε и $\hbar\Omega/\varepsilon$, определяющих термодинамику ФП: теплоемкость $C(\tau)$, энтропию $S(\tau)$, поляризацию $P(\tau)$, их скачки при ФП I рода, константы Кюри — Вейса и т. д. Успешное описание этих величин в¹⁵ для всех десяти кристаллов семейства KDP (иллюстрируемое, в частности, рис. 9), по-видимому, подтверждает правильность используемых представлений об ФП и методов их описания. В работе⁴⁰ эти методы применялись также к описанию ФП в твердых растворах $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$.

Методы^{33,15} использовались и для описания влияния давления p на ФП в KDP и DKDP⁸¹. При этом значения ε , γ , w , Ω оценивались из сравнения разложения свободной энергии $F(\sigma, T)$ по степеням σ (или поляризации P) с феноменологическими разложениями Ландау, используемыми для KDP. При оценке же зависимости параметров ε , γ , w от p предполагалось, по аналогии с (24), что все они меняются при сжатии пропорционально изменению $x_{sa}^2 \sim \delta^2$. Был сделан вывод⁸¹, что хотя основные характеристики ФП можно описать параметрами, близкими к полученным в^{33,17}, данные о зависимостях от T и p коэффициента при P^4 лучше описываются значениями $\gamma < 0$, а не $\gamma > 0$, как в^{17,33}.

Заметим в связи с этим, что отрицательность члена $\gamma\sigma^2$ в (18) нарушает основное свойство минимальности F по всем вводимым параметрам σ , φ , η : абсолютный минимум F соответствует $\sigma \rightarrow \infty$. Это не слишком важно при малых σ , когда «опасная» область больших σ не достигается, но в KDP и, особенно, в DKDP значения $\sigma \geq \sigma_c$ не малы. Не слишком ясна поэтому и точность разложения F по σ^2 с удержанием только трех членов, тем более что в «слетеровском» пределе $w \rightarrow \infty$ все члены этого разложения меняют знак при $T = T_c$, и минимум F достигается при $\sigma = \sigma_{\max} = 1$. Ненадежным кажется и предположение о пропорциональности всех констант ε , γ , w одному параметру δ^2 , поскольку на опыте изменение структуры (и, вероятно, величин $\partial^2 w / \partial R_\alpha \partial R_\beta$ в (36)) под давлением отнюдь не сводится к однородному сжатию⁸⁰. Желательным кажется дальнейшее рассмотрение влияния давления на обсуждаемые ФП с учетом, в частности, данных^{69,80} и их обсуждения в⁷⁰.

Сделаем еще замечания об использовании для KDP ПСП и родственных ему приближений типа «расщепления»^{35,36} в динамике. Как отмечалось, эти приближения не могут дать количественного описания рассматриваемых ФП, и микроскопический смысл входящих в них «усредненных» взаимодействий (б, б) не ясен. Однако, они часто используются для KDP^{4,36,70} вследствие простоты, а также потому, что аналогичные ПК методы учета корреляций в динамике не разработаны. Для качественных обсуждений (например, наличия «мягкой моды»³⁵⁻³⁷, хотя и сильно затухающей в кристаллах типа KDP⁸²) эти методы могут быть достаточными. Но по указанным причинам их вряд ли можно использовать для количественных оценок микропараметров, как это иногда делается^{69,70,37}. Намного более достоверными кажутся оценки этих параметров из термодинамики ФП, например, полученные и обсуждавшиеся в¹⁵.

5) Кристаллы типа ADP — $NH_4H_2PO_4$, $ND_4D_2PO_4$, $NH_4H_2AsO_4$, $ND_4D_2AsO_4$ (ADP, DADP, ADA, DADA). Они соответствуют замене в аналогичных кристаллах типа KDP атома Me на аммоний, изучены значительно меньше, чем KDP, и в отличие от KDP, являются АСЭ; сведения об их структуре и термодинамике можно найти в^{1,5,37,83,84}. Упорядочение протонов ниже T_c соответствует чередованию в соседних

вершинах двух первых или двух последних конфигураций четвертой строки на рис. 3, а. Термодинамика ФП рассматривалась в ^{83,84} с использованием ПК, в пренебрежении туннелированием и вкладами заряженных конфигураций. При этом АСЭ фаза энергетически выгоднее, чем СЭ, при $\epsilon < \lambda - \gamma$, где ϵ, γ — те же, что в (15), (18), а λ — аналогичная γ константа АСЭ взаимодействия ближайших соседей, описываемого в ПСП.

Уравнение для T_c имеет вид ^{83,84} $\exp(\beta\lambda) = 1 + \frac{1}{2} \exp(\beta\epsilon)$, так что для $\lambda > \epsilon$ АСЭФП происходит при $\epsilon > 0$. Этот ФП I рода аналогичен СЭФП в модели KDP с $\Omega = 0, w = \infty, \gamma \geq 0$, т. е. происходит в «замороженное» состояние с параметром АСЭ порядка $\sigma = \sigma_{\max} = 1$, что согласуется качественно с характером ФП, наблюдаемого в ADP ¹. Параметры модели $\epsilon, \lambda, \gamma, p_e^H, p_e^D$ для ADP, DADP и ADA оценивались в ⁸⁴ из подгонки диэлектрических проницаемостей $\epsilon_c(T), \epsilon_a(T)$ при $T > T_c$ к экспериментальным зависимостям. Но эти зависимости являются довольно плавными, а связь констант ADP и DADP типа (24) в ⁸⁴ не учитывалась, так что полученное согласие с опытом, по-видимому, нельзя считать доказательством высокой точности модели и найденных параметров. Тем более это относится к результатам ³⁷, поскольку использованное там «расщепление» уравнений для функций Грина в термодинамике эквивалентно ПСП и поэтому вряд ли применимо для количественного описания кристаллов типа ADP.

6) ФП в квадратной кислоте $H_2C_4O_4$. Большой интерес привлекает в последние годы ФП в квазидвумерном антисегнетоэлектрике $H_2C_4O_4$ (H_2SQ). Сведения о

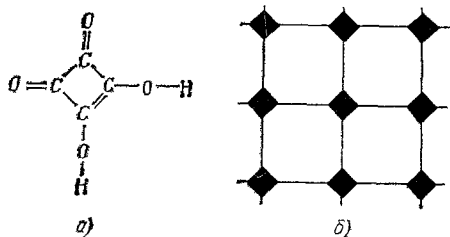


Рис. 10. а) Схема валентных связей в молекуле $H_2C_4O_4$ (H_2SQ); б) схема Н-связей кристалла H_2SQ в плоскостях, перпендикулярных тетрагональной оси с высокотемпературной фазы; линии соответствуют Н-связям, квадраты — группам C_4O_4 .

структуре и термодинамике ФП можно найти в ⁸⁵⁻⁸⁸ и теоретических работах ⁸⁹⁻⁹⁴. Схема молекулы и Н-связей в плоских слоях, перпендикулярных тетрагональной оси кристалла (при $T > T_c$), показаны на рис. 10; слои связаны относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. При ФП протоны в каждом слое упорядочиваются сегнетоэлектрически в одном из четырех положений типа, показанного на рис. 10, а; поляризации соседних слоев противоположны. Энтропия перехода $S_c = S(T_c + 0) = 0,114$ очень мала ⁸⁶, составляя менее 1/12 от «свободного» значения $2 \ln 2$. При большом изотопэффekte в T_c ($T_{cD} : T_{cH} \approx 1,4$) производные по давлению dT_c/dp в H_2SQ и D_2SQ почти совпадают ⁸⁷. Это указывает на малость туннелирования ⁸⁷, что согласуется с достаточно большими $R_{00} = 2,55$ и $2\delta = 0,49 \text{ \AA}$ в H_2SQ ⁹¹. Имеются указания ⁸⁵ на сильные внутрислойные корреляции положений Н на связях при $T > T_c$ с длинами корреляций $l_c \geq 25a$, где a — постоянная решетки, и на анизотропный, возможно квазиодномерный, характер этих корреляций ^{88,94}.

При теоретическом описании H_2SQ нужно учесть, что конфигурации (5), (6) на рис. 6 (называемые ниже «антивалентными») запрещены условиями насыщенности валентных связей (см. рис. 10, а), т. е. разности энергий ϵ на рис. 3, а отрицательны и велики: $-\epsilon \geq w' = w - \epsilon$. Основными, согласно рис. 10, а, являются конфигурации (1) — (4) рис. 6 или

четвертой строки рис. 3, а, вырожденные вследствие тетрагональной симметрии (в связи с чем параметр асимметрии, который в работах ⁸⁹⁻⁹¹ также обозначался буквой ε , следует, видимо, полагать равным нулю ^{92,93}). Если при описании кристалла учитывать только эти 4 конфигурации, пренебрегая всеми вкладами $\sim \exp(-\beta w')$ то, как видно из рис. 6, направления стрелок в каждой вершине не меняются, и в двумерной решетке (рис. 10, б) эти направления сохраняются вдоль каждого из N_v вертикальных и N_h горизонтальных рядов. В статистическом пределе $N_v, N_h \rightarrow \infty$ это соответствует энтропии $S_c = (N_v + N_h) \ln 2 / N_v N_h \rightarrow 0$ (хотя ориентации разных цепочек остаются некоррелированными). Учет заряженных конфигураций делает длины одномерных корреляций l_c конечными, но при $T \ll w'$ — экспоненциально большими: $l_c \sim a \exp(\beta w')$ (что легко показать так же, как при низких T для одномерной цепочки Изинга ²⁹). В то же время T_c определяется слабым взаимодействием ближайших связей ^{90,93}, и $T_c \sim w' / \ln(w' / \gamma') \ll w'$ (как в анизотропной решетке Изинга ⁴⁹ с $J_h \sim \gamma' \ll J_v \sim w'$). Эти соображения естественно объясняют как малость S_c , так и упомянутые сильные одномерные корреляции.

Для количественных расчетов естественно пользоваться ПК, имеющим высокую точность как в системах с правилом льда, так и в одномерных системах ⁸. В общих формулах ПК для H_2SQ из ⁸⁹ (где J в формулах (5) нужно исправить на $(-J)$, а в (4) — на $(-2J)$), в соответствии со сделанными замечаниями следует положить $\varepsilon = 0$, $\Omega = 0$ и считать $\gamma' = \gamma - J \ll w$. При этом получим:

$$T_c \approx \frac{w}{L}, \quad S_c \approx 2 \frac{\gamma'}{w} L (1 + L), \quad L = \ln \left(\frac{w}{\gamma'} \right) - \ln \ln \left(\frac{w}{\gamma'} \right). \quad (25)$$

Используя экспериментальные значения T_c и S_c , найдем $\gamma' / w \approx 0,011$; $w \approx 1100$ К (что близко к значению w для DKDP ¹⁵, имеющего сходные параметры Н-связей) и $l_c \approx a \exp(\beta w') \approx aw / \gamma' L \sim 30a$, что согласуется с экспериментальной оценкой ⁸⁵. Получающаяся температурная зависимость параметра порядка достаточно близка к экспериментальной, хотя вместо наблюдаемого ФП I рода получается ФП II рода. Это может быть связано как с влиянием неучитываемой нелинейной связи с решеткой (в частности, с упругими силами ^{95,96}), так и с недостаточной точностью описания взаимодействия ближайших соседей ⁹¹. Дальнейшая проверка и детализация теорий ФП в H_2SQ и D_2SQ кажется весьма интересной.

7) ФП в SCD и CFT. SCD и CFT являются единственными из известных кристаллов, которые имеют двумерную сетку Н-связей, составленную только из молекул H_2O . Их можно рассматривать, как реализации «двумерного льда» ⁹⁷, и своеобразие ФП в этих кристаллах тесно связано, видимо, с правилом льда. Сведения об ФП и структуре для SCD можно найти в ^{97-101,58,59}, для CFT — в ^{97,102-105}, их сравнение — в ⁹⁷.

Как отмечалось в гл. 2, в) модель ⁵⁸ SCD хорошо описывает качественные особенности ФП в этом кристалле ⁵⁹, включая необычное симметричное изменение модуля «параметра порядка» η (22) и теплоемкости C (τ) при малых $\tau = (T_c - T) / T_c$ с обеих сторон от T_c . Однако вместо теоретического $C(\tau) \approx a \ln |\tau|$ и ФП II рода эксперимент ⁹⁸ указывает на зависимость $C(\tau) \sim |\tau|^{-1/2}$ и ФП I рода (хотя и с весьма малым скачком энтропии $\Delta S \approx 0,03 S_c$), а зависимость $\eta(\tau)$ вместо теоретической линейной близка к корневой ⁵⁹: $\eta \approx b \cdot \tau |\tau|^{-1/2}$. В ⁹⁶ сделана попытка объяснить эти расхождения влиянием связи с упругими силами, зависимостью параметров модели ⁵⁸ от объема. Правда, метод учета этой связи в ⁹⁶ является не вполне последовательным (более строгое обсуждение этих вопросов

см. в ⁹⁵ или § 23 в ⁸), но наблюдаемое C (τ) удалось хорошо описать при достаточно разумных значениях сжимаемости и теплового расширения (в SCD пока не измерявшихся); влияние этих эффектов на зависимость η (τ) не рассматривалось. Отсутствует пока также микроскопическая интерпретация резких особенностей в диэлектрических свойствах ⁹⁹, которые пока обсуждались только на языке квазидвумерной модели Изинга ¹⁰⁰ или феноменологически ¹⁰¹, без прямой связи с моделью ⁵⁸ ФП в SCD.

При ФП в CFT происходит СЭ упорядочение протонов в направлении b в плоскости связей $[a, b]$ и АСЭ упорядочение соседних плоскостей; межплоскостная АСЭ связь, по-видимому, весьма слаба ^{104,105}. Переход является ФП I рода со скачком параметра порядка близким к насыщению. Это согласуется со «слетеровским» характером ФП в обсуждавшейся в п. в) гл. 2 модели ⁶⁰ CFT, которая дает также близкое к наблюдаемому значение S_c . Таким образом, CFT можно, видимо, рассматривать ⁹⁷, как одну из наиболее близких реализаций двумерных СЭ моделей с правилом льда ⁹. Правда, рост теплоемкости $C(T) \sim (T - T_c)^{-1/2}$ при $T \rightarrow T_c$ на опыте не наблюдается ⁹⁷, но это может быть связано с заметным отличием T_c от температуры Кюри — Вейса T_0 (оцениваемой из диэлектрических измерений ¹⁰²: $T_c - T_0 \approx 16$ К, $T_c = 236$ К).

Особенности ближнего порядка и корреляций в CFT (и других квазидвумерных СЭ и АСЭ с правилом льда) рассматривались в ¹⁰². Аномалии диэлектрических свойств ¹⁰³ обсуждались с использованием ПСП для взаимодействия ближайших соседей ^{104,105}, что, видимо, недостаточно для количественного описания этих свойств и термодинамики ФП ¹⁰⁵. Поскольку, кроме того, в точно решаемых моделях ⁶⁰ CFT нарушаются некоторые свойства симметрии кристалла CFT, то желательными кажутся дальнейшие теоретические рассмотрения данного ФП, с использованием, например, ПК и кластера достаточно больших размеров, чтобы включить в него взаимодействие ближайших соседей, обуславливающее ФП ⁶⁰.

8) ФП в тригидроселенитах Na и K. Кристаллы $\text{MeH}_3(\text{SeO}_3)_2$, где Me = Li, Na, K, Rb или Cs (обозначаемые ниже соответственно как LTS, STS, KTS RTS и CTS) привлекают большой интерес в связи с разнообразием их физических свойств. При аналогичном химическом составе структуры высокотемпературных фаз и типы ФП в разных кристаллах этого семейства резко различаются, а в STS и RTS наблюдаются и промежуточные фазы, т. е. несколько ФП при изменении T или давления p . Сведения об этих кристаллах можно найти в ^{69,106–112} и цит. лит. Микроскопические теории ФП обсуждались пока только для STS (см. ³⁹ и цит. лит.) и KTS ¹⁰⁹.

Кристалл STS имеет двумерную сетку O — H . . . O связей, связывающих пирамидальные SeO_3 -группы ³⁹. При понижении T происходит два СЭФП, сначала в β -фазу, где поляризация имеет две компоненты P_x и P_y , и период решетки удвоен вдоль осей x и y , а затем в γ -фазу, где поляризация и удвоение ячейки имеются только вдоль оси x . При дейтерировании область существования β -фазы сужается, и для концентраций $c_D > > 35\%$ она исчезает. Оба ФП связаны, видимо, с упорядочением H на связях, вид которого в γ -фазе экспериментально определен, а в β -фазе пока не установлен.

В ³⁹ показано, что эти и другие особенности ФП можно объяснить тем, что константы взаимодействия ближайших соседей в STS (как и в KDP (13)) много больше T_c , а взаимодействия во вторых координационных сферах (возникающие вследствие сильной связи смещений протонов и SeO_3 -групп) также весьма значительны. При этом высокая симметрия системы H-связей в STS приводит к тому, что имеется целый ряд близких

по энергии фаз, вырождение которых снимается только относительно слабыми взаимодействиями в третьей и высших координационных сферах. Подробный анализ (с использованием ПК для расчетов температурных зависимостей) показал ³⁹, что, несмотря на наличие ряда неизвестных констант, эти предположения позволяют естественно объяснить наблюдаемую структуру γ -фазы, значение энтропии перехода S_c , своеобразные зависимости P_x , P_y от T и полей E_x , E_y , а также предсказать структуру β -фазы и нескольких фаз, близких по энергии к γ - и β -фазам (указания на появление которых были получены в опытах под давлением ³⁹ и вблизи T_c ¹⁰⁸). Проверка этих предсказаний кажется весьма интересной для дальнейшего развития микротеорий ФП в тригидроселенитах.

Система Н-связей в KTS носит одномерный характер ¹⁰⁹, но расстояния между разными цепочками невелики, так что возможность использования «квазиодномерных» приближений не ясна. Рассмотрение ¹⁰⁹ было посвящено обсуждению симметричной связи «АСЭ» упорядочения протонов на Н-связях (осуществляющегося здесь в пределах одной элементарной ячейки, без умножения периодов) с «ферроэластическими» фоновыми модами, которые, согласно ¹⁰⁹, и обуславливают наблюдаемый ферроэластический ФП, в котором параметром порядка является одна из компонент тензора деформаций, а критический рост с приближением T к T_c наблюдается в соответствующей упругой податливости. Термодинамика ФП рассматривалась в ¹⁰⁹ в ПСП, и количественное сравнение результатов с экспериментом не приводилось.

9) ФП в квазиодномерных СЭ PbHPO_4 и CsH_2PO_4 . В кристаллах гидрофосфата свинца PbHPO_4 (РНР) ¹¹³⁻¹¹⁵ и CsH_2PO_4 (СДР) ¹¹⁶⁻¹¹⁸ одномерные цепочки Н-связей, связывающих PO_4 -группы, достаточно удалены друг от друга, чтобы их взаимодействие можно было предполагать слабым. Большие изотопэффекты в T_c (для РНР и РДР T_c равны 310 и 452 К, для СДР и ДСДР — 153 и 267 К) указывают на важность этих цепочек для СЭФП. В связи с этим были предложены квазиодномерные теории ФП в РНР ^{113,114} и РНР ^{117, 118}, в которых используются точные решения одномерной модели Изинга в поле E_{eff} , причем в E_{eff} включается как внешнее поле E , так и учитываемые в ПСП взаимодействия ближайших соседей (внутри — и междцепочечные). Влияние туннелирования (по-видимому, весьма заметного в недейтерированных кристаллах ^{114,116}) учитывалось в ¹¹⁴ в ПК, что кажется вполне адекватным, поскольку «нулевое приближение» — одномерная цепочка Изинга без туннелирования — описывается этим приближением точно ⁸. Малость энтропии перехода $S_c \approx 0,11$ в РНР ¹¹⁵ (указывающая, видимо, на большую длину внутрицепочечных корреляций $l_c(T_c) > 10a$, см. аналогичные оценки (25)), а также вид температурных зависимостей $P(T)$ и $\varepsilon(T)$ в СДР и ДСДР ^{117, 118} и превращение ФП в СДР из СЭ в АСЭ уже при небольшом $p \gtrsim 3,3$ кбар ^{116,118}, по-видимому, подтверждают слабость междцепочечных взаимодействий. Для более количественной проверки обсуждаемых квазиодномерных моделей РНР и СДР желательными кажутся измерения теплоемкости $C(T)$ в СДР и ДСДР и подробное сопоставление всех тепловых и диэлектрических данных ($C(T)$, S_c , $\varepsilon(T)$, $P(T)$ и т. д.) с теоретическими формулами, с учетом туннелирования в недейтерированных кристаллах ¹¹⁴.

10) Квазиодномерная модель ФП в NH_4HSeO_4 и RbHSeO_4 (АНСе и РНСе). Недавно открытые СЭФП в АНСе и РНСе, по-видимому, также связаны с упорядочением протонов в цепочках Н-связей, которые в этих кристаллах соединяют SeO_4 -группы ¹¹⁹. Имеется

три типа таких цепочек, и, в соответствии с симметрией кристалла, протонный потенциал $U(x)$ в одной из них должен быть симметричным, как на рис. 1, а, а в двух других минимумы $U(x)$, видимо, асимметричны и противоположно ориентированы, как на рис. 1, б. Расчет термодинамики ФП такой модели с использованием, как и выше, точных решений одномерной модели Изинга и ПСП для межцепочечных взаимодействий¹¹⁹ указывает на возможность ряда особенностей, характерных для ФП в асимметричных потенциалах и обсуждаемых в п. б) гл. 4. Это может качественно объяснить некоторые аномалии данных ФП, в частности, наличие в AHSe нижней точки Кюри (СЭ фаза существует только при $100 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$) и немонокотное изменение $\epsilon(T)$ ниже T_c в RHSe , хотя эта простая модель недостаточна, например, для объяснения второго СФП, наблюдаемого в RHSe ¹¹⁹.

4. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ориентационные ФП (ОФП) связаны с упорядочением молекул или молекулярных групп — H_2O , NO_2 , NH_4 , OH , SO_4 и т. д. — в минимумах кристаллических потенциалов $U(x)$. В ионно-ковалентных кристаллах (в отличие от молекулярных) эти потенциалы, как правило, достаточно сильны, и переходы ориентирующихся групп между минимумами $U(x)$ сильно затруднены. Так, в обсуждаемых ниже галогенидах аммония NH_4X , где $\text{X} = \text{Cl}$, Br или I , барьеры ΔU для переориентаций NH_4 оцениваются¹⁶ как $\Delta U \sim 1500\text{--}2000 \text{ K}$, а $T_c = 200\text{--}250 \text{ K}$. Поэтому при $T \lesssim T_c$ амплитуды либрационных колебаний вблизи каждого из минимумов обычно невелики и могут учитываться в гармоническом приближении^{8,14}, так что термодинамику ФП можно описывать дискретными моделями (1) — (3). Число q эквивалентных минимумов $U(x)$ определяется симметрией неупорядоченной фазы, и для кристаллов высокой симметрии может быть достаточно большим, например, 12, 8 или 6 в кубических решетках. В кристаллах ромбической и более низкой симметрии в неупорядоченной фазе имеется обычно не более двух эквивалентных минимумов $U(x)$, но достаточно часто встречаются случаи подрешеток с неэквивалентными противоположно ориентированными минимумами (см. рис. 1, б).

Особенностью рассматриваемых кристаллов является наличие во многих из них нескольких ОФП, от двух до пяти-шести. Наблюдаются также своеобразные температурные зависимости параметров перехода, например, существование СЭ фазы только в ограниченном интервале $T_{c2} < T < T_{c1}$, а иногда и появление ее после этого при $T < T_{c3} < T_{c2}$ (см. ниже рис. 15). В ряде рассматриваемых кристаллов происходят ФП в промежуточные модулированные (несоизмеримые или с большими периодами ячейки) фазы, существующие в интервалах T от единиц, как в NaNO_2 ^{120–122}, до сотен градусов, как, например, в кристаллах типа $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ ¹²³.

Структуры и взаимодействия в рассматриваемых кристаллах обычно слишком сложны, чтобы позволить количественное микроскопическое рассмотрение ФП. Поэтому основное внимание при микроподходах уделялось пока качественным особенностям данных ФП, включая названные выше, с целью связать эти особенности с характером структуры и взаимодействий. При рассмотрении термодинамики использовалось обычно ПСП, а при оценках параметров в гамильтонианах (1) — (3) обсуждались в основном только электростатические взаимодействия — дипольные, квадрупольные и т. д., влияние же короткодействующих сил описывалось феноменологическими параметрами. Для достаточно простых структур, в частности NH_4X , применялись и более детальные расчеты с использова-

нием ПК⁴², а при исследовании особенностей ФП в системах с асимметричными потенциалами использовались также точные решения одномерных моделей^{124,125} и расчеты методом Монте-Карло¹²⁶.

а) Ориентационные фазовые переходы (ОФП) в потенциалах с двумя эквивалентными минимумами

1) Кристаллы с одним типом упорядочивающихся групп. Наиболее изученными из ОФП в двухминимумных симметричных потенциалах являются, видимо, ФП в кристаллах типа триглицинсульфата $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (TGS), тригидрата ферроцианида калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KFCT), нитрата натрия NaNO_2 и в галогенидах аммония, связанные с упорядочением соответственно групп глицина, H_2O , NO_2 и NH_4 .

1.4) ФП в TGS и KFCT. Структура и взаимодействия в кристаллах типа TGS весьма сложны^{2,5}, и расчеты механизмов ФП для них пока отсутствуют. Но, несмотря на сложность структуры, эти кристаллы являются одними из немногих, для которых термодинамика СФППБ оказывается «простой» и неплохо описывается результатами ПСП (6), как для спонтанной поляризации $P(T)$ (рис. 11), так и для тепловых свойств (в частности, энтропия перехода всего на 20% меньше значения ПСП $S_c = \ln 2$). Это может быть связано с тем, что данные СЭФП определяются в основном дальнедействующими дипольными взаимодействиями, которые в рассматриваемых одноосных СЭ подавляют критические флуктуации^{8,128}, и не приводят в то же время к сильным короткодействующим корреляциям. Правда, для количественного описания деталей зависимости $P(T, E)$ вблизи T_c значения V и p_e в (6) приходится брать иными^{127,5}, чем для широкого интервала T на рис. 11. Кроме того, значение скачка теплоемкости в точке ФП, вычисленное по экспериментально найденным значениям коэффициентов разложения Ландау для $F(P, T)$, оказывается примерно в полтора раза меньше наблюдаемого¹⁵⁷. Описание таких деталей и возможных вблизи T_c перенормировок взаимодействий требует, видимо, выхода за рамки простейшего приближения ПСП (6).

В значительной степени сказанное о структуре и характере СЭФП относится и к кристаллам типа KFCT⁹⁷. Правда, $P(T)$ ниже T_c здесь растет уже заметно круче¹²⁹, чем в ПСП (6), что может указывать на более сильные, чем в TGS, эффекты короткодействующих корреляций.

Был выполнен электростатический расчет¹³⁰ ориентационного потенциала $U(\mathbf{x})$ для молекул H_2O в KFCT. Распределение заряда в группах $\text{Fe}(\text{CN})_6$ и H_2O описывалось (как обычно в таких расчетах) совокупностью эквивалентных точечных зарядов. Вычисленное $U(\mathbf{x})$ имеет два симметричных минимума для ориентаций H_2O с положениями, близкими к наблю-

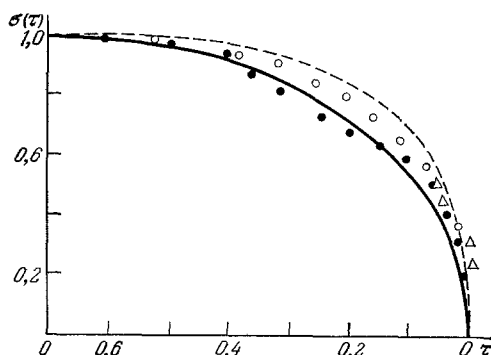


Рис. 11. Температурная зависимость параметра порядка $\sigma(T) = P(T)/P(0)$ в триглицинсульфате.

Сплошная кривая — результат ПСП (6) штриховая — результаты численных расчетов $\sigma(T)$ в простой кубической решетке Изинга со взаимодействием ближайших соседей, точки и треугольники — экспериментальные значения¹²⁷

даемым. Рассчитанное затем методом СП значение температуры перехода T_c оказалось очень близким к экспериментальному (возможно вследствие некоторой компенсации неточностей модели и расчетов в ПСП). В ¹³⁰ обсуждались также различные неучитываемые эффекты и другие подходы к теории ФП в KFCT.

1.2) ФП в NaNO_2 оказывается более сложным, хотя структура этого кристалла ⁵ намного проще, чем в TGS или KFCT. При $T > T_N = 438$ К NaNO_2 имеет орторомбическую структуру с двумя эквивалентными положениями равновесия для группы NO_2 , соответствующими ориентациями ее дипольного момента $\pm p_0$ по или против оси b . Сегнетоэлектрическому ФП при $T_c = 436$ К предшествует образование в интервале $T_c < T < T_N$ несоизмерной (НСР) фазы с синусоидальным распределением дипольных моментов $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ вида

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = p_0 \langle \sigma^z(\mathbf{r}) \rangle = p_0 \sigma(T) \sin(\mathbf{k}_0 \mathbf{r} + \alpha),$$

где вектор сверхструктуры $\mathbf{k}_0(T)$ меняется от $\mathbf{a}^*/8,4$ при $T = T_N$ до $\mathbf{a}^*/10,3$ при $T = T_c$, а $\mathbf{a}^*$ — параметр обратной решетки вдоль оси a .

Механизм возникновения НСР фазы в NaNO_2 обсуждался в ^{120, 121}. В работе ¹²⁰ группы NO_2 рассматривались как жесткие изинговские диполи, и константы $V(\mathbf{R})$ в гамильтониане (2) вычислялись как суммы электростатического диполь-дипольного взаимодействия $V_d(\mathbf{R})$ и короткодействующего $V_s(\mathbf{R})$; последнее описывалось тремя константами, оценивавшимися из данных о рассеянии нейтронов. Было найдено, что фурье-компонента $V_d(\mathbf{k})$ имеет максимум при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 \approx \mathbf{a}^*/5$, соответствующий образованию при $T = T_N$ НСР фазы с этим $\mathbf{k}_0$. Количественное согласие с наблюдаемым значением $\mathbf{k}_0 \approx \mathbf{a}^*/8$ можно получить подбором параметров V_s . Позже было отмечено ¹³¹, что такой «диполь-дипольный» механизм образования НСР фаз возможен в широком классе орторомбических решеток с не слишком близкими значениями параметров решетки a , b и c . При этом разности энергий НСР и СЭ или АСЭ фаз весьма малы, что могло бы качественно соответствовать наблюдаемой узости интервалов стабильности НСР фаз.

Учет в модели ¹²⁰ связи переориентаций NO_2 со смещениями атомов Na (которая приводит, как обычно ^{8,14}, к дополнительному взаимодействию упорядочивающихся групп через обмен фононами) привел к исчезновению интервала стабильности НСР фазы ¹²¹. По мнению авторов ¹²¹, это указывает на необходимость уточнений модели, в частности, учета поляризуемости групп NO_2 . Следует отметить также, что все обсуждение в ^{120,121} основывалось на приближении «хаотических фаз», эквивалентном ПСП, которое может быть совершенно недостаточным для исследования столь малых и чувствительных к приближениям величин, как разности термодинамических потенциалов НСР и соразмерных фаз.

Упомянем еще о работе ²⁴, в которой на основании достаточно реалистической модели отталкивательных сил (но без учета дальностей) был построен кристаллический потенциал $U(\mathbf{x})$ для переориентаций группы NO_2 в NaNO_2 .

1.3) ОФП в галогенидах аммония привлекают большое внимание сочетанием простоты структуры этих кристаллов со сложностью и разнообразием явлений при ФП (см. ^{42,132-134} и цит. там лит.). В неупорядоченной β -фазе NH_4X имеют структуру типа CsCl, и у тетраэдров NH_4 есть два равновероятных положения, изображенных на рис. 12. С понижением T NH_4 упорядочиваются в одном из этих положений, причем в δ -фазе, существующей при низких T в NH_4Cl и NH_4Br , тетраэдры ориентированы параллельно, «ферромагнитно», а в γ -фазе, наблюдаемой при низких T в NH_4I и при промежуточных T в NH_4Br , — «антиферромагнитно» в виде

чередующихся в шахматном порядке цепочек одной ориентации. Фазовая диаграмма (p, T) для NH_4Br изображена на рис. 13, а. Для NH_4I и NH_4Cl она имеет сходный вид, только шкала давлений в NH_4I смещена на 4—5 кбар в сторону больших p , а в NH_4Cl — на 5—6 кбар в сторону меньших p ; это указывает на аналогию во влиянии на ФП давления и изоморфных замещений $\text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$. В зависимости от p и X ФП в NH_4X бывают I и II рода, но во всех случаях параметры порядка $\sigma_\delta(\tau)$, $\sigma_\gamma(\tau)$ растут с τ весьма резко, так что ПСП плохо описывает эти зависимости (рис. 13, б).

Теории ФП в NH_4X обсуждались в ^{132–134}, наиболее подробно — в ⁴². Особенности данных ФП объясняются наличием конкурирующих ориентационных взаимодействий: прямого октуполь-октупольного взаимодействия ионов NH_4 , способствующего образованию δ -фазы, и косвенного взаимодействия через связь с решеткой (в частности, с ионами галогенов), благоприятствующего γ -фазе. Параметры косвенного взаимодействия в ¹³² оценивались феноменологически, а в ⁴² они рассчитывались в «электро-

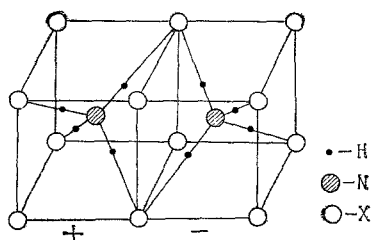


Рис. 12. Возможные положения тетраэдра NH_4 в решетках NH_4X .

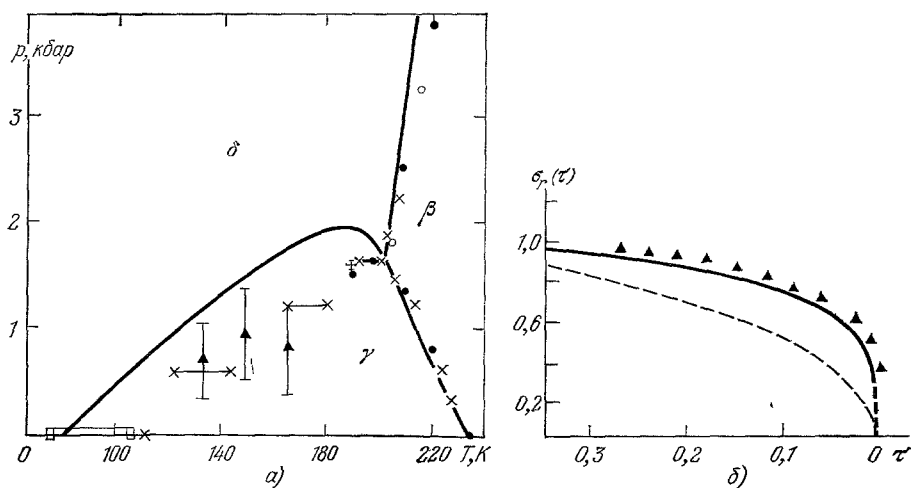


Рис. 13. а) Фазовая диаграмма (p, T) кристалла NH_4Br (кривые — теория ⁴², точки — эксперимент), б) температурная зависимость параметра порядка $\sigma_\gamma(\tau)$ в NH_4Br при $p = 0$ (сплошная кривая — результат ПК ⁴², штриховая — ПСП, треугольники — эксперимент).

статической» модели, соответствующей октуполь-дипольному взаимодействию ионов NH_4 и X , причем поляризуемость галогена X (как электронная, так и «ионная», связанная со смещением иона как целого) характеризовалась одним параметром ξ . Изменение ξ с p и T описывалось «квазигармонической» моделью, в которой ξ для данного X зависит только от объема V : $\xi(V) = \xi_0 + a(V - V_0)/V_0$. Параметры ξ_0 и a оценивались из экспериментальных значений p, T и $(dT_c/dp)_{\text{Br}}$ в тройной точке. Полученные при этом эффективные поляризуемости ξ_0 оказываются в 1,5—2 раза меньшими, чем для свободных ионов X^- . Как обсуждалось при аналогичных оценках ¹³⁵ квадрупольных моментов ионов $(\text{CN})^-$ в кристалле KCN (оказавшихся в 2—3 раза меньшими, чем для свободных ионов),

такое уменьшение естественно и должно учитываться при любых оценках электростатических взаимодействий в кристалле, поскольку распределение электронной плотности здесь, вообще говоря, «сжато» сравнительно со случаем свободных ионов, и добавление «ионной» поляризуемости в NH_4X , по-видимому, не компенсирует это уменьшение ξ_0 . Поскольку ξ в модели ⁴² определяет все ориентационные взаимодействия, то отмеченное выше подобие фазовых диаграмм (p, T) для NH_4X и их изменения при дейтерировании естественно объясняются сдвижкой ξ_0 при заменах $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$, $\text{H} \rightarrow \text{D}$.

Термодинамика ФП рассчитывалась в ⁴² в ПК (с использованием 8-частичного кубического кластера), поскольку упомянутое наличие сильных конкурирующих взаимодействий делает ПСП непригодным для количественных оценок. Результаты расчетов фазовой диаграммы *) (p, T) и зависимости $\sigma, (\tau)$ для NH_4Br показаны на рис. 13. Согласие с опытом оказывается удивительно хорошим для столь простой модели, так что эта модель, по-видимому, может служить основой и для более детальных расчетов.

Метод ⁴² расчета ориентационных взаимодействий ионов NH_4 применялся в ¹³⁶ к описанию недавно открытого ОФП в NH_4HgCl_3 . Была отмечена возможность наличия в кристаллах этого типа сложных фазовых диаграмм (типа наблюдаемых в NH_4X), но скудость экспериментальных данных затрудняет количественные оценки.

2) Кристаллы с неэквивалентными упорядочивающимися группами. Для многих СЭ ФППБ имеются

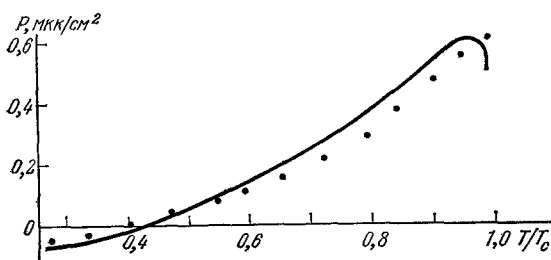


Рис. 14. Спонтанная поляризация $P(T)$ в сульфате аммония.

Точки — эксперимент, линия — расчет ¹³⁹.

указания на «ферриэлектрический», многоподрешеточный характер упорядочений. В связи с этим широко обсуждаются модели ФП с несколькими параметрами порядка, в частности, теории несобственных СЭ ^{10,11}, двухподрешеточные модели ¹³⁷ и т. п. Однако пока эти обсуждения являются, как правило, чисто феноменологическими, и не различают, в частности, ФП типа ПБ и типа смещения.

Микроскопические модели многоподрешеточных ФППБ рассматривались пока в основном для случая зеркально-симметричных подрешеток, который мы обсудим в п. б) гл. 4. Общий же случай неэквивалентных упорядочивающихся подрешеток для СФППБ исследовался мало (в отличие от магнитных ФП, где термодинамика ферромагнетиков изучена весьма детально). Так, в ¹³⁸ обсуждались в ПСП возможные особенности термодинамики ФП в двух связанных решетках Изинга в зависимости от параметров модели. Но рассмотрение носило общий, качественный характер, без попыток приложения к конкретным ФППБ.

Модель ФП в сульфате аммония (NH_4)₂SO₄(AS). Недавно выполнен подробный модельный расчет ¹³⁹ термодинамики СЭФП в AS. Зависимость $P(T)$ в этом кристалле имеет необычный вид (рис. 14), обнаруживая,

*) Кривая $(T_c)_{\gamma\delta}$ на рис. 3 в ⁴² была нарисована неточно. Заметим попутно, что утверждение ¹³⁴ о наличии ошибки в расчете $(T_c)_{\beta\delta}$ в ⁴² неверно и основано на недоразумении.

в частности, «точку компенсации» — смены знака $P(T)$, что для СЭ (в отличие от ферримагнетиков) наблюдается крайне редко. Исходя из структурных данных, Хасебе¹³⁹ предположил, что ФП связан с упорядочением в двухминимумных симметричных потенциалах ионов аммония двух структурно неэквивалентных типов, NH_4 (1) и NH_4 (2), описываемых «спиновыми» переменными σ_1^z и σ_2^z , и что углы θ поворота групп SO_4 линейно связаны только с σ_1^z . Термодинамика соответствующей двухподрешеточной «спин-фононной» модели рассчитывалась в ПСП, и параметры этой модели оценивались из подгонки под эксперимент ряда вычисленных средних величин: $\langle \sigma_1^z \rangle = \sigma_1(T)$, $\sigma_2(T)$, $\theta(T)$, спонтанных деформаций и т. д. Однако для описания этих зависимостей к свободной энергии F пришлось добавить три члена четвертого порядка по σ_i , «микроскопический смысл которых не ясен»¹³⁹. Вследствие большого числа подгоночных параметров полученное согласие с экспериментом (например, на рис. 14) вряд ли можно считать подтверждением точности модели и расчетов, тем более, что вычисленная энтропия перехода оказывается в полтора раза меньшей, а константа Кюри — Вейса в $\epsilon(T)$ на порядок большей, чем на опыте. Но работа¹³⁹ имеет безусловный интерес, как одна из первых попыток детальной оценки микропараметров для сложного ФП в AS, которая иллюстрирует в то же время недостаточность для количественного описания этого ФП используемой простой модели и/или ПСП (если не добавлять феноменологически к F члены $\sim \sigma_i^4$).

б) ФППБ в асимметричных двухминимумных потенциалах

Как уже отмечалось, для ряда СФППБ упорядочения происходят в неэквивалентных зеркально-симметричных подрешетках, так что кристаллические потенциалы имеют вид, изображенный на рис. 1, б. Пока ФП

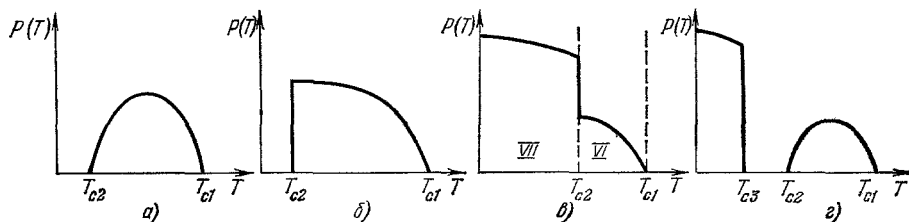


Рис. 15. Вид температурной зависимости спонтанной поляризации $P(T)$ в кристаллах с несколькими СЭФП.

а) сегнетова соль; б) NH_4HSO_4 , в) $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ под давлением $p > 5$ кбар; г) $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ при $p < 0,2$ кбар.

этого типа (как ориентационные, так и в кристаллах с Н-связями) обсуждались в основном для сегнетоэлектриков, и мы будем пользоваться СЭ терминологией. Преимущественное заполнение более глубоких минимумов приводит к поляризации каждой из подрешеток, но в неупорядоченной АСЭ фазе эти поляризации компенсируются. СЭФП связаны с нарушением этой компенсации вследствие взаимодействий упорядочивающихся групп. Как показано ниже, наличие конкурирующих АСЭ и СЭ взаимодействий может приводить к своеобразным особенностям фазовых диаграмм и температурных зависимостей $P(T)$ типа изображенных на рис. 15. ФП этого типа, по-видимому, не имеют аналога среди магнитных ФП.

1) Термодинамика ФП в модели Мицуи сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rs — Roshelle salt). Сведения о ФП и структуре Rs можно найти в ^{2,5,8,140-142} и цит. лит. Исходя из этой структуры, Мицуи ²⁸ предложил для описания ФП в Rs «двухподрешеточную» модель, соответствующую гамильтониану вида (2):

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} J(\mathbf{R}) [\sigma_1^z(\mathbf{r}) \sigma_1^z(\mathbf{r}') + \sigma_2^z(\mathbf{r}) \sigma_2^z(\mathbf{r}')] - \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} K(\mathbf{R}) \sigma_1^z(\mathbf{r}) \sigma_2^z(\mathbf{r}') - \\ - \Delta \sum_{\mathbf{r}} [\sigma_1^z(\mathbf{r}) - \sigma_2^z(\mathbf{r})] - E p_e \sum_{\mathbf{r}} [\sigma_1^z(\mathbf{r}) + \sigma_2^z(\mathbf{r})]; \quad (26)$$

здесь p_e — эффективный дипольный момент упорядочивающейся группы (по-видимому, протона одной из ОН-групп), $J(\mathbf{R})$ и $K(\mathbf{R})$ описывают внутри- и междодрешеточные взаимодействия, а Δ — асимметрию минимумов $U(\mathbf{x})$.

В работах ^{28,140,8} термодинамика модели (26) исследовалась в ПСП для случая однородных упорядочений $\langle \sigma_1^z(\mathbf{r}) \rangle = \sigma_1$, $\langle \sigma_2^z(\mathbf{r}) \rangle = \sigma_2$. При этом свободная энергия на пару спинов σ_1 и σ_2 имеет вид

$$F = J \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2} + K \sigma_1 \sigma_2 - T \ln (4 \operatorname{ch} \beta H_1 \operatorname{ch} \beta H_2), \quad (27a)$$

где $H_1 = J\sigma_1 + K\sigma_2 + \Delta$, $H_2 = J\sigma_2 + K\sigma_1 - \Delta$, J и K связаны с $J(\mathbf{R})$ и $K(\mathbf{R})$ в (26) соотношениями ПСП (66), а σ_i определяются условиями $\partial F / \partial \sigma_i = 0$.

Если константы $J(\mathbf{R})$, J в (26), (27a) отрицательны, то упорядочения $\langle \sigma_1^z(\mathbf{r}) \rangle$, $\langle \sigma_2^z(\mathbf{r}) \rangle$ могут быть неоднородными. Так, в работе ¹⁴³ в связи с обсуждением ФП в NH_4HSO_4 (см. ниже) рассматривалась модель, в которой $J(\mathbf{R}) < 0$ и $K(\mathbf{R})$ соответствуют взаимодействиям ближайших соседей. Предполагая четырехподрешеточное упорядочение со значениями спинов σ_{1a} , σ_{1b} и σ_{2a} , σ_{2b} , авторы ¹⁴³ получили для F в ПСП следующее выражение, обобщающее (27a):

$$F = \frac{1}{4} J (\sigma_{1a}\sigma_{1b} + \sigma_{2a}\sigma_{2b}) + \frac{1}{2} K (\sigma_{1a}\sigma_{2a} + \sigma_{1b}\sigma_{2b}) - \\ - \frac{1}{2} T \ln (16 \operatorname{ch} \beta H_{1a} \operatorname{ch} \beta H_{1b} \operatorname{ch} \beta H_{2a} \operatorname{ch} \beta H_{2b}), \quad (27b)$$

где $H_{1a} = J\sigma_{1b} + K\sigma_{2a} + \Delta$, $H_{1b} = J\sigma_{1a} + K\sigma_{2b} + \Delta$, $H_{2a} = J\sigma_{2b} + K\sigma_{1a} - \Delta$, $H_{2b} = J\sigma_{2a} + K\sigma_{1b} - \Delta$.

Исследование выражений (27a, б) показывает, что характер ФП и вид зависимостей $\sigma_i(T)$ и поляризации $P(T) = (\sigma_1 + \sigma_2)/v_c$ определяются двумя основными параметрами: $b = J/\Delta$ и $b' = K/\Delta$. Результаты анализа ^{28,140,8,143} удобно представить на фазовой диаграмме b, b' (рис. 16). Уравнения граничных кривых на этой диаграмме имеют вид

$$AF: \quad b' = 1, \quad DF: \quad b = 0; \quad FG: \quad b' = b + 1, \\ BCD: \quad b' = \frac{\sqrt{1+4bb'} + 1}{2} \operatorname{th} \frac{\sqrt{1+4bb'} + 1}{2(b+b')}, \quad (28) \\ DE: \quad b' = b + b'_0, \quad b'_0 = \operatorname{th}(1/b'_0) \approx 0,833.$$

Рассмотрим сначала случай однородных упорядочений (27a) ^{28,140,8}. Минимизируя выражение (27a) по σ_1 и σ_2 , найдем, что при $T \rightarrow 0$ в областях I, II, III рис. 16 энергетически выгодна СЭ фаза $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$, а в областях IV, V, VI — АСЭ фаза $\sigma_1 = -\sigma_2 = 1$. В области VII выражение (27a) при $T \rightarrow 0$ описывает не вполне упорядоченные фазы ¹⁴⁰

с $|\sigma_i| < 1$. Однако эти результаты для области VII являются, видимо, фиктивными, и связаны лишь с предположением об однородности $\langle \sigma_i^2(\mathbf{r}) \rangle$, в то время как в действительности здесь возникают неоднородные упорядочения. Так, в модели (27б) для рассматривавшейся в ¹⁴³ АСЭ фазы с $\sigma_{1a} = \sigma_{2a} = -\sigma_{1b} = -\sigma_{2b} = \eta$ (которую мы будем называть для краткости η -фазой) при $T \rightarrow 0$ $\eta \rightarrow 1$, и во всей области VII энергия η -фазы ниже энергий однородных фаз из ¹⁴⁰

с $\sigma_{1a} = \sigma_{1b}$ и $\sigma_{2a} = \sigma_{2b}$.

Обсудим теперь СЭФП в модели (27а, б). Эти ФП существуют, видимо, только при $J > 0$, так как при $J < 0$ η -фаза в (27б) по оценкам ¹⁴³ при всех T оказывается термодинамически выгоднее, чем СЭ фаза. Исследуя выражение для диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при $E = P = 0$, следующее из (27а), найдем, ⁸ что в области I имеется только одна точка Кюри T_0 (полнос $\epsilon(T)$), в областях II и IV — две таких точки T_{01} и T_{02} ,

а в областях III и V T_0 отсутствует. Поэтому при изменении T СЭ фаза возникает также и в области IV, но здесь она существует только между верхней и нижней точками Кюри в интервале $T_{c2} < T < T_{c1}$. При рассматривавшихся $J > 0$ оба эти СЭФП в ПСП (27а) оказываются II рода: $T_{c1} = T_{01}$, $T_{c2} = T_{02}$, как на рис. 15, а. В то же время в области III (и некоторой прилегающей к ней части области II) СЭФП является переходом I рода, поскольку в области III, как отмечалось, $\epsilon(T)$ остается конечной при всех T . Кроме того, как показано в недавней работе ¹⁵⁸, в очень узкой части области II, прилегающей к области IV вблизи точки F, в модели (27а) может происходить два или три СЭФП, и $P(T)$ имеет температурную зависимость типа показанной на рис. 15, в или г.

Переходы в η -фазу в модели (27б) рассматривались в ¹⁴³. В области VII происходит один такой ФП, в области VI (аналогичной области IV для СЭФП) η -фаза существует между двумя температурами T_{n1} и T_{n2} . В целом, однако, ФП в приближении (27б) и вообще случай отрицательных $J(\mathbf{R})$ в модели (26) пока мало изучены. Наличие нескольких конкурирующих взаимодействий может приводить здесь к большому разнообразию ФП при изменении T или параметров модели, включая, например, ФП в модулированные фазы, которые наблюдаются на опыте в ряде кристаллов этого типа при изменении температуры, давления или концентрации в твердых растворах.

Как обсуждается в ⁸, модель Мицуи (26), (27а) неплохо описывает все данные о термодинамике СЭФП в Rs, если считать, что параметры b, b' для Rs находятся в области IV рис. 16 вблизи точки C. Оцененные таким образом значения величин J, K, Δ, p_e приводятся в ⁸. Кроме того, эта модель может объяснять необычную концентрационную зависимость СЭ свойств в твердых растворах Rs с аммониевой сегнетовой солью ARs (получаемой заменой иона K в Rs на аммоний NH_4). С ростом концентрации x в $\text{Rs}_x\text{ARs}_{1-x}$ от $x = 0$ интервал $T_{c1} - T_{c2}$ и максимальная поляризация P_{max} на рис. 15, а уменьшаются, и при $x > 0,03$ СЭФП исчезают, хотя при T , близких к T_{ci} , чистой Rs $\epsilon(T)$ имеет максимум, размывающийся

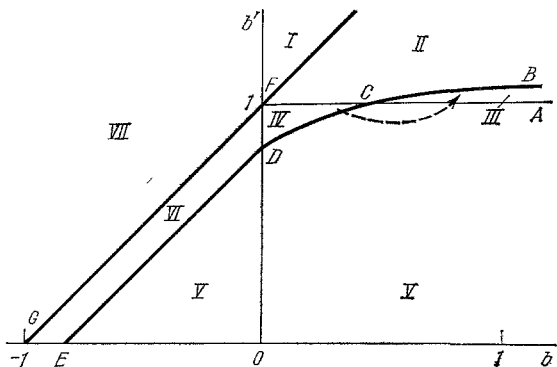


Рис. 16. Области существования СЭ и АСЭ фаз в модели Мицуи (26), (27) в переменных $b = J/\Delta$, $b' = K/\Delta$ (см. текст).

с дальнейшим ростом x . Однако при $x > 0,18$ кристалл снова становится СЭ. При этом имеется только одна точка Кюри T_c , поляризация сохраняется до $T = 0$, ФП является переходом I рода, а рост $\varepsilon(T)$ вблизи $T_c(x)$ с ростом x выражен все менее резко². По сказанному выше, это весьма необычное изменение свойств можно естественно понять в рамках описанной модели, если предположить, что изменение x приводит к эффективному изменению констант J , K , Δ так, что с ростом x изображающая точка смещается на рис. 16 по пунктирной линии, проходя последовательно области IV, V и III^{28,2}.

В работе¹⁴¹ изучалось влияние на СЭФП в Rs_xARs_{1-x} давления p . Было найдено, что с ростом p область существования СЭ фазы при малых $x < 0,03$ расширяется, а при больших $x > 0,18$ сужается. По мнению авторов¹⁴¹, это различие ставит под сомнение применимость простой модели (26) для единого описания различных СЭФП в Rs_xARs_{1-x} . Но поскольку характер зависимости параметров модели (26) от p при малых и немалых x может быть различным, и никаких оценок этих зависимостей пока не делалось, то указанное различие вряд ли можно считать существенным расхождением с качественными предсказаниями простой модели (26).

При дейтерировании Rs область существования СЭ фазы $T_{c1} - T_{c2}$ расширяется² от 42 до 57 К (хотя сами T_{ci} меняются незначительно: $(T_{c1})_{Rs} = 297$ К, $(T_{c1})_{DRs} = 308$ К). В связи с этим в^{4,142} обсуждалась возможность заметных эффектов туннелирования в Rs, описываемых гамльтонианом типа (3а), т. е. добавлением к (26) слагаемых $\sim \hbar\Omega \times (\sigma_{11}^x + \sigma_{22}^x)$. Однако экспериментальных указаний на особенности типа мягкой моды в динамике Rs (в отличие от KDP) не найдено^{8,142}. Кроме того, изменение производных по давлению dT_{ci}/dp при дейтерировании в Rs незначительно (порядка 10%, сравнительно с 80% в KDP), что также указывает на малость туннелирования⁶⁹. Поэтому изотопические эффекты в значениях T_{ci} и $P(T)$ для Rs могут быть связаны в основном не с туннелированием, а с изменением при дейтерировании констант взаимодействия и эффективных дипольных моментов⁸, например, по соотношениям типа (24).

2) ФП в гидросульфатах аммония и рубидия NH_4HSO_4 и $RbHSO_4$ (AHS и RHS). Структура и СЭФП в AHS и RHS описаны в^{2,69,143}. В RHS зависимость $P(T)$ имеет «нормальный» вид типа, показанного на рис. 11, но в AHS, как и в Rs, имеется нижняя точка Кюри T_{c2} (см. рис. 15, б). Резкое различие СЭ свойств при сходстве структур и значений T_{c1} может быть указанием на наличие в AHS и RHS конкурирующих, почти компенсирующихся ориентационных взаимодействий. Как обсуждается в¹⁴³, ФП связаны, видимо, с упорядочением в двухминимумных асимметричных потенциалах SO_4 -групп, образующих зеркально-симметричные подрешетки.

Для описания этих ФП в¹⁴³ использовалась модель (26). Наличие в AHS точки T_{c2} наводит на мысль, что значения b, b' для этого кристалла, как и для Rs, должны лежать в области IV рис. 16. Но при использовании ПСП (27) (а также и ПК с двухчастичными кластерами¹⁴³) СЭФП при $T = T_{c2}$ оказывается всегда II рода, а не первого, как на рис. 15, б. Чтобы получить наблюдаемую зависимость $P(T)$, авторы¹⁴³ предположили, что величина J в (27) для AHS зависит от T и обращается в нуль вблизи T_{c2} , однако, это предположение кажется искусственным. Кроме того, вычисленное в¹⁴³ значение энтропии перехода для RHS оказалось в 4—5 раз большим, чем наблюдаемое $S_c \approx 0,11$. Желательны, очевидно, дальнейшие исследования данных ФП.

3) ФП в нитрите натрия-серебра $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2(\text{SSN})$. Кристалл SSN имеет относительно простую орторомбическую структуру¹⁴⁴, аналогичную NaNO_2 , только ионы Na здесь чередуются с Ag. Соответственно, в одном из двух наблюдаемых положений упорядочивающейся NO_2 группы ее дипольный момент (вершина N) направлен к Na, в другом — к Ag. Имеются, таким образом, две неэквивалентные зеркально-симметричные подрешетки ионов NO_2 , и для описания СЭФП в SSN также использовалась¹⁴⁴ модель (26), (27).

ФП является переходом I рода, близкого ко второму, однако, рост $P(T)$ ниже T_c является весьма резким, много резче, чем, например, для TGS на рис. 11. Из оптических данных удается оценить также параметры заполнения каждой из подрешеток $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$ выше и ниже T_c . В¹⁴⁴ показано, что все эти данные удается неплохо описать в модели (27), если выбрать значения $b = b' \approx 1,12$, т. е. вблизи граничной кривой BC между областями III и II на рис. 16. Модель удовлетворительно описывает также температурную зависимость диэлектрической проницаемости и теплоемкости в области ФП¹⁴⁴.

4) СЭФП в триаммоний гидродисульфатах $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ (THDS и TDDS). Кристаллы THDS при изменении T и p имеют большое число СФП¹⁴⁵⁻¹⁴⁷. При $p = 0$ известно пять несегнетоэлектрических фаз I—V различной симметрии (причем одна из них, фаза III, является несоразмерной), а при давлениях $p \gtrsim \gtrsim 5$ кбар наблюдаются еще две СЭ фазы, VI и VII, с зависимостью $P(T)$ типа изображенной на рис. 15, в. В TDDS СЭ фазы наблюдаются уже при $p = 0$, а зависимость $P(T)$ при $p > 0,2$ кбар имеет вид типа рис. 15, в, а при $p < 0,2$ кбар — типа рис. 15, г.

Структуры фаз и механизмы ФП в THDS и TDDS пока мало изучены. Однако черты сходства фазовых диаграмм (p, T) в THDS и (x, T) в $\text{Rs}_x\text{ARs}_{1-x}$ и указанные особенности СЭФП позволили предположить¹⁴⁵, что эти ФП также могут быть связаны с упорядочением некоторых групп — SO_4 , NH_4 или H — в асимметричных потенциалах. Пока обсуждалась только качественная теория¹⁴⁵ двух СЭФП в THDS под давлением (см. рис. 15, в), причем наличие несегнетоэлектрического упорядочения в высокотемпературной фазе (которая в THDS, в зависимости от p , является фазой II или III) для простоты не учитывалось.

Геси¹⁴⁵ предположил, что СЭ фазы VI и VII имеют одну и ту же симметрию, и ФП при $T = T_{c2}$ является изоструктурным переходом I рода, связанным с «разрывом части АСЭ связей», скачкообразной переориентацией диполей в одной из подрешеток рис. 1, б. ФП этого типа, вообще говоря, могли бы происходить и в рамках модели (26) и, как было позднее показано в¹⁵⁸, это можно получить уже из выражения (27а), хотя только для весьма узкой области значений параметров J , K , Δ . В работе же¹⁴⁵ для получения зависимости $P(T)$ вида рис. 15, в к (27а) добавлялись слабые с четырехчастичным взаимодействием вида $\frac{1}{2}c(\sigma_1^4 + \sigma_2^4) + \frac{1}{4}d\sigma_1^2\sigma_2^2$ и исследовалась термодинамика СЭФП.

Считая (для определенности), что коэффициент $b' = K/\Delta$ линейно меняется с p , а $b = J/\Delta$, $a_3 = c/\Delta$ и $a_4 = d/\Delta$ от p не зависят, Геси получил фазовую диаграмму (p, T) для СЭФП и зависимость $P(T)$, качественно сходные с наблюдаемыми в THDS.

Правда, природа добавленных 4-частичных взаимодействий в¹⁴⁵ не обсуждалась, а использованные в расчетах $a_3 = -0,5$, $a_4 = -0,2$ не малы (сравнительно с $b = 0,45$ и $b' \sim 1$), так что эти взаимодействия вряд ли можно считать малой поправкой, которая могла бы возникнуть, напри-

мер, вследствие анигармонической связи с решеткой^{14, 95}. Кроме того, в¹⁴⁵ не обсуждалась зависимость $P(T, p)$ для TDDS, т. е. упомянутое выше «расщепление» ФП в точке T_{c2} (см. рис. 15, в) на два СЭФП в точках T_{c2} и T_{c3} (см. рис. 15, г), наблюдаемое в TDDS при $p \lesssim 0,2$ кбар¹⁴⁷. Однако модель¹⁴⁵, как и упоминавшийся результат¹⁵⁸, может иллюстрировать разнообразие и своеобразие ФППБ в системах с асимметричными потенциалами, а также чувствительность термодинамики этих ФП к деталям используемых моделей и приближений.

5) Квазиодномерные модели и расчеты методом Монте-Карло ФППБ в асимметричных потенциалах. Из изложенного выше видно, что в условиях конкурирующих, почти компенсирующихся взаимодействий, характерных для рассматриваемых ФП, существенным может быть вопрос о точности расчетов для выбранной модели. В особенности это относится к результатам о наличии промежуточных фаз и типе ФП в данные фазы (I или II рода), поскольку точность ПСП может быть недостаточной для выяснения этих вопросов. Так, зависимости $P(T)$, изображенные на рис. 15, б — г, обычно не получаются в ПСП (27), но это может быть связано не с неадекватностью модели (26) для описания данных ФП, а только с недостаточной точностью ПСП.

Попытки уточнения результатов ПСП для модели (26) обсуждались в работах^{124–126}. В¹²⁴ исследовалось точное решение одномерной модели (26) во внешнем поле E . Было показано, что, несмотря на известное формальное отсутствие ФП в одномерных системах²⁹, при достаточно малых значениях действующих на спины эффективных полей (т. е. в условиях компенсации взаимодействий) зависимости $\sigma_i(T)$ могут иметь резкие аномалии типа размытых ФП. При этом величину размытий можно делать весьма малой, варьируя, например, поле E . Было найдено, что в областях «лабильности» фазовой диаграммы, в частности, вблизи линии AF рис. 16, могут возникать своеобразные зависимости $P(T)$, причем не только типа, изображенного на рис. 15, а, но и на рис. 15, б, т. е. отсутствующие в ПСП.

В¹²⁵ исследовался квазиодномерный вариант модели (26), т. е. взаимодействия ближайших соседей в двух неэквивалентных цепочках и между ними учитывались точно, а взаимодействия с другими цепочками и с более удаленными соседями — в ПСП. Как показано в¹²⁵, такое «частичное» уточнение расчетов приводит к некоторому смещению кривой BCD на рис. 16 вверх и к некоторому расширению (сравнительно с областью, найденной в ПСП в¹⁵⁸) той области значений параметров, в которой зависимость $P(T)$ имеет вид типа, показанного на рис. 15, г. Кроме того, в областях IV и VI ФП из промежуточной СЭ в несегнетоэлектрическую фазу при $T = T_{c2}$ может быть не только II рода, как на рис. 15, а, г, но и I рода, как на рис. 15, б. Эти результаты вновь иллюстрируют термодинамическую лабильность и разнообразие ФП в моделях типа (26) и возможные неточности ПСП при их описании.

Для нескольких типов двумерных и трехмерных решеток ФП в модели (26) исследовался методом Монте-Карло¹²⁶. Число частиц («спинов») в расчетах составляло $N \lesssim 2 \cdot 10^3$. Конечность N приводит к размытию всех ФП, что затрудняет исследование промежуточных СЭ фаз, характеризующихся небольшими значениями $T_{c1} - T_{c2}$ и $P_{\max}$. Однако результаты¹²⁶ вновь указывают на большую чувствительность термодинамики модели (26) к деталям структуры и взаимодействий. Найдено, в частности, что (в отличие от результатов ПСП) возможность появления промежуточных фаз существенно зависит от типа решетки, а ФП в эти фазы оказываются всегда II рода. Заметим, однако, что в¹²⁶ рассматривались только

взаимодействия ближайших соседей. В реальных же системах имеются также и кулоновские дальниедействия и другие взаимодействия ближайших соседей, так что ПСП может иметь здесь большую точность, чем для обсуждавшейся в ¹²⁶ модели с короткодействием.

Дальнейшие исследования как самой модели Мицуи (26), так и ее обобщений и детализаций применительно к реальным кристаллам, кажутся весьма интересными, тем более что наличие зеркально-симметричных подрешеток с асимметричными потенциалами характерно, видимо, для очень многих кристаллов с СФППБ.

в) Полиориентационные ФППБ

Исследования последних лет показали широкую распространенность «многоступенчатых» СФП, в которых между высоко- и низкотемпературной фазами наблюдается ряд промежуточных фаз, соразмерных или несоразмерных. Так, упоминавшийся выше кристалл THDS при $p = 0$ испытывает 4 СФП, многие кристаллы типа $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{BX}_4$, например LiRbSO_4 или $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$, имеют до 4—5 ФП ^{148, 149} и т. д.; под давлением часто наблюдаются дополнительные фазы. Механизмы большинства этих ФП пока мало изучены. Не всегда ясно, в частности, относятся ли они к типу ПБ или к типу смещения (хотя наблюдаемые в ряде случаев немалые значения энтропий перехода $S_c \gg 1$ позволяют предполагать механизмы ПБ ^{2, 8}). Поэтому пока такие ФП описываются в основном с помощью феноменологических разложений термодинамических потенциалов (типа обычного разложения Ландау) по степеням нескольких параметров порядка η_i ; эти разложения содержат большое число неизвестных коэффициентов, меняющихся, вообще говоря, и с температурой, и с давлением (см. например, ^{11, 148}).

Имеющиеся попытки микроподходов к многоступенчатым ФППБ связаны с рассмотрением полиориентационных ФП (ПОФП), в которых ориентирующаяся группа в неупорядоченной фазе (реальной или виртуальной) имеет $q > 2$ эквивалентных потенциальных минимумов. Для полиориентационных систем, как показано ниже, наличие ряда последовательных ФП при понижении T является типичным и характерным. Это связано либо с образованием промежуточных частично-упорядоченных фаз, когда преимущественно занята только часть из $q > 2$ допустимых ориентаций, либо с ФП I рода между почти упорядоченными фазами разной симметрии. Пока обсуждались только относительно простые ПОФП в соразмерные фазы, хотя естественно ожидать, что наличие дополнительных степеней свободы, связанных с полиориентационностью, может способствовать также образованию сложных упорядочений и несоразмерных фаз.

1) Общие формулы ПСП для ПОФП. Как отмечено в ¹⁵⁰, задача о ПОФП с гамильтонианом (1) формально аналогична задаче о ФППБ в многокомпонентном сплаве замещения. Поэтому при описании термодинамики ПОФП в ПСП (которое использовалось во всех имеющихся работах по теории ПОФП ^{149–154}) удобно пользоваться развитым для сплавов вариантом ПСП — методом «концентрационных волн» ⁷. Расчеты в этом методе оказываются более простыми и стандартными, чем при других возможных формулировках (например, ¹⁵³) вследствие максимального использования соотношений симметрии кристалла.

Для простоты ограничимся в (1) случаем отсутствия асимметрии $\Delta_i = 0$. Тогда выражения ПСП для свободной энергии F и среднего заполнения

ния i -й ориентации $n_i(\mathbf{r}) = \langle c_i(\mathbf{r}) \rangle$ можно записать в виде ¹⁵⁰⁻¹⁵²

$$F = \frac{1}{2} \sum_{ri} V_i(\mathbf{r}) n_i(\mathbf{r}) - T \sum_{\mathbf{r}} \ln \sum_i \exp [\beta V_i(\mathbf{r})], \quad (29a)$$

$$n_i(\mathbf{r}) = \frac{\exp [\beta V_i(\mathbf{r})]}{\sum_j \exp [\beta V_j(\mathbf{r})]}, \quad V_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} V_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}'), \quad (29б)$$

$$n_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha s} \eta_{\alpha s} \sum_l \gamma_{\alpha}(\mathbf{k}_{ls}) u_{\alpha}^2(\mathbf{k}_{ls}) \exp (i \mathbf{k}_{ls} \mathbf{r}). \quad (29в)$$

Здесь векторы $\mathbf{k}_{ls}$ звезды $\mathbf{k}_s$ определяют периоды сверхструктур, $\eta_{\alpha s}$ — параметры порядка, а $u_{\alpha}^i(\mathbf{k}_{ls})$ — собственный вектор уравнения

$$\sum_j V_{ij}(\mathbf{k}_{ls}) u_{\alpha}^j(\mathbf{k}_{ls}) = \lambda_{\alpha}(\mathbf{k}_s) u_{\alpha}^i(\mathbf{k}_{ls}), \quad (30a)$$

$$V_{ij}(\mathbf{k}_{ls}) = \sum_{\mathbf{r}} V_{ij}(\mathbf{r}) \exp (-i \mathbf{k}_{ls} \mathbf{r}), \quad (30б)$$

соответствующий собственному значению $\lambda_{\alpha}(\mathbf{k}_s)$. Нормирующие числа $\gamma_{\alpha}(\mathbf{k}_{ls})$ в (29в) определяются из условия, чтобы в упорядоченной фазе, когда $\eta_{\alpha s} = 1$, $n_i(\mathbf{r})$ принимало только два значения, 0 или 1. Уравнения согласования (29б) эквивалентны, как обычно, условиям минимальности F по $\eta_{\alpha s}$: $\partial F / \partial \eta_{\alpha s} = 0$, которые и используются в реальных расчетах. Выражения для F (29a) через $\eta_{\alpha s}$ и параметры взаимодействия $\lambda_{\alpha}(\mathbf{k}_s)$ оказываются довольно простыми даже в случаях нескольких упорядочивающихся подрешеток ^{149, 151}. Детали данного метода и его применения к описанию ряда ФП в сплавах обсуждаются в ⁷, применения к ПОФП — в ¹⁴⁹⁻¹⁵².

2) Модель ФП в кристаллах типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{BX}_4$. В кристаллах семейства $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{BX}_4$, где Me — одновалентный ион (щелочной металл, NH_4 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ и т. д.), а $\text{BX}_4 = \text{SO}_4$, SeO_4 , ZnCl_4 , CuBr_4 и т. п., наблюдаются разнообразные СФП (включая многоступенчатые), которые связаны в основном, видимо, с ориентационным упорядочением групп BX_4 . Структура этих кристаллов описана в ¹⁴⁹. В высокотемпературной β -фазе они обычно имеют симметрию D_{2h}^{16} и содержат 4 молекулы в элементарной ячейке, а группы BX_4 разупорядочены между двумя ориентациями. Имеются, однако, экспериментальные указания на то, что β -фаза есть искаженная форма высокосимметричной гексагональной α -фазы (прафазы) симметрии D_{3h}^4 с двумя молекулами в ячейке ^{11, 149}. В ¹⁴⁹ предположено, что группа BX_4 в α -фазе имеет 4 эквивалентных ориентации, с учетом симметрии решетки выписан гамильтониан (1) для этой модели и в ПСП (29), (30) исследованы различные ПОФП. Для простоты рассматривались только четыре различные полностью упорядоченные фазы γ_i , наиболее часто встречаемые в кристаллах данного семейства.

Результаты ¹⁴⁹ хорошо иллюстрируют отмечавшиеся выше общие свойства ПОФП. Во всех рассмотренных случаях ФП из α -фазы в упорядоченные фазы γ_i происходят через одну или несколько частично упорядоченных фаз. Кроме того, при некоторых соотношениях между параметрами модели возможны ФП I рода между почти полностью упорядоченными фазами. В качестве иллюстрации в ¹⁴⁹ рассмотрены ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS), $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и LiRbSO_4 . Показано, что наблюдаемые в этих кристаллах последовательности фаз и характер ФП между ними (I или II рода) можно описать используемой простой моделью, хотя обсуждение термодинамики ФП требует развития и уточнения модели. Так, для описания СЭФП в AS необходимо, видимо, учесть также двухподрешеточное упорядочение ионов NH_4 , обсуждавшееся в п. а) гл. 4, а для коли-

чественных оценок теплоемкости, энтропий перехода и т. п. ПСП (29) оказывается, видимо, недостаточным.

3) ФП в кристаллах $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$, где $\text{Me}=\text{Cd}$ или Mn , являются пока единственными из ПОФП, для которых предложены достаточно подробные модельные теории с попытками количественных оценок^{151, 153}. ФП связаны с упорядочением метил-аммониевых (МА) групп CH_3NH_3 , имеющих в тетрагональной высокотемпературной фазе (ТВТФ) 4 равновероятных ориентации. При понижении T происходит 3 последовательных ФП: в ромбическую фазу (РФ), тетрагональную низкотемпературную (ТНТФ) и моноклинную (МФ). Как показано в^{153, 151}, при использовании модели (I) и ПСП (29), (30) в данных кристаллах возможен только один ФП ТВТФ — РФ. Чтобы описать ФП РФ — ТНТФ, авторы^{151, 153} добавляли к гамильтониану (1) слагаемые с 3- и 4-частичным взаимодействием МА-групп, наличие которых связывалось с ковалентными эффектами связей $\text{N} - \text{H} \dots \text{Cl}$. При этом удается получить промежуточную ТНТФ, однако, низкотемпературной фазой при этом снова оказывается РФ, а не наблюдаемая на опыте МФ (рис. 17).

Как обсуждается в¹⁵³, наблюдаемая МФ, по-видимому, вообще не может быть описана приближением «жесткой решетки» — моделью (I), и для ее получения в¹⁵³ феноменологически вводилась нелинейная связь деформаций решетки с ориентационными переменными. Происхождение этой нелинейности объяснялось влиянием упомянутых $\text{N} - \text{H} \dots \text{Cl}$ связей на структурную устойчивость кристалла. Заметим также, что для получения промежуточной ТНТФ в моделях^{151, 153} использовались весьма большие константы многочастичных взаимодействий, в 20 раз¹⁵³ или в 1,5—2 раза¹⁵¹, превосходившие константы парных взаимодействий, что не слишком хорошо согласуется с модельными выражениями для этих констант в^{153, 151}. Это еще раз иллюстрирует необходимость уточнений простой модели (I) и (или) ПСП при попытках количественного описания реальных ПОФП.

4) Модели ФП в цианидах щелочных металлов и в кристаллах типа RbNO_3 . Модель (I) и ПСП (29), (30) применялись также к описанию ФП в кристаллах типа MeCN ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), связанных с упорядочением CN -групп¹⁵². Кристаллы NaCN , KCN и RbCN , имеющие структуру типа NaCl , описывались 12-ориентационной моделью, кристалл CsCN структуры CsCl — 8-ориентационной моделью. Так же, как и в случае кристаллов типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{BX}_4$, эти модели и метод при определенном выборе констант оказываются достаточными для получения наблюдаемых последовательностей и характера ФП в NaCN ,

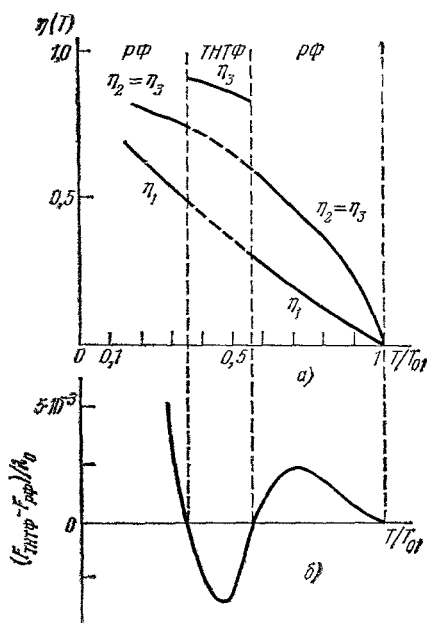


Рис. 17. Температурные зависимости параметров порядка (а) и разности свободных энергий (б) ромбической и тетрагональной низкотемпературной фаз (РФ и ТНТФ) для кристалла $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ в модели¹⁵¹ с трех- и четырехчастичными взаимодействиями (см. текст).

KCN и CsCN и для качественного описания термодинамики этих ФП. Однако для RbCN описание наблюдаемого ФП с учетверением элементарной ячейки оказывается затруднительным. Кроме того, при $p \geq 2-5$ кбар в KCN, например, наблюдаются более сложные упорядочения¹⁵⁴, не рассматривавшиеся в¹⁵². Заметим, наконец, что кристаллы типа MeCN относятся скорее к типу ионно-молекулярных, чем ионно-ковалентных, а амплитуды либрационных колебаний групп CN в них не малы¹³⁵. Поэтому для их количественного описания более адекватны, видимо, «непрерывные» модели (4), (5), чем «дискретная» (I).

Кристаллы RbNO₃ и NH₄NO₃ (RN и AN) имеют соответственно 3 и 4 СФП¹⁵⁵, связанных как с ориентационным упорядочением групп NO₃, так и с перестройкой решетки (например, от типа NaCl к типу CsCl в RN). В¹⁵⁵ обсуждалась 12-ориентационная модель ФП между фазами III и IV в RN и фазами I и II в AN, связанных с упорядочением групп NO₃ в структуре типа CsCl. Рассматривались в основном корреляции ориентаций NO₃ без подробного обсуждения термодинамики ФП. Авторы¹⁵⁵ замечают, однако, что вычисленная в ПСП энтропия перехода в RN оказывается вдвое большей, чем на опыте. Это может указывать на существенные эффекты корреляции и неприменимость ПСП для количественных оценок термодинамики данных ФП.

Резюмируя сказанное в этом разделе, можно отметить, что модель (I) и ПСП (29), (30), по-видимому, могут использоваться для качественных обсуждений возможных последовательностей ПОФП и оценок параметров взаимодействий, являясь необходимым первым этапом рассмотрения. Более детальные обсуждения требуют развития и уточнений модели и методов расчета.

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Изложенное выше позволяет сделать следующие выводы о состоянии микроскопических теорий СФППБ.

1. Для значительного большинства реальных СФППБ характерно наличие достаточно сильных короткодействующих корреляций, учет которых необходим при попытках количественного описания данных ФП. Во многих системах (например, при точном или приближенном выполнении правила льда в кристаллах с водородными связями) эти корреляции приводят к качественным отличиям термодинамики ФП сравнительно с ФП других типов.

2. При должном учете этих корреляций (для чего в ряде случаев достаточным оказывается приближение кластеров) использование простых гамильтонианов типа (1)—(3) позволяет получать количественное описание термодинамики ФП (см., например, рис. 9 и 13).

3. Попытки микроскопических расчетов параметров в гамильтонианах (1)—(3) пока немногочисленны и связаны в основном с учетом электростатических взаимодействий и феноменологическим описанием короткодействий. Для ионно-молекулярных и молекулярных кристаллов эти расчеты кажутся более надежными, однако, и здесь значения мультипольных моментов молекул оказываются обычно подгоночными параметрами теории (см., например, ^{135, 30}). Тем не менее, в ряде случаев такие расчеты позволили понять существенные черты рассматриваемых ФППБ, как, например, в моделях KFST¹³⁰, NaNO₂^{120, 24}, NH₄X⁴², KCN¹³⁵ и т. д. В тех случаях, когда параметры гамильтонианов (1)—(3) удается достаточно надежно оценить из термодинамики ФП для целого ряда аналогичных кристаллов (как для семейства KDP¹⁵ или NH₄X⁴²) весьма полезным для уточнения представлений об ФП кажется сопоставление

этих оценок с полумикроскопическими расчетами данных параметров и с экспериментальными данными об изменении структуры с составом и давлением (например, с работами ^{70, 79, 80} для KDP).

4. Наличие неэквивалентных упорядочивающихся групп, асимметрии потенциальных минимумов и многоминимумных потенциалов может объяснять своеобразные особенности термодинамики и фазовых диаграмм, наблюдаемые в большом числе СФППБ (см. рис. 14—17). Для описания этих особенностей простые модели (1)—(3) также могут быть достаточны. Однако при попытках количественных сопоставлений с экспериментом использование приближения среднего поля часто приводит к трудностям, которые пока преодолевались обычно добавлением к гамильтонианам (1)—(3) немалых многочастичных взаимодействий, как в работах Хасебе ¹³⁹ для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Геси ¹⁴⁵ для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, Блиница и др. ¹⁵³ для $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ и т. п. Как обсуждалось выше (в частности, п. б) гл. 4), возможно, что при использовании приближений, более точных, чем ПСП, добавление таких членов не будет необходимым.

5. Даже качественные следствия простых моделей ФППБ (1), (2) исследованы пока недостаточно. Так, для модели Мицуи (26) не вполне ясно термодинамическое поведение в случаях, когда все или некоторые из констант $J(\mathbf{R})$ отрицательны, в частности, в областях VI и VII на рис. 16. Как уже отмечалось, здесь не исключено возникновение несоразмерных фаз. Не исследовались пока эффекты корреляций и анизотропии взаимодействий в моделях (4) полиориентационных ФП, где также есть основания ожидать появления несоразмерных фаз (часто наблюдаемых на опыте), и т. д.

6. Наконец, общей очевидной проблемой микроскопического описания СФППБ является уточнение данных о структуре и механизмах реальных ФП с целью детализации микроскопических гамильтонианов, включая, например, выяснение природы упорядочивающихся групп и структур промежуточных фаз в сложных кристаллах (таких, как $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{BX}_4$ и т. п.), описание возможных нелинейных взаимодействий с искажениями решетки (например, в кристаллах типа $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ ¹⁵³) и т. д. Но, как отмечалось, при обсуждении термодинамических следствий таких уточнений простое приближение среднего поля может быть недостаточным для рассмотрения количественных вопросов, например, о многоступенчатых ФП. При обсуждении таких вопросов уточнения моделей должны, видимо, сопровождаться также попытками уточнений расчетов.

Авторы глубоко благодарны М. С. Блантеру, Н. Р. Иванову, А. П. Леванюку, Б. А. Струкову, Ю. А. Фрейману и Л. А. Шувалову за многочисленные советы, помощь и замечания.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР, Красноярск
Институт физики полупроводников
АН Лит.ССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики — М., ИЛ, 1960.
2. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы — М.: Мир, 1965.
3. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исаков В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — Л.: Наука, 1971.
4. Блинец Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — М.: Мир, 1975.

5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы— М.: Мир, 1981
6. Cowley R. A.— *Adv. Phys.*, 1980, v. 29, p. 1.
Bruse A. D.— *Ibid.*, p. 111.
Bruse A. D., Cowley R. A.— *Ibid.*, p. 249.
7. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов — М.: Наука, 1974; *Progr. Mater. Sci.*, 1978, v. 22, p. 1.
8. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков — М.: Наука, 1973.
9. Lieb E. H., Wu F. Y.— In: *Phase Transitions and Critical Phenomena*/Ed. by C. Domb, M. S. Green — N.Y.: Academic, 1971.— v. 1, p. 332.
10. Леванюк А. П., Санников Д. Г.— УФН, 1974, т. 112, с. 561.
11. Ishibashi Y., Takagi Y.— *Japan J. Appl. Phys.*, 1976, v. 15, p. 1621.
12. Pauling L.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, v. 57, p. 2680.
13. Slater J. C.— *J. Chem. Phys.*, 1941, v. 9, p. 16.
14. Вакс В. Г., Ларкин А. И.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 975.
15. Vaks V. G., Zein N. E., Strukov B. A.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1975, v. 30, p. 801.
16. Hamilton W. C., Ibers J. A. *Hydrogen Bonding in Solids.* — N.Y.: W. Benjamin, 1968.
17. Вакс В. Г., Зиненко В. И.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 650.
18. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов — М.: Физматгиз, 1958.
Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов — М.: Наука, 1966.— Гл. 5.
19. James H. M., Raich J. C. — *Phys. Rev.*, 1967, v. 162, p. 649.
20. James H. M., Keenan T. A.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, p. 12.
21. Maki K., Kataoka Y., Yamamoto T.— *Ibid.*, 1979, v. 70, p. 655.
22. Слюсарев В. А., Фрейман Ю. А.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 646.
23. Michel K. H., Naudts J.— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 547.
24. Ehrhardt K. D., Michel K. H.— *Zs. Phys. Ser. B*, 1981, Bd. 44, S. 547.
25. Domb C.— *Adv. Phys.*, 1960, v. 9, p. 149.
26. Burley D. M.— In: *Phase Transitions and Critical Phenomena*/Ed. by C. Domb, M. S. Green — Lnd.; N.Y.: Academic Press, 1972.— p. 329.
27. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма.— М.: Наука, 1975.
28. Mitsui T.— *Phys. Rev.*, 1958, v. 111, p. 1259.
29. Вакс В. Г., Ларкин А. И., Пикин С. А.— ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 361; 1967, т. 53, с. 281, 1089.
30. Анцыгина Т. И., Слюсарев В. А., Фрейман Ю. А., Эренбург А. И.— ФНТ, 1982, т. 8, с. 199.
31. Raich J. C., Gillis N. S., Anderson A. B.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 1309.
Raich J. C., Gillis N. S.— *Ibid.*, 1977, v. 66, p. 846.
32. Tokunaga M., Matsubara T.— *Progr. Theor. Phys.*, 1966, v. 35, p. 581.
33. Blinc R., Svetina S.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 147, p. 423, 430.
34. Sullivan N. S.— *J. de Phys.*, 1976, t. 37, p. 981, 1209.
35. Вакс В. Г., Галицкий В. М., Ларкин А. И.— ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 1592.
36. Kobayashi K.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, v. 24, p. 497.
37. Banerjee S., Nath D., Chaudhuri B. K. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1981, v. 24, p. 6469.
38. Вакс В. Г., Зейн Н. Е.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 1082.
39. Vaks V. G., Zein N. E.— *Ferroelectrics*, 1974, v. 6, p. 251.
40. Вакс В. Г., Зейн Н. Е.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 1616.
41. Vaks V. G., Zinenko V. I.— *Sol. State Comm.*, 1981, v. 39, p. 643.
42. Vaks V. G., Schneider V. E.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1976, v. 35, p. 61.
43. Lee R. J., Raich J. C.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1972, v. 5, p. 1591.
44. Yang C. N.— *J. Chem. Phys.*, 1945, v. 13, p. 66.
Li Y. Y.— *Ibid.*, 1949, v. 17, p. 447; *Phys. Rev.*, 1949, v. 76, p. 972.
45. Osorio R., Falicov L. M.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1982, v. 43, p. 73.
46. Silsbee H. B., Uehling E. A., Schmidt V. H.— *Phys. Rev.*, 1964, v. 133, p. A165.
47. Вдовиченко Н. В.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 715; 1965, т. 48, с. 526.
48. Вакс В. Г., Ларкин А. И., Овчинников Ю. Н.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 1180.
49. Вакс В. Г., Гейликман М. Б.— ЖЭТФ, 1971, т. 66, с. 330.
50. Гейликман М. Б.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 1166.
51. Andre G. — *J. de Phys.*, 1979, t. 40, p. 479.
Глазман Л. И., Цукерник В. М.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 410.

52. Fisher M. E., Selke W.— Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 1502; Phil. Trans. Roy. Soc., 1981, v. 302, p. 1.
53. Huse D. A., Fisher M. E., Yeomans J. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 180.
54. Sutherland B., Yang C. N., Yang C. P.— Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 588.
55. Baxter R. J.— J. Stat. Phys., 1973, v. 8, p. 25.
56. Nagle J. F.— Comm. Math. Phys., 1969, v. 13, p. 62.
57. Baxter R. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 1, p. 2199.
58. Salinas S. R., Nagle J. F.— Ibid., 1974, v. 9, p. 4920.
59. Youngblood R., Kjems J. K.— Ibid., 1979, v. 20, p. 3792.
60. Allen G. R.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3299.
61. Baxter R. J.— Ann. of Phys., 1972, v. 70, p. 193.
62. Kadanoff L. P., Wegner F. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 3989.
63. Hsue C. C., Lin K. Y., Wu F. Y.— Ibid., 1975, v. 12, p. 429.
64. Baxter R. J., Wu F. Y.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 1294; Austr. J. Phys., 1974, v. 27, p. 357, 369.
65. Suzuki M.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 507.
- Urumov V.— Phys. Lett., 1980, v. 78, p. 95.
66. Wu F. Y.— Rev. Mod. Phys., 1982, v. 54, p. 235.
67. The Hydrogen Bond/Ed. by P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy.— V. 1, 2. — Amsterdam: North-Holland, 1976.
68. Brinkman J.— Ibid.— V. 1, p. 217.
69. Samara G. A.— Ferroelectrics, 1978, v. 20, p. 87.
70. Lawrence M. C., Robertson G. N.— Ferroelectrics, 1981, v. 34, p. 179; J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. 4559.
71. Giaque W. F., Stout J. W.— J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 1144.
72. Clayton J. O., Giaque W. F.— Ibid., 1932, v. 54, p. 2610.
- Blue R. W., Giaque W. F.— Ibid., 1935, v. 57, p. 991.
73. Nagle J. F.— J. Math. Phys., 1966, v. 7, p. 1484.
74. Sacchetti F., Mazzacurati W., Menzinger F., Ricci M. A.— J. Phys. Ser. C, 1982, v. 15, p. 1.
75. Johari G. P., Whalley E.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1333.
76. Minagawa I.— J. Phys. Soc. Japan, 1981, v. 50, p. 3669.
77. Fletcher N. H.— Rept. Progr. Phys., 1971, v. 34, p. 913.
78. Haus J. W., Tanaka T.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 2148.
79. Nelmes R. J., Meyer G. M., Tibballs J. E.— J. Phys. Ser. C, 1982, v. 15, p. 59.
80. Tibballs J. E., Nelmes R. J., McIntyre G. J.— Ibid., p. 37.
81. Torstveit S.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 4431.
82. Peercy P. S.— Ibid., 1975, v. 12, p. 2725; 1976, v. 13, p. 3946.
- Peercy P. S., Samara G. A.— Ibid., 1973, v. 8, p. 2033.
83. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 1545; 1974, v. 37, p. 1035.
84. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 1297.
85. Samuelsen E. J., Semmingsen D.— J. Phys. Chem. Sol., 1977, v. 38, p. 1275.
86. Barth E., Helwig J., Maier H. D., Muser H. E., Petersson J.— Zs. Phys. Ser. B, 1979, Bd. 34, S. 393.
87. Samara G. A., Semmingsen D.— J. Chem. Phys., 1979, v. 72, p. 1401.
88. Fjaer E., Grip J., Samuelsen E. J.— J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. 3057.
89. Zinenko V. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1976, v. 78, p. 721.
90. Stilck J. F., Salinas S. R.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1368.
91. Schneider V. E., Tornau E. E.— Phys. Stat Sol. Ser. b, 1981, v. 107, p. 491.
92. Matsushita E., Yoshimitsu K., Matsubara T.— Progr. Theor. Phys., 1980, v. 64, p. 1176.
93. Deininghaus V.— Zs. Phys. Ser. B, 1981, Bd. 45, S. 71.
94. Deininghaus V., Mehring M.— Sol. State Comm., 1981, v. 39, p. 1257.
- Maier H. D., Muser H. E., Petersson J.— Zs. Phys. Ser. B, 1982, Bd. 46, S. 251.
95. Ларкин А. И., Пикин С. А.— ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 1665.
96. Plascak J. A., Salinas S. R.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 83, p. 545.
97. Matsuo T., Kume Y., Suga H., Seki S.— J. Phys. and Chem. Sol., 1976, v. 37, p. 499.
98. Matsuo T., Tatsumi M., Suga N., Seki S.— Sol. State Comm., 1973, v. 13, p. 1893; Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, p. 716, 728.

99. Mognaschi E. R., Rigamonti A., Mena fra L.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 14, p. 2005.
100. Salinas S. R., Nagle J. F.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1976, v. 41, p. 1643.
101. Ishibashi Y.— *Ibid.*, 1980, v. 49, p. 619.
Banerjee S., Nath D., Chaudhuri B. K.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1982, v. 25, p. 1883.
102. Youngblood R., Axe J. D.— *Ibid.*, 1978, v. 17, p. 3639; 1981, v. 23, p. 232.
103. Hamano K., Ema K., Iwane Y.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1978, v. 44, p. 933.
Suzuki I., Okado K.— *Ibid.*, 1979, v. 47, p. 1023.
104. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y.— *Ibid.*, 1973, v. 34, p. 888.
105. Allen G. R., Nagle J. F.— *J. Phys. Ser. C*, 1975, v. 8, p. 2788.
106. Chomnilpan S., Liminga R., Tellgren R.— *J. Appl. Cryst.*, 1980, v. 15, p. 176.
107. Sorge G., Thamke B., Schmidt G., Schuvalov L. A.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1980, v. 62, p. K95.
Levstik A., Müser N. E., Luther G.— *Ibid.*, 1978, v. 50, p. 459; *Ferroelectrics*, 1980, v. 23, p. 15.
108. Rudyak V. M., Ivanova T. I.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1980, v. 49, Suppl. B, p. 134.
109. Blinc R., Zeks B., Chaves A. S.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1980, v. 22, p. 3486.
110. Sorge G., Almeida A., Schuvalov L. A., Fedosyuk R. M.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1981, v. 86, p. 245.
111. Tsukui M., Sumita M., Makita Y.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1980, v. 49, p. 427.
112. Vinogradova I. S.— *J. Sol. State Chem.*, 1981, v. 40, p. 361.
113. Carvalho A. V., Salinas S. R.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1978, v. 44, p. 238.
114. Зиненко В. И.— *ЖЭТФ*, 1979, т. 21, с. 1819.
115. Lopez-Echarri A., Tello M. J., Jubindo M. A. P.— *Sol. State Comm.*, 1981, v. 38, p. 383.
116. Yasuda N., Okamoto M., Shimizu H., Fujimoto S.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 1311.
117. Blinc R., Zeks B., Levstik A., Filipic C., Slak J., Burger M., Zupancic I., Schuvalov L. A., Baranov A. I.— *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 43, p. 231.
118. Blinc R., Sa Barreto F. C.— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 6031.
119. Зиненко В. И., Томшина Н. Г.— *ФТТ*, 1982, т. 24, с. 480.
120. Yamada Y., Yamada T.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1966, v. 21, p. 2167.
121. Sakurai J., Cowley R. A., Dolling G.— *Ibid.*, 1970, v. 28, p. 1426.
122. Hamano K., Ema K.— *Ibid.*, 1978, v. 45, p. 923.
123. Matsunaga H.— *Ibid.*, 1982, v. 51, p. 864.
124. Белослудов В. Р., Власова А. А., Набутовский В. И., Шнейдер В. Е.— *ЖЭТФ*, 1979, т. 77, с. 270.
125. Торнау Э. Э., Шнейдер В. Е.— *Письма ЖЭТФ*, 1980, т. 31, с. 385.
Власова А. А., Стаменкович С., Торнау Э. Э., Шнейдер В. Е.— *ФТТ*, 1981, т. 23, с. 413.
126. Zinenko V. I., Tomshina N. G.— *J. Phys. Ser. C*, 1983, v. 16, p. 4997.
127. Gonzalo J. A., Lopez-Alonso J. R.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1964, v. 25, p. 303.
Gonzalo J. A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 1, p. 3125.
128. Ema K., Katayama M., Ikeda Y., Hamano K.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1979, v. 46, p. 347; 1980, v. 49, Suppl. B, p. 181.
Tsujimi Y., Yagi T., Tatsuzaki I.— *Ibid.*, 1982, v. 51, p. 699.
129. Waku S., Masuno K., Tanaka T., Iwasaki H.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, v. 15, p. 1185.
Savatinova I., Anachkova E.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1977, v. 82, p. 677.
130. Massidda V.— *J. Phys. Ser. C*, 1978, v. 11, p. 2865; *Ferroelectrics*, 1981, v. 34, p. 187.
131. Tokunaga M., Yagi T.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1978, v. 44, p. 1894.
132. Yamada Y., Mori M., Noda Y.— *Ibid.*, 1972, v. 32, p. 1565.
133. Huller A.— *Zs. Phys.*, 1972, Bd. 254, S. 456; 1974, Bd. 270, S. 343.
134. Garland C. W., Leung R. C., Zahradnik C.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 3158.
Garland C. W., Lushington K. J., Leung R. C.— *Ibid.*, p. 3165.
135. Bounds D. G., Klein M. L., McDonald I. R.— *Phys. Rev. Lett.*, 1981, v. 46, p. 1682.

136. Власова А. А.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 1367.
137. Dvořák V., Ishibashi Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 41, p. 548.
138. Zinenko V. I., Alexandrov K. S.— Sol. State Comm., 1977, v. 22, p. 527.
139. Hasebe K.— J. Phys. Soc. Japan, 1981, v. 50, p. 2660.
140. Ishibashi Y., Takagi Y.— Ibid., 1972, v. 32, p. 723.
141. Gesi K., Ozawa K.— Ibid., 1980, v. 48, p. 2003.
142. Chaudhuri B. K., Atake T., Ganguli S., Chihara H.— Ibid., v. 49, p. 608.
Mori K.— Ferroelectrics, 1981, v. 31, p. 173.
143. Блат Д. Х., Зиненко В. И.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 3599.
144. Watarai S., Matsubara T.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 45, p. 1807; Sol. State Comm., 1980, v. 35, p. 619.
145. Gesi K.— J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 43, p. 1941.
146. Osaka T., Makita Y., Gesi K.— Ibid., p. 933.
147. Gesi K., Ozawa K., Osaka T., Makita Y.— Ibid., 1978, v. 44, p. 689.
148. Mashiyama H.— Ibid., 1980, v. 49, p. 2270.
Ishibashi Y., Sugiyama J., Sawada A.— Ibid., 1981, v. 50, p. 2500.
Gesi K.— Ibid., 1982, v. 51, p. 1043.
149. Блат Д. Х., Зиненко В. И., Александров К. С.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 184.
150. Бадалян Д. А., Хачатурян А. Г., Китайгородский А. П.— Кристаллография, 1969, т. 14, с. 404.
151. Блат Д. Х., Зиненко В. И.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 1009.
152. Блат Д. Х., Зиненко В. И.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 974.
153. Blinc R., Žekš B., Kind R.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 3409; 197, v. 49, p. 3743.
154. Dultz W., Otto H. H., Krause H., Buevov J. L.— Ibid., 1981, v. 24, p. 1287.
155. Shinnaka Y., Yamamoto S.— J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 37, p. 724; 1981, v. 50, p. 2091.
156. Reunaud F.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1982, v. 72, p. 11.
157. Тараскин С. А., Струков Б. А., Мелешина В. А.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 1386.
Tobon R., Gordon J. E.— Ferroelectrics, 1977, v. 17, p. 409.
158. Suzuki J., Ishibashi Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1982, v. 51, p. 2209.