

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

515.164:517.925:536.42

**МЕТОДЫ ТЕОРИИ ОСОБЕННОСТЕЙ
В ФЕНОМЕНОЛОГИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ***Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, С.В. Павлов*(Ростовский государственный педагогический институт,
НИИ физики при РГУ, Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова)**СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	109
2. Структурная устойчивость	1 1 3
2.1. Некоторые определения из теории особенностей. 2.2. Структурная устойчивость и повторяемость эксперимента. Вырождения случайные и типичные. 2.3. Лемма расщепления. Выделение термодинамически неустойчивых подсистем. 2.4. Дифференцируемая эквивалентность. Действие группы $\text{Diff } \varepsilon$ на пространстве потенциалов Ландау.	
3. Алгоритм приведения особенности к нормальной форме	120
3.1. Нормальные формы. Алгоритм приведения особенности потенциала Ландау к нормальной форме. 3.2. Структура локальной алгебры особенности. 3.3. Глобальная минимальность потенциалов Ландау. 3.4. Варьируемые параметры и модули.	
4. Специфика алгоритма приведения особенностей к нормальной форме при наличии симметрии	125
4.1. Симметрия потенциала Ландау и специфика алгоритма приведения особенностей к нормальной форме. Эквивариантные диффеоморфизмы. Векторные поля на многообразии орбит. 4.2. Пример кубического сегнетоэластика.	
5. Построение феноменологических моделей с многокомпонентным параметром порядка	129
5.1. Структурно-устойчивые термодинамические потенциалы, описывающие фазовые переходы с многокомпонентным параметром порядка: а) группа $L = C_{3v}$, б) группа $L = O_h$ (кубические сегнетоэлектрики и ферромагнетики), в) группа $L = C_4$ (молибдат гадолиния). 5.2. Модели теории статических концентрационных волн и их нормальные формы.	
6. Локальность феноменологической теории фазовых переходов	134
6.1. Типы параметров порядка и коранг особенности потенциала Ландау. 6.2. Локальность феноменологической теории фазовых переходов.	
7. Фазовые переходы с квазисобственным параметром порядка. Модель сегнетоэлектрика типа KDP	136
8. Перестройка фазовых диаграмм и критерий нелинейности потенциала Ландау	140
8.1. Перестройка фазовых диаграмм и критерий определения коразмерности "истинной" особенности термодинамического потенциала. 8.2. Перестройки фазовых диаграмм в окрестности критической точки типа жидкость—пар.	
9. Заключение	145
Список литературы	145

1. Введение. Основы феноменологической теории фазовых переходов были разработаны в ряде работ Ландау [1 — 4], В этих работах показано, что в высокосимметричной фазе кристалла в соответствии с принципом Кюри

равновесная плотность распределения зарядов $\rho(\mathbf{r})$ инвариантна относительно всех преобразований пространственной группы кристалла G_0 . Возникающая при фазовом переходе термодинамическая неустойчивость приводит к появлению нарушающего симметрию отклонения

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int \sum_{n,\gamma} \eta_{\mathbf{k}n\gamma} \varphi_{\mathbf{k}n\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (1.1)$$

где \mathbf{k} — номер неприводимой звезды волновых векторов, $\eta_{\mathbf{k}n\gamma}$ — компоненты параметра порядка, $\varphi_{\mathbf{k}n\gamma}$ — базисные функции неприводимых представлений для данной звезды \mathbf{k} .

Наличие $\delta\rho(\mathbf{r})$ определяет неравновесную добавку к термодинамическому потенциалу $\Delta\Phi$:

$$\Delta\Phi = \Phi(\rho_0 + \delta\rho, P, T) - \Phi(\rho_0, P, T). \quad (1.2)$$

Вследствие одинаковых трансформационных свойств $\eta_{\mathbf{k}n\gamma}$ и $\varphi_{\mathbf{k}n\gamma}(\mathbf{r})$, неравновесный термодинамический потенциал $\Delta\Phi$ (потенциал Ландау) можно считать функцией только $\eta_{\mathbf{k}n\gamma}$, инвариантной относительно G_0 . Равновесное значение $\eta_{\mathbf{k}n\gamma} \equiv \eta_i$ определяется из условий минимальности потенциала Ландау по параметрам порядка:

$$d(\Delta\Phi) = \frac{\partial(\Delta\Phi)}{\partial\eta_i} d\eta_i = 0, \quad (1.3)$$

$$d^2(\Delta\Phi) = \frac{\partial^2(\Delta\Phi)}{\partial\eta_i\partial\eta_j} d\eta_i d\eta_j \geq 0.$$

Наиболее важные результаты, полученные в теории Ландау, определяются симметрией термодинамической системы. К ним можно отнести выводы Ландау [1 — 4] о том, что фазовый переход второго рода является следствием спонтанного понижения симметрии и поведение обобщенных восприимчивостей в точке Кюри (закон "двойки") является общим. Для описания одного изолированного фазового перехода второго рода Ландау предложил использовать потенциал вида:

$$\Phi = \alpha(T - T_c)\eta^2 + B(P, T)\eta^4. \quad (1.4)$$

В работе Лифшица [5] был решен вопрос, между какими решетками Бравэ возможен фазовый переход второго рода. Гинзбург [6] показал необходимость существования мягкой моды при фазовом переходе второго рода. Более полный учет симметрии в потенциале Ландау шестой степени с многокомпонентным параметром порядка позволил Девонширу [7] описать фазовые переходы и наблюдаемые низкосимметричные фазы в сегнетоэлектрике BaTiO_3 . Дзялошинским был предсказан "слабый" ферромагнетизм, состоящий в вынужденном появлении намагниченности за счет симметрийно-обусловленного взаимодействия с антиферромагнитным параметром порядка [8], а также линейные по полю пьезомагнитный и магнитоэлектрический эффекты [9, 10]. На аналогичное "слабому" ферромагнетизму явление возникновения вынужденной поляризации указал Инденбом [11].

Дальнейшее развитие и применение теории сталкивается с трудностями, связанными с многомерностью и нелинейностью возникающих задач. Это привело к некоторой потере ее популярности. Однако далеко не все возможности теории были исчерпаны. Большая часть трудностей была преодолена при помощи теории представлений групп. Методы, предложенные в работах Гуфана [12, 13], Бирмана [14, 15], Мишеля [16, 17], привели к расширению класса систем, конструктивно описываемых в рамках феноменологической теории фазовых переходов. Задача описания фазовых переходов в рамках такой теории естественным образом распадается на две задачи — угловую и радиальную [13]. В угловую задачу входит нахождение различных характеристик системы, определяемых только трансформационными свойствами параметра порядка, и не зависящих от конкретного вида термодинамического потенциала (перечисление возможных низкосимметричных фаз, определение числа доменов в каждой фазе и т.д.). Введение целого ряда новых понятий, таких, как пространство компонент параметров порядка (ϵ — пространство), группа различных матриц представления (L -группа), инвариантные подпространства (стационарные вектора), целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ)

$$J_k = J_k(\eta_1, \dots, \eta_n), \quad k = 1, 2, \dots, m, \quad (1.5)$$

где n — размерность представления, m — число инвариантов в базисе, позволило получить геометрически точное и окончательное решение угловой задачи теории [13, 18, 19].

Решением радиальной задачи является нахождение величины равновесного значения параметров порядка, для чего необходимо знать конкретный вид термодинамического потенциала. Но этого нельзя сделать, не прибегая к модельным предположениям.

Поскольку потенциал Ландау инвариантен относительно G_0 , то он должен быть функцией базисных инвариантов:

$$\Phi = \Phi(J_1(\vec{\eta}), J_2(\vec{\eta}), \dots, J_m(\vec{\eta}), \vec{\alpha}), \quad (1.6)$$

где α гладко зависит от внешних условий. Следовательно, систему (1.3) можно переписать в виде

$$d\Phi = \psi_l d\eta_l = \frac{\partial \Phi}{\partial J_k} \cdot \frac{\partial J_k}{\partial \eta_l} \cdot d\eta_l = 0, \quad (1.7)$$

$$d^2\Phi = \psi_{lp} d\eta_l d\eta_p = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial J_k \partial J_m} \cdot \frac{\partial J_k}{\partial \eta_l} \cdot \frac{\partial J_m}{\partial \eta_p} \cdot d\eta_l d\eta_p + \frac{\partial \Phi}{\partial J_k} \frac{\partial^2 J_k}{\partial \eta_l \partial \eta_p} d\eta_l d\eta_p.$$

Такая форма записи потенциала и методы, изложенные в [20, 21], позволяют выделить и в радиальной задаче все следствия, обусловленные симметрией параметров порядка.

С решением радиальной задачи связаны также вопросы построения фазовой диаграммы, исследования зависимостей обобщенных восприимчивостей $\chi_{ij} = \delta\eta_i / \delta E_j$ от внешних условий

$$\hat{\chi}(\vec{\alpha}) = \psi^{-1}(\vec{\alpha}), \quad (1.8)$$

динамика параметров порядка, определяемая уравнениями движения

$$D \cdot \Phi(\vec{\eta}, \vec{\alpha}) = 0, \quad (1.9)$$

где D — некоторый дифференциальный оператор и некоторые другие. (Примером уравнений (1.9) могут служить уравнения Ландау—Халатникова [22], Ландау—Лифшица [23] и др.)

Таким образом, для решения задач феноменологической теории фазовых переходов в ее современном виде требуется информация как о симметрии потенциала Ландау, так и о его нелинейности. Симметрия потенциала Ландау определяется трансформационными свойствами параметров порядка и может быть найдена из экспериментальных данных. Как показано выше, в настоящее время существует целая система методов выделения всех следствий этой симметрии.

Напротив, конкретный вид потенциала Ландау обычно выбирается с большой степенью произвольности. Кроме того, в рамках изложенной выше схемы феноменологической теории фазовых переходов нельзя систематически проанализировать зависимость свойств модели от выбора нелинейности потенциала Ландау. Этого произвола можно избежать при помощи теории катастроф (теории особенностей), основные идеи которой по существу были использованы еще в работах Ландау [1 — 4, 24, 25], хотя строгое обоснование получили значительно позднее [26 — 29]. Внутреннее развитие феноменологической теории фазовых переходов подготовило благодатную почву для применения теории катастроф.

Уже первая значительная работа Р. Тома [30] по теории особенностей привела к появлению целого ряда прикладных статей. Авторы одних, преимущественно математики, прежде всего стремились показать действенность методов теории катастроф в различных областях физики, в том числе в феноменологической теории фазовых переходов [27, 31 — 34]. Для достижения этой цели они использовали простейшие примеры. На язык теории катастроф были переформулированы теория критической точки газа Ван-дер-Ваальса [35], термодинамического поведения одноосного ферромагнетика во внешнем магнитном поле [31], модель упорядочения Брэгга—Вильямса [36] и др. Простота и наглядность таких построений были обусловлены тем, что вид потенциала Ландау в рассмотренных случаях в точности соответствует элементарной катастрофе сборки.

Фактически ими был составлен достаточно полный словарь по взаимному переводу терминов теории Ландау и теории катастроф: феноменологические коэффициенты — управляющие параметры, параметр порядка — внутренний параметр, потенциал Ландау — миниверсальная деформация нормальной формы особенности, уравнение состояния — многообразие катастрофы, размерность термодинамически неустойчивой системы — коранг особенности и т.д. (Смысл приведенных понятий будет ясен из дальнейшего.)

Вторая группа авторов, в основном физики-теоретики, преследовали несколько иные цели. Во-первых, использование теории катастроф для обоснования теории Ландау, и, во-вторых, — конструктивное применение ее методов для описания экспериментально наблюдаемых фазовых переходов. Первая цель отчасти была достигнута. С помощью леммы расщепления (подробнее см. п. 2.3) было показано [37], что потенциал Ландау можно рассматривать

как асимптотику статистического интеграла Гиббса. В процессе решения этой задачи возникал вопрос [38 — 40], может ли теория катастроф приводить к результатам, которые нельзя получить в рамках теории Ландау. Однако еще Гриффитсом [41] было показано, что "теория катастроф дает феноменологическую модель фазовых переходов с результатами... очень сходными (если не идентичными) с предсказаниями теории Ландау".

На пути ко второй цели были получены значительно более скромные результаты. Несмотря на большое количество работ в этом направлении прогресс был достигнут только в описании фазовых переходов в простых системах, таких как газы, жидкости и бинарные смеси [42 — 44]. Это объясняется тем, что в указанных работах были использованы методы "элементарной теории катастроф" (см., например, [26, 27]). Однако на практике в основном встречаются ситуации, не укладывающиеся в жесткие рамки этой теории. Более того, фазовые переходы в твердых телах, как правило, сопровождаются изменением присущей кристаллу симметрии. Для построения потенциала Ландау в этом случае необходимо применять вариант теории катастроф, учитывающий симметрию системы. Попытки учета симметрии в рамках элементарной теории катастроф [31, 45, 46] привели к ошибочным результатам (подробнее см. п. 5.1). Абстрактная теория особенностей в присутствии симметрии к этому времени уже существовала. Но так как она была разбросана по нескольким работам [47 — 51] и изложена в труднодоступной форме, большинство авторов предпочитало рассматривать термодинамические системы с тривиальной симметрией.

Последовательное применение теории особенностей позволяет обойти большинство изложенных выше трудностей. В настоящей статье будут приведены основные методы и алгоритмы теории особенностей, в том числе и для систем с симметрией, которые позволяют строить феноменологические модели, адекватно описывающие аномалии физических свойств при фазовых переходах в любых термодинамических системах.

Не менее существенна и другая роль теории особенностей в теории Ландау, вытекающая из единства логики их построения. В основу теории особенностей, как и в основу феноменологической теории фазовых переходов положены общие принципы, что и позволяет ответить на ряд общих вопросов: является ли потенциал Ландау разложением по малому параметру, какова роль старших степеней потенциала и др.

2. Структурная устойчивость.

2.1. Некоторые определения из теории особенностей. В этом разделе вводятся некоторые понятия теории особенностей, необходимые для дальнейшего изложения.

Пусть имеется потенциальная и гладкая, т.е. бесконечное число раз дифференцируемая функция U , зависящая от n переменных $x = (x_1, \dots, x_n)$ и l параметров $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_l)$. Множество всех U при фиксированных $\vec{\alpha}$ называется l -параметрическим семейством функций. Критической точкой x_0 функции U называется точка, где $dU = 0$. Критическая точка называется невырожденной или морсовской, если в данной точке гессиан

$\det \|\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j\| \neq 0$ и вырожденной или неморсовской, если $\det \|\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j\| = 0$. Если ранг матрицы Гессе $\|\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j\|$ в вырожденной критической точке равен r , то число $n-r$ называется корангом критической точки.

Кратность вырожденной критической точки μ — это максимальное число невырожденных критических точек, на которые она может распадаться. Функция f называется квазиоднородной степени d со степенями квазиоднородности q_1, \dots, q_n , если $f(\lambda^{q_1} x_1, \dots, \lambda^{q_n} x_n) = \lambda^d f(x_1, \dots, x_n)$.

Если в каком-либо пространстве находятся два объекта и можно зафиксировать их относительное расположение, то наиболее общее расположение означает их трансверсальность. Малые изменения их положения качественно не изменяют взаимного расположения. Например, пересекающиеся прямые на плоскости трансверсальны, а параллельные — нетрансверсальны (рис. 1,а). В настоящей работе достаточно использовать подобное определение трансверсальности, не претендующее на строгость.

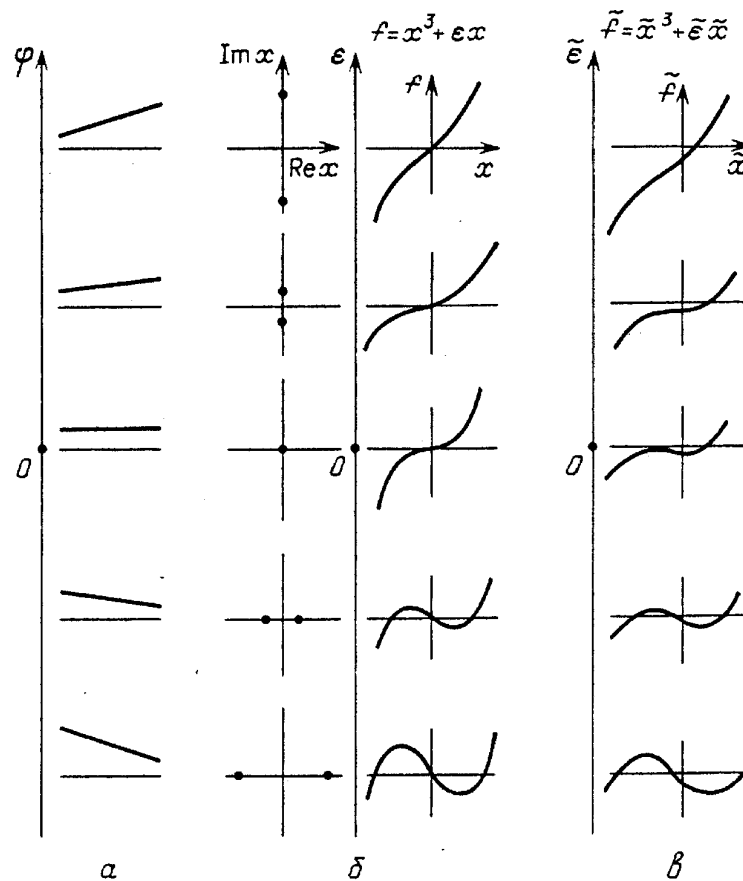


Рис. 1. К понятию трансверсальности: а) φ — угол между прямыми, б) на комплексной плоскости указано положение точек экстремумов, в) "малое шевеление" семейства функций

2.2. Структурная устойчивость и повторяемость эксперимента. Вырождения случайные и типичные. Понятие структурной устойчивости, введенное Томом [30] для феноменологии, явля-

ется одним из важнейших. Оно аналогично понятию грубости для динамических систем, введенному еще Андроновым и Понтрягиным [52, 53].

В разряд физических явлений можно отнести только те, которые обладают достаточной повторяемостью, т.е. когда в условиях, "почти" не отличающихся друг от друга, эксперимент дает с некоторой точностью один и тот же исход.

Другими словами, если мы рассмотрим ансамбль систем при всевозможных близких значениях параметров, определяющих внешние условия эксперимента, то свойства этих систем в пределах точности эксперимента должны совпадать. Такие системы называются структурно-устойчивыми.

Поскольку физические явления, сопровождающие фазовый переход, должны быть структурно устойчивыми, то потенциалы Ландау, описывающие их, также должны обладать структурной устойчивостью.

Мерой структурной устойчивости является трансверсальность объектов, в частности, для потенциала Ландау, трансверсальность положения его критических точек. Ясно, что трансверсальные объекты структурно устойчивы.

Однако последовательное изменение положения трансверсальных объектов может, в конце концов, привести к качественно другому — вырожденному — их расположению (см. рис. 1, а, б). При таком (критическом) значении параметра, описывающего изменение их взаимного расположения, они нетрансверсальны. Дальнейшее изменение этого параметра опять приводит к трансверсальности.

Следовательно, если эксперимент проводится при каком-либо фиксированном значении этого параметра, нетрансверсальная ситуация не может быть наблюдаема. Однако если результатом исследования является зависимость свойств системы от этого параметра, то нетрансверсальная ситуация будет наблюдаться типичным образом при некотором значении параметра, очень близкого к критическому (рис. 1, в). При многопараметрическом изменении трансверсального объекта могут возникать случаи с более сильным вырождением (рис. 2). Таким образом, при фиксированном значении внешних параметров могут быть наблюдаемы лишь трансверсальные объекты. Отсюда следует, что регулярная точка на фазовой диаграмме соответствует морсовскому потенциалу, т.е. потенциалу, имеющему только невырожденные критические точки. На границе устойчивости фазы морсовские точки сливаются, образуя вырожденную критическую точку.

Однако следует заметить, что путь от морсовского потен-

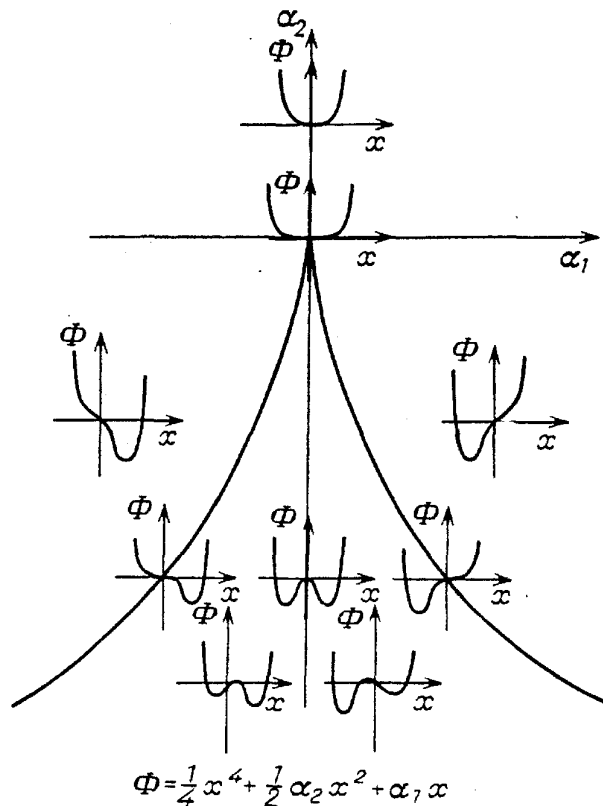


Рис. 2. Семейство потенциала сборки $\Phi = \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + x^4$. На полукубической параболе $\alpha_1^2 + \alpha_2^3 = 0$ приведены потенциалы с нетрансверсальным расположением экстремумов

циала Ландау к потенциалу с вырожденной критической точкой может приводить к неоднозначным ответам, поскольку в семействах с одинаковым числом управляющих параметров могут встречаться функции с различными типами вырожденных критических точек. Поэтому более корректным представляется обратный путь, так как тип вырожденной критической точки однозначно определяет способы ее распада на морсовские. Другими словами, тип вырожденной критической точки определяет тип особенности потенциала Ландау.

Вырожденные критические точки потенциалов Ландау могут возникать по двум причинам. Во-первых, как нетрансверсальный случай при варьировании управляющих параметров. Такие вырожденные критические точки, как уже отмечалось выше, неизбежно должны рассыпаться при малых изменениях управляющих параметров. Во-вторых, вырожденные критические точки могут быть обусловлены внутренней природой самой термодинамической системы, то есть являются следствиями ее симметрии. Такие вырождения в типичном случае должны сохраняться при малых изменениях управляющих параметров, поскольку потенциал Ландау такой системы принадлежит к классу функций определенной симметрии. Следовательно, "малые шевеления" таких систем

должны сохранять их симметрию, т.е. быть специального вида.

Примером первого типа могут служить потенциалы Ландау при $\alpha_1^2 + \alpha_2^3 = 0$ и $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 < 0$ на рис. 2. Напротив, потенциалы, приведенные на рис. 3, являются примерами второго типа.

Случайное вырождение, не обусловленное требованиями симметрии, всегда связано со структурной неустойчивостью. Структурно-

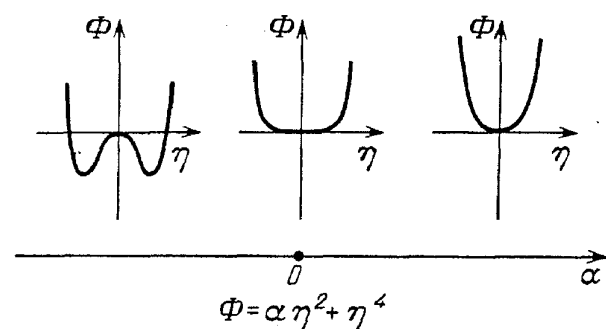


Рис. 3. Потенциал Ландау для фазового перехода II рода — пример семейства симметричных функций

неустойчивые модели в феноменологии обладают привлекательной простотой. Они часто допускают точные аналитические решения, поэтому пользуются большой популярностью. Однако такие модели всегда приводят к неверным результатам. Примерами такого рода являются изоструктурный переход без критической точки, безгистерезисный фазовый переход первого рода и др.

2.3. Лемма расщепления. Выделение термодинамически неустойчивых подсистем. Одним из главных результатов, лежащих в основе теории как особенностей, так и феноменологической теории фазовых переходов, является лемма расщепления. Суть ее сводится к следующему. Так как в окрестности любой невырожденной критической точки гладкой функции $U(x_1, \dots, x_n)$ гессиан не равен нулю, то дифференцируемыми переменными

$$x_i = \varepsilon_i(y_1, \dots, y_n) \quad (2.1)$$

ее можно привести к невырожденной квадратичной форме

$$U = \sum_{i=1}^n \alpha_i y_i^2, \quad \alpha_i = \pm 1. \quad (2.2)$$

В вырожденной критической точке у матрицы Гессе появляются нулевые собственные значения. Подпространство, натянутое на соответствующие им собственные вектора (x_{s+1}, \dots, x_n) , называется критическим и имеет размерность $n-s$, совпадающую с корангом критической точки. Остальные переменные (x_1, \dots, x_s) называются морсовскими. Функция $U(x_1, \dots, x_n)$ в этом случае заменами (2.1) может быть приведена к виду

$$U = \sum_{i=1}^s \alpha_i y_i^2 + g(y_{s+1}, \dots, y_n), \quad \alpha_i = \pm 1, \quad (2.3)$$

где $g(y_{s+1}, \dots, y_n)$ — некоторая функция, для которой $dg = d^2g = 0$.

Особенность U зависит только от вида g . Добавление любого числа морсовских переменных не приводит к изменению особенности U . Все функции с одинаковой $g(y_{s+1}, \dots, y_n)$ называются стабильно эквивалентными. На основании леммы расщепления можно строго аргументировать связь потенциала Ландау с недоинтегрированным статинтегралом Гиббса [24, 37, 38]. Если энергию E можно представить в виде (2.3), то удастся проинтегрировать бесконечномерный статинтеграл

$$Z = \int \exp(-\beta E(y_1, \dots, y_n)) dy \quad (2.4)$$

по морсовским переменным y_1, \dots, y_s . Таким образом, задача сводится к конечномерному (обычно небольшой размерности) интегралу

$$Z_L = Z_L(y_{s+1}, \dots, y_n, \vec{\alpha}), \quad (2.5)$$

зависящему от внешних условий как от параметров. Тогда потенциал Ландау $\Phi = \ln Z_L / \beta$. В термодинамическом пределе Z_L можно представить в виде асимптотики [54, 55], которая полностью определяется конкретным видом $g(y_{s+1}, \dots, y_n)$.

2.4. Дифференцируемая эквивалентность. Действие группы $\text{Diff } \epsilon$ на пространстве потенциалов Ландау. В результате приведенных ранее рассуждений было показано, что потенциал Ландау можно рассматривать как m — параметрическое семейство гладких функций от n критических переменных, которое содержит соответствующую особенность. Изложим ниже важные соображения, лежащие в основе поиска такого семейства.

Требование структурной устойчивости позволяет рассматривать потенциалы Ландау с точностью до "малых шевелений", т.е. все потенциалы, близкие к данному в смысле "малых шевелений", необходимо в некоторой окрестности вырожденной критической точки считать эквивалентными, поскольку они приводят к результатам, неразличимым на эксперименте. "Малые

шевеления" можно было бы реализовать как замены переменных, слабо отличающиеся от тождественных. При этом возникает вопрос: насколько широк должен быть класс преобразований, к которому эти замены принадлежат [41]? На первый взгляд обеспечение структурной устойчивости могут обеспечить непрерывные замены.

Однако существуют некоторые ограничения на гладкость замен, вытекающие из требования сохранения особенности (определенной вырожденной критической точки). Действительно, именно ею определяется вся совокупность свойств потенциала Ландау. Распадение особенности определяет фазовую диаграмму, характер зависимостей компонент тензора обобщенных вос-

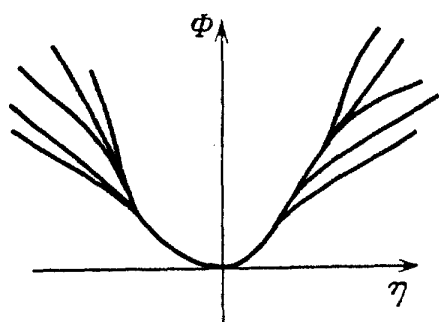


Рис. 4. Орбита действия группы $\text{Diff } \varepsilon$ на пространстве гладких функций (состоит из всех функций, имеющих в нуле одинаковую вырожденную критическую точку)

приимчивостей от внешних условий и другие термодинамические характеристики. Следовательно, потенциалы Ландау необходимо рассматривать с точностью до дифференцируемой эквивалентности. Тогда "шевеления" являются диффеоморфизмами, а их "малость" обеспечивается первой производной, равной единице.

Группа таких диффеоморфизмов $\text{Diff } \varepsilon$ действует на пространстве всех гладких функций и разбивает его на орбиты. К одной орбите принадлежат все функции, имеющие одинаковую критическую точку (рис. 4). В самом деле, зафиксируем некоторого представителя f на орбите. Элементы $\text{Diff } \varepsilon$ можно представить в виде векторных полей v , действующих ε :

$$v = \sum_i v_i(x_1, \dots, x_n) \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (2.6)$$

Если выбрать диффеоморфизм u , сдвигающий f по орбите в близкую точку g

$$v \cdot g = f \quad (2.7)$$

в виде

$$v = v_0 + u, \quad v_0 f = f, \quad (2.8)$$

то g выразится так:

$$g = v_0 f + u f = f + u f = f + \mu_i(x) \frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad (2.9)$$

где $\mu_i(x)$ — некоторые гладкие функции.

Второе слагаемое в (2.9) в критической точке обращается в нуль и, следовательно, не изменяет ее тип.

Отличие потенциалов Ландау, принадлежащих к одной орбите, составляют члены, обращающиеся в нуль при значениях параметров порядка, описывающих термодинамически устойчивые состояния. Другими словами, все эти потенциалы приводят к уравнениям состояния, имеющим одинаковые решения.

Поскольку нас интересуют потенциалы Ландау с точностью до диффеоморфизмов, можно выбрать любого представителя орбиты. Для практических приложений самым подходящим является тот, который имеет наиболее компактный вид. Этот представитель называется нормальной формой.

Однако для того, чтобы особенность могла встречаться на практике, она должна рассматриваться в семействе функций соответствующей параметричности, т.е. такой параметричности, которая обеспечивает полное распадение этой особенности на морсовские критические точки. Орбиты действия группы $\text{Diff } \epsilon$ расположены друг относительно друга таким образом, что к орбите функций, имеющих вырожденную критическую точку, примыкают орбиты функций с критическими точками, возникающими в результате ее распада. Например, на рис. 1,б функция $f = x^3$, ($\epsilon = 0$) принадлежит к орбите с вырожденной критической точкой. Орбиты функций $f = x^3 + \epsilon x$ невырожденными критическими точками ($\epsilon \neq 0$) примыкают к ней с обеих сторон.

Семейство, включающее все функции как с особенностью, так и являющиеся всевозможными ее распадами, называется нереальной деформацией особенности. Параметры такого семейства образуют пространство, называемое базой деформации. Минимальное число параметров, необходимое для обеспечения всех возможных ее распадов, называется коразмерностью особенности. Если коразмерность совпадает с размерностью базы деформации, то такая деформация называется миниверсальной (рис. 5). В том случае, когда размерность базы больше, чем коразмерность, особенность эволюционирует вдоль "лишних" параметров (подробнее см. п. 8). В базе деформации выделяются множества параметров, при которых особенность распалась не до конца. Набор всевозможных множеств (стратов) такого сорта определяет бифуркационную диаграмму особенности. На границах устойчивости фаз, описываемых с помощью некоторого потенциала Ландау Φ невырожденные критические точки сливаются ($d\Phi = d^2\Phi = 0$). Следовательно, фазовая диаграмма системы содержится в бифуркационной диаграмме особенности потенциала Ландау (рис. 6).

Бифуркационная диаграмма особенности потенциала Ландау имеет смысл зависимости его равновесных значений от коэффициентов из базы деформации. Фазовая диаграмма является проекцией бифуркационной диаграммы особенности на пространство коэффициентов.

Тот факт, что параметр порядка в феноменологической теории всегда действителен, на самом деле приводит к ряду ограничений на бифуркационную диаграмму потенциала Ландау. Однако для подавляющего большинства рассуждений, приведенных в этой работе, они несущественны.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что для нахождения потенциала Ландау сначала необходимо определить, какую вырожденную критическую точку максимальной кратности он может иметь в исследуемой области внешних условий. Далее необходимо из всех имеющих такую особенность потенциалов выбрать наиболее компактный, то есть привести его к нормальной форме. Миниверсальная деформация нормальной формы этой особенности и

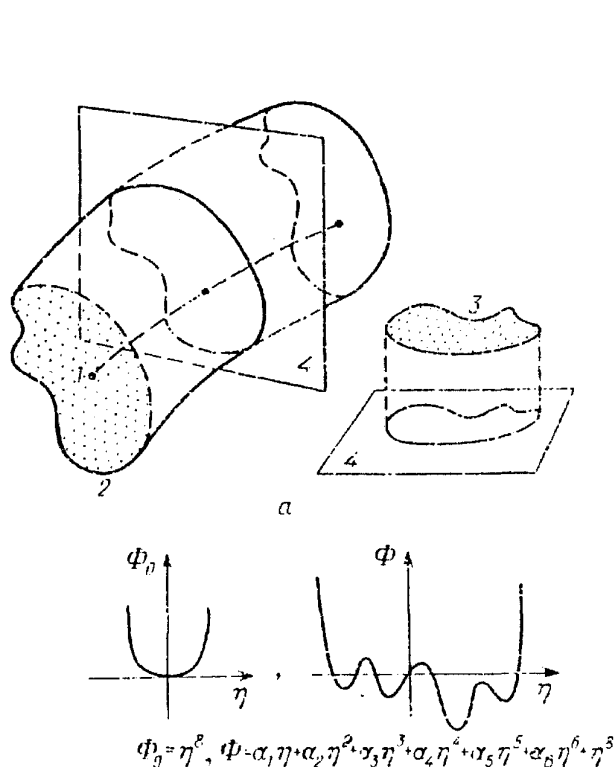


Рис. 5. К понятию деформации особенности потенциала Ландау, а — Определение: 1 — орбита функций с особенностью, 2 — неособые орбиты, 3 — представители деформации, 4 — база деформации, б — Пример: нормальная форма особенности и представитель деформации

будет искомым видом потенциала Ландау, описывающего фазовый переход в данной области условий на термостате.

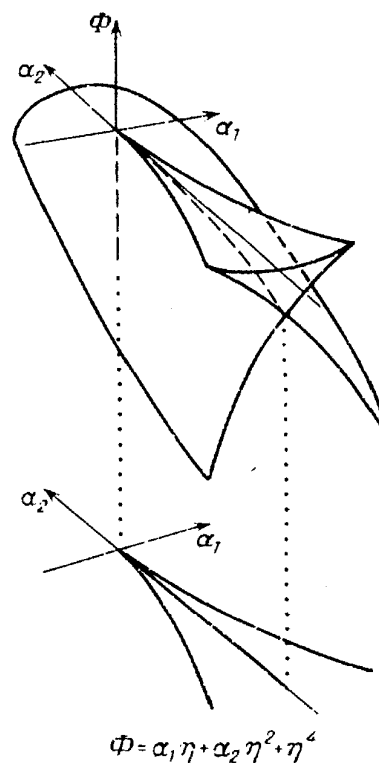


Рис. 6. Связь между фазовой диаграммой и бифуркационной диаграммой особенности. Пример термодинамического потенциала в окрестности критической точки типа жидкость—пар

3. Алгоритм приведения особенности к нормальной форме.

3.1. Нормальные формы. Алгоритм приведения особенности потенциала Ландау к нормальной форме. Этот раздел посвящен конструктивным способам приведения потенциалов Ландау к нормальной форме. На сегодняшний день их существует довольно много. Разнообразие способов приведения определяется, в основном, разной сложностью задач и вкусами авторов [31, 32, 56, 57]. Наиболее универсальным и последовательным, на наш взгляд, является метод, основанный на спектральной последовательности фильтрации комплекса Кошуля [28]. В рамках настоящей статьи нет возможности дать подробное и строгое описание метода спектральной последовательности. Поэтому мы кратко изложим только его алгоритм.

Если в окрестности вырожденной критической точки вид функции, описывающей свойства системы, неизвестен, а известно число l зависящих от внешних условий параметров, то данный алгоритм позволяет точно определить конечное число и вид нормальных форм и их миниверсальных дефор-

маций, одна из которых должна адекватно описывать свойства системы вблизи этой вырожденной критической точки.

Потенциал Ландау Φ при фиксированных внешних условиях представляется формальным рядом по степеням параметров порядка η :

$$\Phi = \sum_d a_d(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \eta^d, \quad (3.1)$$

где $d = (d_1, \dots, d_n)$, $d_i = \deg \eta_i$.

Все полиномы от параметров порядка образуют кольцо $R[\eta]$. Обычно для

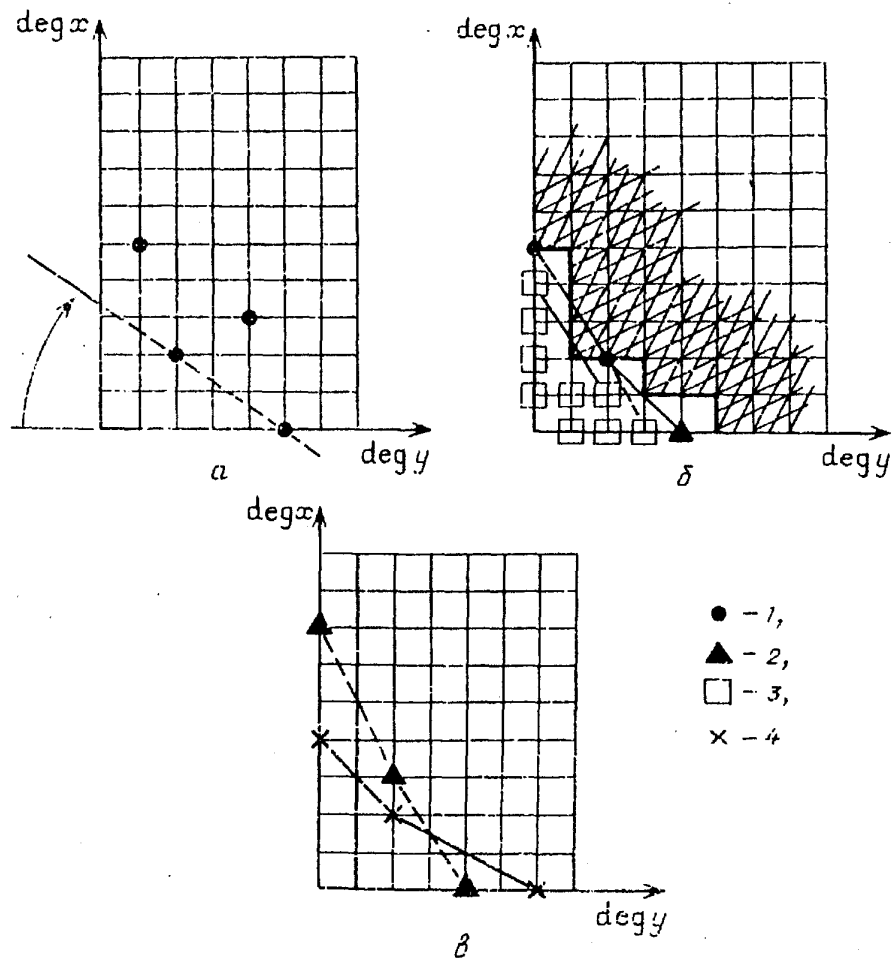


Рис. 7. К алгоритму приведения потенциала Ландау к нормальной форме $f = y^5 + ax^2y^2 + bx^5y + cx^3y^4$. a — Стрелкой указан поворот линейки Ньютона, b — Миниверсальная деформация нормальной формы особенности $X_{1,0}$ [28] коразмерности 8. 1 — диагональ, 2 — модуль, 3 — база деформации. Мономы x^4 и xy^2 сравнимы по идеалу $I_{\nabla\tilde{\Phi}}$. c — Глобально минимальная (4) и неглобально минимальная (2) нормальные формы

наглядности его изображения пользуются диаграммой Ньютона: мономы, входящие в кольцо, изображаются точками на решетке степеней (рис. 7,а). Так как в формальный ряд (3.1) входят все мономы, то Φ заполняет всю решетку.

Для построения семейства Φ , содержащего наиболее вырожденную критическую точку, необходимо обратить в нуль q первых коэффициентов (по теореме о неявной функции). Очевидно, что выбор этих коэффициентов при достаточно большом l неоднозначен. Эта неоднозначность в основном и определяет, сколько различных нормальных форм могут претендовать на роль "истинного" потенциала Ландау.

На этом шаге Φ представляется в виде суперпозиции квазиоднородных составляющих:

$$\Phi = f_0 + f_1 + f_2 + \dots \quad (3.2)$$

Для этого на диаграмме Ньютона фиксируется моном минимальной степени, лежащий на какой-либо оси координат η_1^r . Вокруг этого монома в плоскости $(\deg \eta_1, \deg \eta_2)$ поворачивают $(n-1)$ -мерную гиперплоскость до тех пор, пока она не пройдет через какой-нибудь другой моном с ненулевым коэффициентом (например $\eta_1^s \eta_2^s$). Затем выполняется поворот в пространстве $(\eta_1 \eta_2 \eta_3)$ до монома $\eta_1^t \eta_2^t \eta_3^t$ и так до конца. В результате гиперплоскость (называемая линейкой Ньютона) проходит через мономы с ненулевыми коэффициентами

$$f_0 = a_1 \eta_1^r + a_2 \eta_1^s \eta_2^s + \dots + a_n \eta_1^t \eta_2^t \dots \eta_n^t. \quad (3.3)$$

Полином f_0 называется диагональю и определяет разбиение Φ на квазиоднородные составляющие. Они легко находятся путем перемещения гиперплоскости параллельно диагонали в сторону роста степеней мономов.

Как было показано в предыдущем разделе, дифференцируемо эквивалентные потенциалы Ландау отличаются членами, обращающимися в нуль одновременно с уравнениями состояния, т.е. принадлежащими градиентному идеалу $I_{\nabla \Phi}$ потенциала Ландау. Элементами градиентного идеала являются полиномы, представимые в виде

$$\sum R_i(\vec{\eta}) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_i}, \quad (3.4)$$

где $R_i(\vec{\eta})$ — произвольный полином.

Следовательно, нормальной формой потенциала, имеющего заданную особенность, требуется выбрать такого представителя орбиты действия группы $\text{Diff } \epsilon$, который не содержит членов вида (3.4). Для этого введем алгебру U всех векторных полей вида

$$u = \sum_i R_i(\vec{\eta}) \frac{\partial}{\partial \eta_i}, \quad u \in U. \quad (3.5)$$

Чтобы получить образующие градиентного идеала $I_{\nabla f}$ некоторого полинома $f(\vec{\eta})$, достаточно подействовать на f образующими $\partial/\partial \eta_i$ алгебры U . Миниверсальной деформацией нормальной формы f является семейство полиномов, в которое входят все мономы из Q -локальной алгебры особенности f , которая

определяется фактором кольца полиномов $R[\vec{\eta}]$ по градиентному идеалу $I_{\nabla f}$:

$$Q = R[\vec{\eta}]/I_{\nabla f} \quad (3.6)$$

Для бесконечного ряда такой способ неконструктивен. В этом случае пользуются последовательными приближениями, которые очень быстро сходятся к точному результату. (Следует особо отметить, что данный метод не имеет ничего общего с итерациями в численных расчетах, которые всегда приводят к приближенному результату.)

Сначала следует найти градиентный идеал f_0 , подействовав на нее всеми полями из U :

$$I_{\nabla f_0} = R_i(\vec{\eta}) \frac{\partial f_0}{\partial \eta_i}. \quad (3.7)$$

Это первое приближение $I_{\nabla \Phi}$.

Далее найдем градиентный идеал $I_{\nabla f_1}$. Для этого на часть f_1 , которая не вошла в $I_{\nabla f_0}$, подействуем всеми полями из U , сохраняющими f_0 (т.е. из стационарной алгебры f_0):

$$sf_0 = 0, \quad s \in S_{f_0}. \quad (3.8)$$

Объединение $I_{\nabla f_1}$ с $I_{\nabla f_0}$ дает следующее приближение градиентного идеала $I_{\nabla \Phi}$. Следующий шаг очевиден — нахождение градиентного идеала $I_{\nabla f_2}$. На часть f_2 , не вошедшую в предыдущее приближение $I_{\nabla \Phi}$ следует подействовать полями из стационарной алгебры $S_{f_0+f_1}$, т.е. такими, что

$$s(f_0 + f_1) = 0, \quad s \in S_{f_0+f_1}, \quad (3.9)$$

и т.д.

В окрестности конечнократной критической точки такой процесс через несколько шагов сходится к локальной алгебре особенности потенциала Ландау

$$Q_{\Phi} = R[\vec{\eta}]/I_{\nabla \Phi}. \quad (3.10)$$

3.2. Структура локальной алгебры особенности. Нормальная форма потенциала Ландау Φ состоит из диагонали и всех мономов большей степени квазиоднородности, входящих в локальную алгебру Q_{Φ} (рис. 7,б). Все остальные мономы составляют базу деформации. Причем если некоторая линейная комбинация из p таких мономов принадлежит $I_{\nabla \Phi}$, то достаточно включать в локальную алгебру любые $p - 1$ из них. В этом случае деформация нормальной формы Φ миниверсальна. Коэффициенты при мономах из локальной алгебры, лежащих на диагонали f_0 и выше, называются модулями. Эти коэффициенты в отличие от входящих в базу деформации не

варьируются, а, следовательно, не зависят от внешних условий. Число модулей ν связано с кратностью вырожденной критической точки μ и коразмерностью c соотношением

$$\mu = c + \nu + 1. \quad (3.11)$$

В результате данного алгоритма получены все необходимые сведения о миниверсальной деформации нормальной формы особенности Φ .

3.3. Глобальная минимальность потенциалов Ландау. Для обеспечения термодинамической устойчивости всей системы в целом потенциал Ландау не должен допускать бесконечно больших флуктуаций параметров порядка, приводящих к бесконечному выигрышу в энергии. Для этого требуется его глобальная минимальность [4, 24, 45, 46], т.е. потенциал Ландау всегда имеет глобальный минимум при конечных значениях параметров порядка. Это обстоятельство приводит к некоторым ограничениям класса функций, к которому принадлежит потенциал Ландау. Действительно, все функции, принадлежащие к некоторой орбите $\text{Diff } \epsilon$, должны быть глобально минимальны. Малые шевеления ν не должны нарушать это свойство.

Изложенный выше алгоритм следует дополнить критерием отбора глобально минимальных нормальных форм потенциалов Ландау [58] (min-функций по Васильеву [55]). Для глобальной минимальности достаточно, чтобы диаграмма Ньютона функции в конечнократной точке минимума удовлетворяла двум условиям: пересекала все оси координат и все ее вершины имели четные координаты (рис. 7,б).

3.4. Варьируемые параметры и модули. Использование дополненного таким образом алгоритма, изложенного в предыдущем разделе, имеет ряд практических преимуществ. Прежде всего оно позволяет выйти за рамки элементарной теории катастроф Тома [27, 30], более того, нет необходимости ограничиваться стандартными списками особенностей, приведенными в более поздних работах математиков [28, 55, 59, 60]. Универсальный характер алгоритма дает возможность получить нормальную форму для термодинамической системы любой степени сложности с любым числом варьируемых параметров. Кроме того, таким образом можно разделить коэффициенты потенциала Ландау на две группы: на зависящие от внешних условий (параметры базы деформации) и не зависящие от них (модули).

Эти группы параметров играют разную роль. Бифуркационная диаграмма в пространстве деформационных параметров определяет фазовую диаграмму и остальные характеристики термодинамической системы. А модули определяют тип бифуркационной диаграммы. При выделенных значениях модулей нормальная форма вырождается. Эти значения делят пространство модулей на части. Разным частям этого пространства соответствуют нормальные формы одного типа, но с качественно различными бифуркационными диаграммами.

Варьирование модулей в феноменологической теории фазовых переходов недопустимо, так как приводит к возможности принятия ими выделенных значений. Соответствующие им нормальные формы относятся уже к другому типу.

Наряду с преимуществами использование данного алгоритма в феноменологической теории фазовых переходов имеет существенный недостаток. В таком виде он применим только к потенциалам Ландау с тривиальной симметрией, описывающим фазовые переходы типа жидкость—пар, переходы в

бинарных смесях и т.п. Однако большинство фазовых переходов в твердых телах сопровождаются изменением симметрии системы. Следовательно, алгоритм приведения к нормальной форме потенциалов Ландау, описывающих такие переходы, должен учитывать трансформационные свойства параметров порядка.

4. Специфика алгоритма приведения особенностей к нормальной форме при наличии симметрии.

4.1. Симметрия потенциала Ландау и специфика алгоритма приведения особенности к нормальной форме. Эквивариантные диффеоморфизмы. Векторные поля на многообразии орбит. При построении нормальной формы функций в присутствии симметрии возникает соблазн поступить следующим образом: сначала построить нормальную форму по схеме, изложенной в п. 3.1, а затем оставить в ней только те члены, которые инвариантны относительно группы симметрии системы [31, 45, 46]. Однако такой путь построения неприменим по многим причинам. Нормальная форма, найденная таким путем, будет симметричной для функции общего положения. Но она не будет нормальной формой симметричной функции. Симметрия такой нормальной формы случайна, а не типична, поскольку любые гладкие замены переменных в классе функций общего положения неизбежно приводят к нарушению ее симметрии. Следовательно, в процессе приведения к нормальной форме функций, инвариантных относительно группы G_0 , симметрия не должна нарушаться.

Потенциалы Ландау Φ , принадлежащие одной орбите действия $\text{Diff } \epsilon$ должны иметь одинаковую симметрию. Для этого требуется, во-первых, чтобы Φ были полиномами от инвариантов целого рационального базиса (1.5), во-вторых, чтобы диффеоморфизмы из $\text{Diff } \epsilon$ были эквивариантными. В этом случае образующие алгебры векторных полей должны иметь вид [49]

$$u_k = \sum_{i=1}^n \nabla_i J_k \frac{\partial}{\partial \eta_i}, \quad k = 1, 2, \dots, m, \quad (4.1)$$

где J_k — базисные инварианты.

Для L -групп, порожденных отражениями [61, 62], все базисные инварианты являются алгебраически независимыми. Их число совпадает с размерностью представления τ пространственной группы G_0 , т.е. $m = n$. Тогда алгебра векторных полей U^G также имеет n независимых образующих. Для L -групп, непорожденных отражениями, кроме n независимых инвариантов входят еще $m - n$ алгебраически зависимых. Между инвариантами базиса в этом случае существует $m - n$ соотношений вида

$$F_j(J_1, \dots, J_m) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m - n, \quad (4.2)$$

называемых сизигиями.

Размерность соответствующей алгебры U^G больше как размерности представления n , так и числа инвариантов m .

Кроме полей вида (4.1) в U^G необходимо включить все их коммутаторы. Вид ЦРБИ (1.5) задает отображение из пространства компонент параметров

порядка ε в пространстве инвариантов J , образ которого называется многообразием орбит M действия L -группы на ε [16, 17, 63, 64]. Многообразие орбит M состоит из подмногообразий (стратов) различной размерности, соответствующих разным по симметрии фазам (рис. 8,а). Потенциал Ландау является семейством функций, заданным на этом многообразии (рис. 8,б). В этом смысле описание симметричных особенностей аналогично описанию краевых особенностей [28, 65, 66].

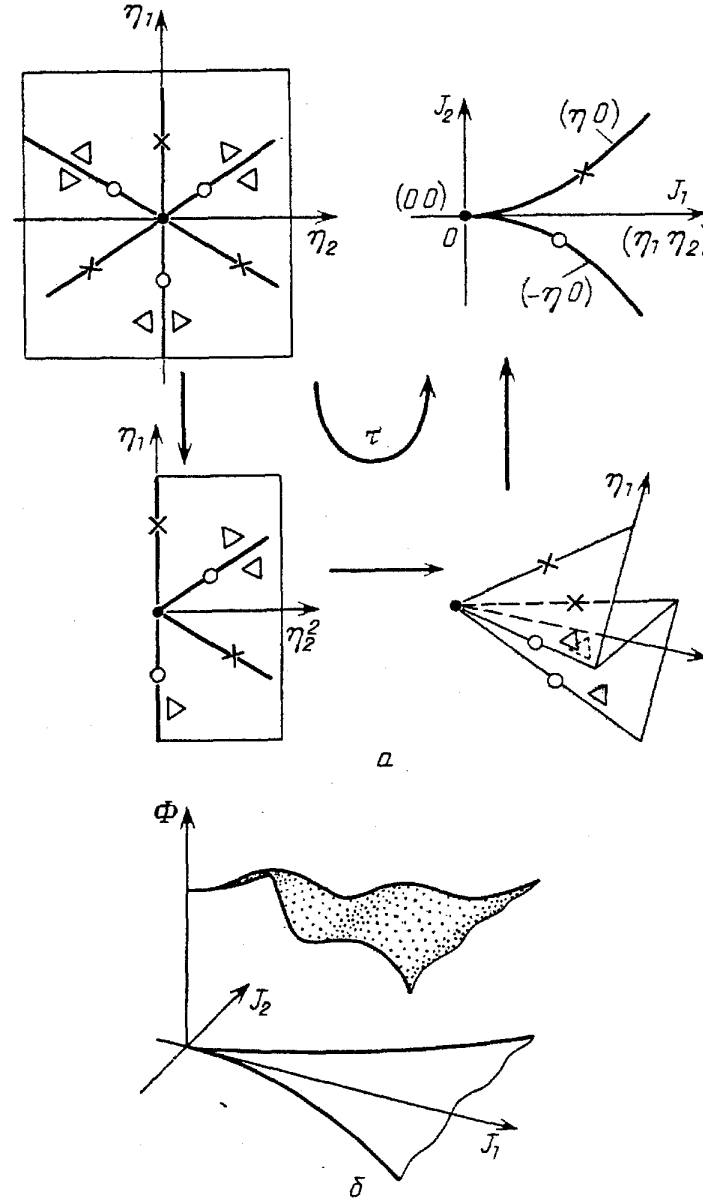


Рис. 8. К описанию симметричных особенностей, а — Пространство и многообразие орбит M для группы $L = C_{3v}$; $M_{C_{3v}}$ — образ отображения m : $J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$, $J_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2$. б — График потенциала Ландау, инвариантного относительно группы $L = C_{3v}$

Очевидно, что приводить к нормальной форме на многообразии орбит M удобнее, чем на ε -пространстве. Тогда образующие (4.1) алгебры U^ε можно представить в виде [49]:

$$V_k = \sum_{i,l} \nabla_i J_k \nabla_l J_l \frac{\partial}{\partial J_l}. \quad (4.3)$$

Отметим еще ряд отличий симметричного случая от несимметричного. Если параметр порядка, описывающий фазовый переход, преобразуется по неприводимому представлению группы G_0 , то понятие квазиоднородности сводится к понятию однородности, так как инварианты однородны по компонентам параметров порядка. Квазиоднородность допустима только между неприводимыми компонентами приводимого представления. Коранг особенности потенциала Ландау равен размерности параметра порядка.

4.2. Пример кубического сегнетоэластика. Проиллюстрируем алгоритм приведения к нормальной форме потенциала Ландау, описывающего термодинамическое поведение кубического сегнетоэластика. Рассмотрим фазовый переход в кристалле класса O_h , приводящий к возникновению спонтанной одноосной деформации. Матрицы соответствующего двумерного представления группы $G_0 = O_h$ образуют группу $L = C_{3v}$. Компоненты параметра порядка (η_1, η_2) выражаются через диагональные компоненты тензора деформаций u_{ii} в виде симметричных линейных комбинаций:

$$\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot (2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy}), \quad (4.4)$$

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

ЦРБИ состоит из двух полиномов

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad (4.5)$$

$$J_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2.$$

Образующие алгебры векторных полей $U^{C_{3v}}$ имеют вид

$$u_1 = \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} + \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2}, \quad (4.6)$$

$$u_2 = (\eta_1^2 - \eta_2^2) \frac{\partial}{\partial \eta_1} - 2\eta_1\eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2}.$$

Многообразие орбит M группы $L = C_{3v}$ указано на рис. 8,а. Далее приведение потенциала Ландау к нормальной форме будем проводить на этом многообразии. Тогда образующие $U^{C_{3v}}$ запишутся как

$$V_1 = J_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + J_2 \frac{\partial}{\partial J_2}, \quad (4.7)$$

$$V_2 = J_2 \frac{\partial}{\partial J_1} + J_1^2 \frac{\partial}{\partial J_2}.$$

Разложение потенциала Ландау в формальный ряд Тейлора по степеням инвариантов из ЦРБИ имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + a_1 J_1 + b_1 J_2 + a_2 J_1^2 + c_1 J_1 J_2 + b_2 J_2^2 + \dots \quad (4.8)$$

Если в эксперименте имеется возможность варьировать четыре внешних условия, например, температуру, давление и концентрации двух различных примесей, то соответствующим подбором параметров можно обратить в нуль четыре коэффициента при членах низших степеней в разложении (4.8). Как уже упоминалось, такой выбор может быть неоднозначен. В зависимости от варианта выбора могут получаться нормальные формы разных особенностей. В данном случае в нуль обращаются коэффициенты a_1, b_1, c_1 и a_2 . Разбиение на однородные части f_0, f_1, f_2, \dots оставшегося "хвоста" ряда (4.8) указано на рис. 9. Действие эквивариантных векторных полей (4.7) на диагональ $f_0 = J_1^3 + J_2^2$ дает образующие градиентного идеала $I_{\nabla f_0}$:

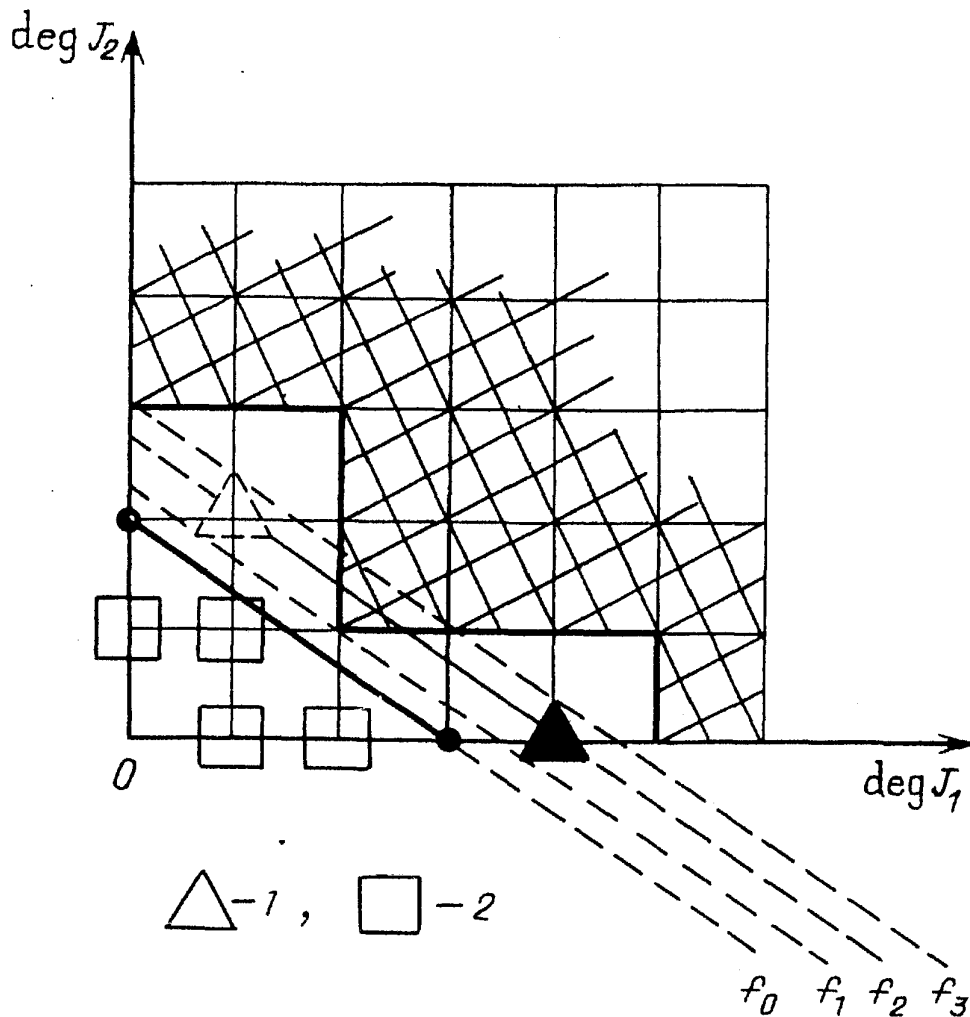


Рис. 9. Миниверсальная деформация нормальной формы особенности потенциала Ландау, инвариантного относительно группы $L = C_{3v}$. Пунктиром указаны квазиоднородные составляющие, градиентный идеал заштрихован. 1 — модуль, 2 — база деформации

$$V_1 f_0 = 3J_1^3 + 2J_2^2 \in I_{\nabla f_0}, \quad (4.9)$$

$$V_2 f_0 = 5J_1^2 J_2 \in I_{\nabla f_0}.$$

Градиентный идеал $I_{\nabla \Phi}$ состоит из всех полиномов вида

$$P = P_1(J_1, J_2)(J_1^3 + J_2^2) + P_2(J_1, J_2)J_1^2 J_2, \quad (4.10)$$

где P_1 и P_2 — произвольные полиномы, инвариантные относительно $L = C_{3v}$.

В локальную алгебру особенности потенциала Ландау $Q = R(J_1, J_2)/I_{\nabla \Phi}$ входят члены (см. рис. 9)

$$Q = \{1, J_1, J_2, J_1^2, J_1 J_2, J_1^3, J_2^2, gJ_1^4 + J_1 J_2^2\}, \quad (4.11)$$

где $g \neq 3/2$.

Следовательно, миниверсальная деформация нормальной формы, описывающая фазовый переход в рассматриваемом сегнетоэластике при изменении четырех внешних условий, запишется как

$$\Phi = a_1 J_1 + b_1 J_2 + a_2 J_1^2 + c_{12} J_1 J_2 + J_2^2 + J_1^3 + gJ_1^4 + J_1 J_2^2. \quad (4.12)$$

Отметим, что линейная комбинация $gJ_1^4 + J_1 J_2^2$, входящая в локальную алгебру, лежит выше диагонали f_0 (см. рис. 9). По определению, данному в п. 3.2, коэффициент g является модулем и не зависит от внешних условий.

5. Построение феноменологических моделей с многокомпонентным параметром порядка.

5.1. Структурно-устойчивые термодинамические потенциалы, описывающие фазовые переходы с многокомпонентным параметром порядка: а) группа $L = C_{3v}$, б) группа $L = O_h$ (кубические сегнетоэлектрики и ферромагнетики), в) группа $L = C_4$ (молибдат гадолия).

а) *Группа $L = C_{3v}$.* Группа $L = C_{3v}$, рассмотренная в предыдущем разделе, очень популярна в феноменологической теории фазовых переходов (см., например, [13, 18, 19]). Такое двумерное представление часто встречается при описании фазовых переходов с волновым вектором k из различных точек зоны Бриллюэна кристаллов, имеющих самые разнообразные пространственные группы симметрии (см., например, [67 — 71]).

Однако некоторые распространенные модели потенциалов Ландау с группой $L = C_{3v}$ некорректны с точки зрения теории особенностей. Проследим, к чему в этом случае приводит попытка описания фазовых переходов в пространстве двух изменяющихся внешних условий (например, температуры и давления) при помощи разложения Φ в ряд по малому параметру порядка до четвертой степени

$$\Phi = a_1 J_1 + b_1 J_2 + a_2 J_1^2. \quad (5.1)$$

Симметрия параметра порядка допускает возможность существования трех низкосимметричных фаз: фазы $(\eta 0)$, в которой $\eta_1 > 0$, $\eta_2 = 0$, фазы $(-\eta 0)$, в которой $\eta_1 < 0$, $\eta_2 = 0$, и регулярной фазы $(\eta_1 \eta_2)$, в которой $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$. Вид бифуркационной диаграммы потенциала (5.1) в зависимости от модуля b_1 представлен на рис. 10,а. Многообразие состояний, называемое

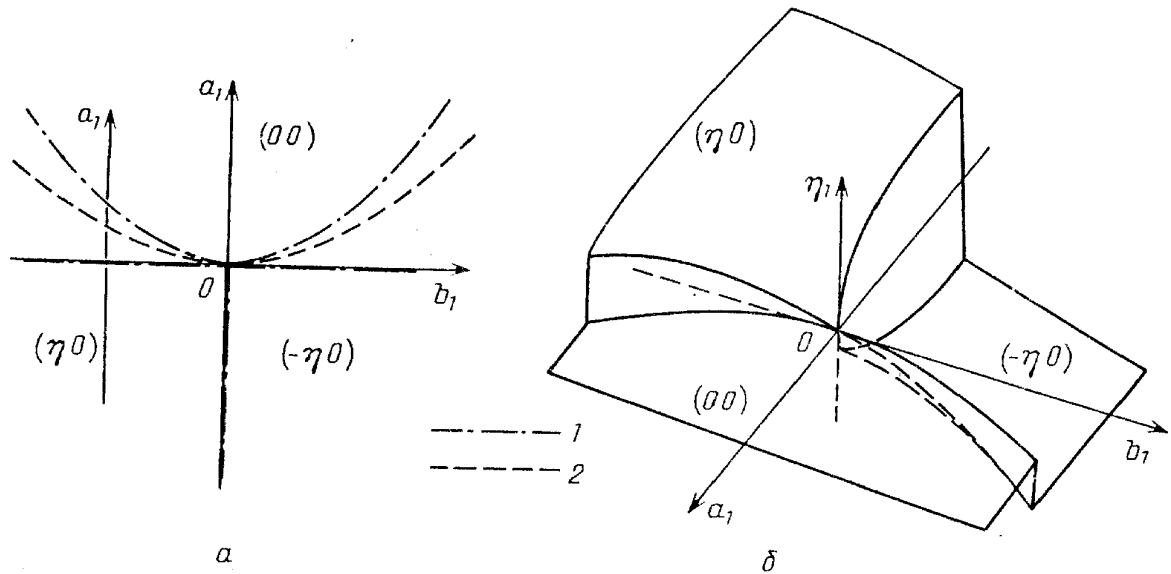


Рис. 10. Зависимости бифуркационной диаграммы (а) и многообразия состояния (б) от модуля b_1 для потенциала (5.1). 1 — границы устойчивости фаз, 2 — фазовый переход II рода

в теории катастроф многообразием катастрофы или поверхностью катастрофы [26, 27, 31] (зависимость равновесного значения компоненты параметра порядка η_1 от феноменологических коэффициентов) приведено на рис. 10,б.

Результаты, полученные в рамках модели (5.1), нефизичны. Действительно, при изменении параметра b_1 компонента параметра порядка η_1 испытывает конечный скачок в точке $b_1 = 0$, тем не менее границы фаз $(\eta 0)$ и $(-\eta 0)$ совпадают. Эти факты нельзя трактовать ни как переход первого рода, ни как два перехода второго рода через промежуточную фазу $(\eta_1 \eta_2)$.

Из теории особенностей следует, что такая модель структурно-неустойчива. Любые малые шевеления в классе функций, инвариантных относительно $L = C_{3v}$, приведут к качественному изменению ее результатов. Как показывает теория особенностей, в случае изменения двух внешних условий потенциал Ландау, инвариантный относительно $L = C_{3v}$, приводится к виду

$$\Phi = a_1 J_1 + b_1 J_2 + J_1^2 + b_2 J_2^2, \quad (5.2)$$

где a_1 и b_1 — варьируемые параметры, b_2 — модуль, причем $b_2 \neq 0$. Фазовая диаграмма и многообразие состояний модели (5.2) приведены на рис. 11,а

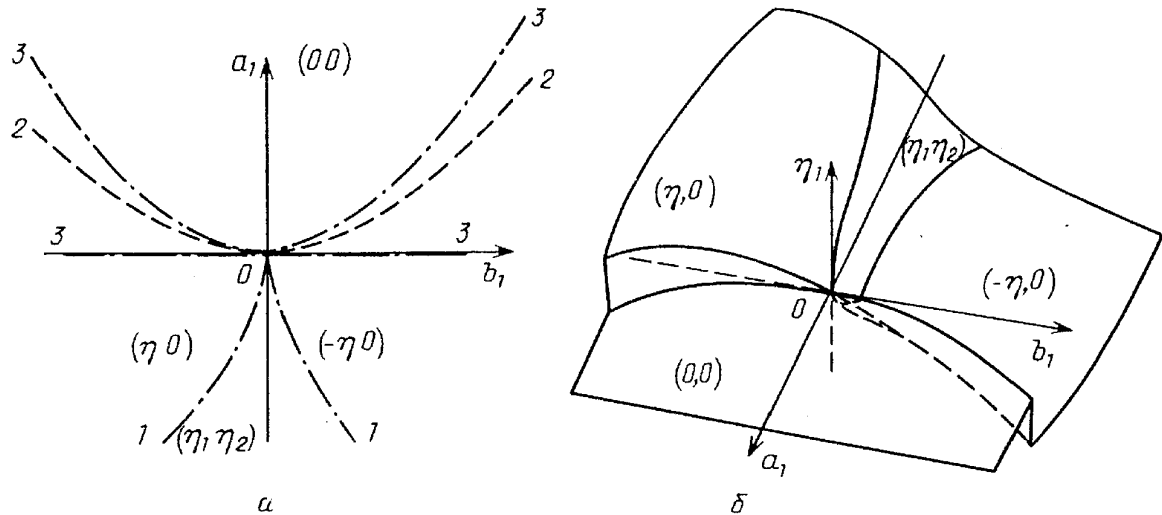


Рис. 11. Фазовая диаграмма (а) и многообразие (б) для потенциала (5.2). 1 — фазовый переход II рода, 2 — фазовый переход I рода, 3 — границы устойчивости фаз

и б соответственно. На фазовой диаграмме появляется область устойчивости наиболее низкосимметричной фазы $(\eta_1\eta_2)$, которая граничит как с фазой $(\eta 0)$, так и с фазой $(-\eta 0)$ по линии фазовых переходов второго рода. Эти результаты структурно-устойчивы и не меняются при малых шевелениях.

б) группа $L = O_h$ (кубические сегнетоэлектрики и ферромагнетики). Можно привести еще много примеров, подобных рассмотренному. Одним из них может служить потенциал Ландау с группой $L = O_h$. Потенциалом с такими трансформационными свойствами параметра порядка обычно описывают фазовый переход в сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 [7, 72, 73], кубических ферромагнетиках типа RFe_2 и RCO_2 , где R — редкоземельный ион [74, 75], и других системах. Используемое для этой цели разложение в ряд до шестой степени

$$\Phi = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + b_1 J_2 + d_1 J_3 + c_{12} J_1 J_2, \quad (5.3)$$

где $J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2$, $J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_3^2$, $J_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2$ имеет вид, сходный с деформацией нормальной формы коразмерности, равной двум. Соответствующая фазовая диаграмма должна быть двумерной. Попытка варьирования третьего параметра (модуля) в модели (5.3) приводит к нефизичным, структурно-неустойчивым результатам. Однако фазовая диаграмма в пространстве трех внешних условий (температуры, давления и концентрации изоморфной примеси) имеет практический интерес для данных соединений. Для описания эксперимента в этом случае требуется нормальная форма особенности потенциала Ландау с коразмерностью, равной трем, а, следовательно, степени не ниже восьмой.

в) группа $L = C_4$ (молибдат гадолиния). Еще более сильное вырождение возникает при варьировании модуля в потенциале Ландау с группой $L = C_4$ (такую симметрию имеет, например, основной параметр порядка, описывающий фазовый переход в молибдате гадолиния [76, 77]).

Группа $L = C_4$ не порождена отражениями. Базис инвариантов состоит из трех полиномов по компонентам параметра порядка ($\eta_1 = r \sin \varphi$, $\eta_2 = r \cos \varphi$):

$$J_1 = r^2, \quad J_2 = r^4 \cos 4\varphi, \quad J_3 = r^4 \sin 4\varphi. \quad (5.4)$$

Инварианты связаны сизигией

$$J_1^4 = J_2^2 + J_3^2. \quad (5.5)$$

Разложение Φ в ряд по степеням инвариантов (5.4) до четвертой степени

$$\Phi = a_1 J_1 + b_1 J_2 + d_1 J_3 + J_1^2 \quad (5.6)$$

совпадает по виду с деформацией нормальной формы особенности K коразмерности $\text{codim } K = 1$, в которой a_1 — варьируемый параметр, а b_1 и d_1 — модули. Варьирование обоих модулей привело авторов [78] к парадоксальному выводу о том, что: а) либо существует изоструктурный переход без критической точки типа жидкость—пар, а, следовательно, и возможности ее обхода, б) либо некоторые области фазовой диаграммы запрещены симметрией задачи. Однако структурно-устойчивая модель потенциала, инвариантного относительно группы $L = C_4$ в отличие от (5.6), снимает это противоречие. На

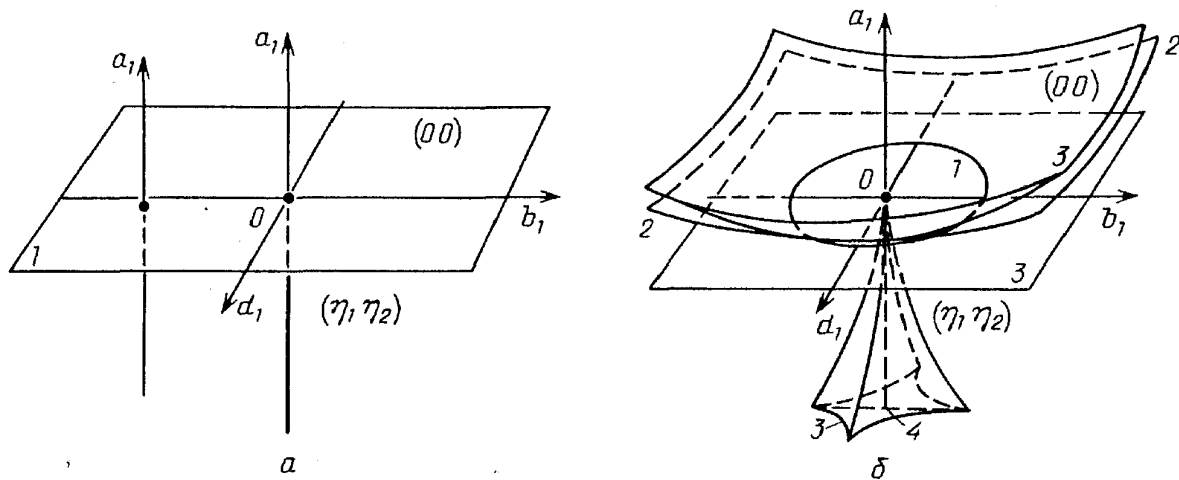


Рис. 12. "Фазовая диаграмма" модели (5.6) (а) и фазовая диаграмма структурно-устойчивой модели (5.7) (б). 1 — фазовый переход II рода, 2 — фазовый переход I рода, 3 — границы устойчивости фаз, 4 — изоструктурный фазовый переход

рис. 12,а и б приведены соответственно зависимость одномерной фазовой диаграммы модели (5.6) от величин модулей b_1 и d_1 и фазовая диаграмма миниверсальной деформации нормальной формы вида

$$\tilde{\Phi} = a_1 J_1 + b_1 J_2 + d_1 J_3 + J_1^2 + g J_2^2, \quad (5.7)$$

где a_1, b_1, d_1 — варьируемые параметры, g — модуль. В каждой точке линии

$b_1 = d_1 = 0$ модели (5.6) сосуществует бесконечное число решений уравнения состояния типа $(\eta_1 \eta_2)$ ($\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0, \eta_1 \neq \eta_2$). В устойчивой модели "шнур" $b_1 = d_1 = 0$ расщепляется в конус, имеющий в основании астроида, внутри которого сосуществуют две изоструктурные низкосимметричные фазы $(\eta_1 \eta_2)$. Изоструктурный фазовый переход происходит на поверхности, соединяющей противоположные ребра конуса, которые, в свою очередь, являются линиями критических точек типа жидкость—пар.

Таким образом, приведение термодинамического потенциала Φ к структурно-устойчивому виду устраняет нефизичные результаты.

5.2. Модели теории статических концентрационных волн и их нормальные формы. Конструктивное применение методов теории особенностей с учетом симметрии при описании фазовых переходов не ограничивается рамками теории Ландау. Их можно с успехом использовать и в некоторых микроскопических теориях фазовых переходов. Например, в теории упорядочения сплавов Горского—Брэгга—Вильямса (ГБВ) или в теории статических концентрационных волн (СКВ). В работах [79 — 81] была поставлена задача построения нормальной формы особенности модельного термодинамического потенциала теории типа ГБВ или СКВ в окрестности заданной критической точки. Такой подход автоматически включает в себя проверку потенциалов теории СКВ на структурную устойчивость, а, следовательно, и на физичность получаемых результатов. Кроме того, он позволяет свести трансцендентные уравнения теории к алгебраическим, что значительно облегчает приложения — построение фазовой диаграммы, зависимостей компонент параметра порядка от внешних условий и т.п.

В частности, в [79] рассматривается термодинамический потенциал теории СКВ для бинарных сплавов [81]:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} V(R - R') n(R') + T \sum (n(R) \ln n(R) - (1 + n(R)) \ln(1 - n(R))), \quad (5.8)$$

$$\sum_R n(R) = cN = N_A,$$

где c — концентрация атомов сорта A .

После введения симметрических координат $\eta_i = \sum_k \alpha_{ik}^{-1} p_k$ условия нормировки

$$\sum_{i=1}^m p_i = \sum_{i,k} \alpha_{ik} \eta_k = cm \quad (5.9)$$

и считая, что в разложение перестановочного представления по неприводимым разное представления входят по одному разу, потенциал (5.8) приводится к виду:

$$f = \frac{2m}{NT} \cdot F = \omega_1 c + \omega_{11} c^2 - \sum_{i=1}^s \omega_{ii} \eta_i^2 + \sum_{i=1}^w [p_i \ln p_i - (1 - p_i) \ln(1 - p_i)], \quad (5.10)$$

где $\omega_{ij} = W_{ij}/T$, W_{ij} — энергетические параметры теории. Возможность распада твердого раствора в [79 — 81] не учитывается, и следовательно, концентрация c считается внешним условием, а не параметром минимизации. При $T \gg 1$ $c \neq 0$; 1 на линии

$$-2\omega_{ii} + \frac{1}{c(1-c)} = 0$$

существует единственная вырожденная критическая точка $c = 1/2$, в окрестности которой потенциал (5.10) разлагается в формальный ряд. Число варьируемых внешних условий для каждой модели (5.10) фиксировано. Кроме концентрации в него входят только различные ω_{ij} . В остальном алгоритм приведения к нормальной форме в данном случае не отличается от приведенного в п. 4.1. В [79 — 81] получены нормальные формы особенностей потенциалов СКВ для случаев трех и четырех эквивалентных в парафазе подрешеток, построена устойчивая модель, описывающая упорядочение водорода в HfV_2H_4 , соединении со структурой кубической фазы Лавеса.

6. Локальность феноменологической теории фазовых переходов.

6.1. Типы параметров порядка и коранг особенности потенциала Ландау. В традиционной постановке задачи неравновесная плотность вероятности $\delta\rho(\mathbf{r})$ разлагается по базисным функциям неприводимых представлений пространственной группы G_0 (см. (1.1)). Коэффициент при любой из базисных функций в этом разложении понимается как единственная критическая мода из всей совокупности обобщенных внутренних координат, конденсирующихся при фазовом переходе. Коранг особенности термодинамического потенциала при этом считается равным размерности неприводимого представления, индуцирующего фазовый переход, т. е. при таких переходах потенциал Ландау является неморсовской функцией только по одной из линейных комбинаций, составленной из всевозможных физических величин, преобразующихся по данному неприводимому представлению. В результате взаимодействия с линейной комбинацией (называемой обычно собственным параметром порядка) появляются вынужденные отклонения других некритических степеней свободы. Если трансформационные свойства таких степеней свободы те же, что и у собственного параметра порядка, то они называются псевдособственными параметрами порядка (см., например, [83, 84]). Отличные от нуля компоненты параметра порядка другой симметрии могут возникать в поле собственного параметра порядка, если существуют смешанные инварианты, линейные по этим компонентам [85, 13]. Включение несобственных и псевдособственных параметров порядка приводит к особенности, стабильно эквивалентной исходной [27, 28].

Однако в действительности нередко встречаются ситуации, когда фазовые переходы происходят вследствие критического поведения нескольких мод одинаковой симметрии. Такие параметры порядка были названы квазисобственными [86]. При этом среди критических мод невозможно выделить собственный параметр порядка, так как все они равноправны. В этой ситуации могут появляться необычные эффекты (подробнее см. в разделе 8). При этом особенность качественно отличается от той, которая может быть в случае одной

критической моды и имеет коранг больше размерности соответствующего представления.

6.2. Локальность феноменологической теории фазовых переходов. Рассматривая потенциал Ландау с точки зрения теории особенностей, следует внести некоторые важные коррективы в его понимание, ставшее уже традиционным.

Поскольку потенциал Ландау априори неизвестен, то его часто представляют в виде ряда Тейлора, который должен сходиться к некоторому гипотетическому "истинному" потенциалу. Причем учет каждого из последующих членов разложения рассматривается как увеличение точности приближения для "истинного" значения потенциала. При таком рассмотрении, аналогично теории возмущений, требуется малость параметра порядка.

Для теории особенностей не только не требуется разложения по малому параметру, но и вообще нет ограничений на величину параметра порядка. Число варьируемых на эксперименте параметров фактически определяет возможную максимальную особенность "истинного" термодинамического потенциала. Если этот потенциал представлен некоторым сходящимся рядом, то с помощью аппарата теории особенностей гладкими нелинейными заменами параметра порядка можно привести его к некоторому полиному конечной степени. Этот полином эквивалентен "истинному" потенциалу с точностью до членов, точно обращающихся в нуль вместе с градиентом потенциала. Замена переменных, осуществляющая это приведение, выражается некоторым, вообще говоря, неизвестным бесконечным рядом.

Полученный таким образом потенциал по определению приводит к результатам, качественно совпадающим с таковыми для "истинного".

При этом теория особенностей накладывает ограничение локальности. То есть потенциал Ландау должен описывать фазовый переход в области внешних условий, позволяющей сливаться всем наблюдаемым особенностям в одну точку. В этом случае применимо все сказанное ранее. Если область внешних условий такова, что этого сделать нельзя, необходимо пользоваться обобщением на случай мультиособенности, изложенным в [87]. Несмотря на это, вблизи каждой из оставшихся изолированных особенностей требование локальности должно выполняться.

Таким образом, применение теории особенностей не только не требует разложения по малому параметру, но помогает избежать многих ошибок и "парадоксов", возникающих в теории с малым параметром порядка.

В этом же контексте, видимо, следует понимать отбрасывание несущественных членов в разложении при описании изолированного фазового перехода второго рода [4] с помощью потенциала (1.4). Тогда результат разложения (1.4) и нормальная форма с одним варьируемым параметром совпадают, поэтому для локального описания фазового перехода второго рода достаточно воспользоваться любым из них. (Следуя [88, 89], будем считать, что возможным резким увеличением вероятности флуктуаций параметра порядка в реальном масштабе температур практически всегда можно пренебречь.)

Уже незначительное увеличение числа варьируемых внешних параметров $\text{codim} > 1$ и размерности представления, индуцирующего фазовый переход (коранг больше 1), будет приводить к существенным различиям результатов, полученных с помощью теории особенностей и в теории с малым параметром порядка. Помимо этого, феноменологическая теория фазовых переходов давно переросла задачу описания изолированного фазового перехода второго рода.

Предметом изучения теории уже стал вопрос описания всей системы фазовых переходов, наблюдаемых в некоторой области внешних условий.

7. Фазовые переходы с квазисобственным параметром порядка. Модель сегнетоэлектрика типа KDP. Предыдущие рассуждения о коранге особенности следует дополнить исследованием термодинамического поведения системы при фазовом переходе с квазисобственным параметром порядка. Структуры допустимых низкосимметричных фаз в данном случае такие же, как и при фазовом переходе, описываемом одной критической модой. Тем не менее, существуют отличия в термодинамике перехода. В первую очередь они выражаются в появлении изоструктурных фазовых переходов внутри низкосимметричных фаз, которые сопровождаются аномалиями на зависимостях параметров порядка и обобщенных восприимчивостей от внешних условий. Некоторые аномалии на этих зависимостях, хотя и не столь ярко выраженные, имеют место и в закритической области изоструктурных фазовых переходов.

Ниже в качестве иллюстрации выбрана модель сегнетоэлектрического кристалла группы дигидрофосфата калия (KDP). Элементарная ячейка KDP подробно описана в [73, 90]. Понижение симметрии в KDP определяется представлением $\tau_3(\mathbf{k} = 0)$ группы $I\bar{4}2m(D_{2d}^{12})$. По этому представлению преобразуется компонента P_z вектора поляризации, направленная вдоль оси c , соединяющей ионы К и Р, и ряд других степеней свободы. В их число входит и симметрическая координата x , отвечающая за упорядочение протонов на связях О—Н—О, соединяющих два верхних и два нижних иона кислорода в тетраэдре PO_4^{3-} . Хотя наблюдаемая поляризация связана со смещением тяжелых ионов, KDP обычно рассматривают как сегнетоэлектрик типа порядок—беспорядок, а фононные степени свободы учитывают псевдособственным образом [91 — 93]. Вообще говоря, P_z и x образуют приводимый параметр порядка $\eta = P_z$ и $\xi = x$, от которого зависит потенциал Ландау, и нет реальных оснований не учитывать критичность обеих координат.

Матрицы соответствующего приводимого представления $\tau = \tau_3 \oplus \tau_3$ образуют группу $L = C_2$. В ЦРБИ входят три функции

$$J_1 = \eta^2, \quad J_2 = \xi^2, \quad J_3 = \eta\xi, \quad (7.1)$$

связанные сизигией вида

$$J_3^2 = J_1 J_2. \quad (7.2)$$

Для получения потенциала Ландау Φ , качественно верно описывающего эксперимент, требуется свести все наблюдаемые особенности в одну вырожденную критическую точку и найти нормальную форму соответствующей особенности. Эквивариантные векторные поля (4.1) для приведения Φ к нормальной форме в случае $L = C_2$ записываются в виде

$$V_1 = \eta \frac{\partial}{\partial \eta},$$

$$V_2 = \xi \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad (7.3)$$

$$V_3 = \eta \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial}{\partial \eta}.$$

В алгебру U^{C_2} кроме полей (7.3) входит коммутатор

$$V_4 = [V_2 V_3] = \eta \frac{\partial}{\partial \xi} - \xi \frac{\partial}{\partial \eta}. \quad (7.4)$$

Как показано в работах [21, 86], миниверсальная деформация нормальной формы четвертой степени и коразмерности три

$$\Phi = a_1 J_1 + b_1 J_2 + d_1 J_3 + J_1^2 + J_2^2 + g J_1 J_2, \quad (7.5)$$

кроме фазового перехода второго рода из фазы (00) ($\eta = 0, \xi = 0$) в фазу $(\eta\xi)$ ($\eta \neq 0, \xi \neq 0$), описывает также изоструктурный фазовый переход внутри низкосимметричной фазы. Фазовая диаграмма модели (7.5) изображена на рис. 13. На термодинамическом пути, проходящем в закритической области изоструктурного фазового перехода, параметр порядка испытывает перегиб, а на зависимости обобщенной восприимчивости от температуры появляется аномалия типа "плато". Подобная аномалия наблюдается на температурной зависимости диэлектрической проницаемости KDP. Однако, как известно из эксперимента [94], сегнетоэлектрический фазовый переход в KDP при малом дейтерировании становится переходом первого рода, близким ко второму. Термодинамический путь кристалла KDP в пространстве температура—дейтерирование проходит вблизи трикритической точки. Для появления ее на фазовой диаграмме необходимо, чтобы по крайней мере один из коэффициентов при инвариантах четвертой степени по параметрам порядка был варьируемым. Если в качестве варьируемого параметра взять коэффициент a_2 при $J_1^2 = \eta^4$, то диагональ f_0 имеет вид

$$f_0 = \eta^6 + \eta^2 \xi^2. \quad (7.6)$$

Применение алгоритма, изложенного в разделе 4, дает в результате миниверсальную деформацию нормальной формы (рис. 14):

$$\Phi = a_1 J_1 + b_1 J_2 + d_1 J_3 + a_2 J_1^2 + c_{13} J_1 J_3 + J_1 J_2 + J_1^3 + g_1 J_2^2, \quad (7.7)$$

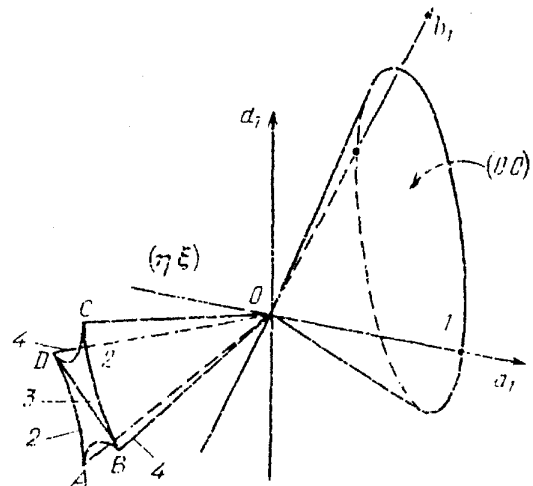


Рис. 13. Фазовая диаграмма модели (7.5). 1 — фазовый переход II рода, 2 — границы устойчивости фаз, 3 — изоструктурный фазовый переход, 4 — линии критических точек типа жидкость—пар. Внутри конуса OABCD сосуществуют две изоструктурные фазы с симметрией (η, η_2)

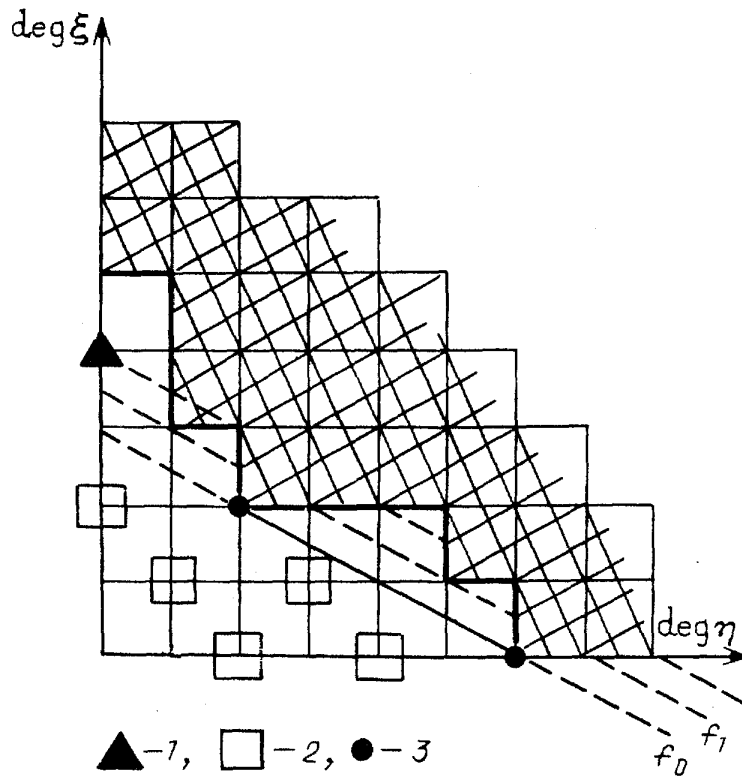


Рис. 14. Миниверсальная деформация нормальной формы особенности потенциала Ландау с квазисобственным параметром порядка. Пунктиром указаны квазиоднородные составляющие, градиентный идеал заштрихован. 1 — модуль, 2 — база деформации, 3 — диагональ f_0

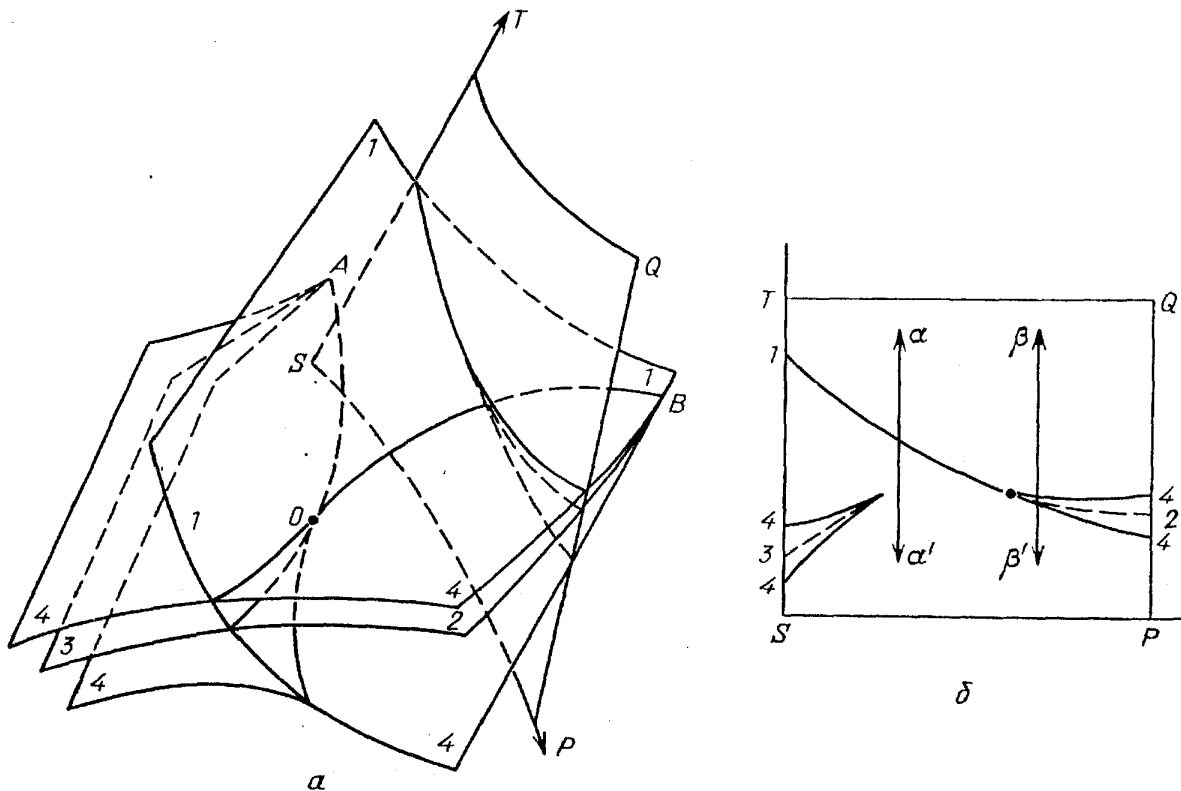


Рис. 15. Типичные сечения фазовой диаграммы модели (7.7). а — Трёхмерное сечение, б — Двумерное сечение TSPQ. 1 — фазовый переход II рода, 2 — фазовый переход I рода, 3 — изоструктурный фазовый переход, 4 — границы устойчивости фаз, OB — линия трикритических точек, AO — линия критических точек типа жидкость—пар

где a_1 , b_1 , d_1 , a_2 , c_{13} — варьируемые параметры, а g_1 — модуль. Фазовая диаграмма модели (7.7) пятимерна. Ее типичные трехмерное и двумерное сечения приведены на рис. 15. На двумерном сечении линия фазовых переходов $(00) \rightarrow (\eta\xi)$ второго рода в трикритической точке B переходит в линию фазовых переходов первого рода. Внутри фазы $(\eta\xi)$, как и в модели (7.5), проходит линия изоструктурных фазовых переходов, заканчивающаяся в трикритической точке типа жидкость—пар. Термодинамический путь $\alpha\alpha'$, отвечающий KDP, пересекает линию фазовых переходов $(00) \rightarrow (\eta\xi)$ вблизи трикритической точки и проходит через закритическую область изоструктурных фазовых переходов. Рис. 16 демонстрирует зависимость обобщенной восприимчивости

$$\chi_{\eta\eta} = \Phi_{\xi\xi}'' / [\Phi_{\eta\eta}'' \Phi_{\xi\xi}'' - (\Phi_{\eta\xi}'')^2] \Big|_{\Phi_i = 0} \quad (7.8)$$

от температуры вдоль пути $\alpha\alpha'$. Дейтерирование приводит к изменению термодинамического пути от $\alpha\alpha'$ к $\beta\beta'$. Новый путь пересекает линию фазовых переходов первого рода и проходит вдали от закритической области изоструктурных фазовых переходов. При этом "плато" на зависимости восприимчивости от температуры исчезает. Изменение третьего внешнего условия, например, гидростатического давления, эквивалентно движению вдоль третьей координаты трехмерного сечения полной фазовой диаграммы. На плоскости температура—дейтерирование это выражается в удалении критической точки изоструктурных фазовых переходов от линии сегнетоэлектрического фазового перехода, а следовательно, в удлинении "плато" восприимчивости. Экспериментально такое удлинение в KDP при увеличении гидростатического давления наблюдалось в [95].

Таким образом, термодинамическое поведение в закритической области изоструктурных фазовых переходов, индуцированных квазисобственным параметром порядка, допускает объяснение наличия и эволюции "плато" на температурной зависимости ϵ в KDP. Отметим, что рассмотренный тип изо-

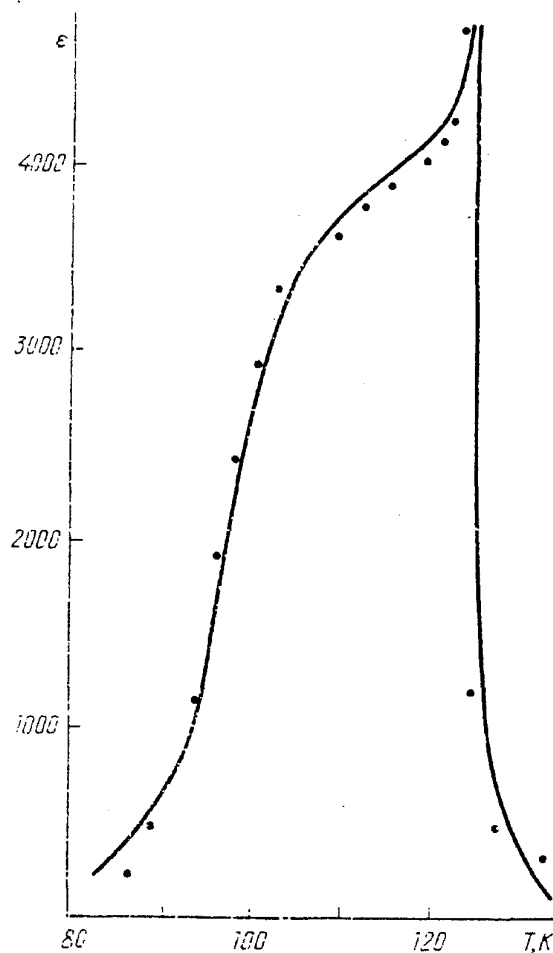


Рис. 16. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в кристалле KDP. Значки — эксперимент, сплошная линия — теория (расчет в рамках модели (7.7))

структурного фазового перехода отличается от исследованных в [96]. Гистерезис такого перехода сужается по мере приближения к высокосимметричной фазе. Ниже критической точки изоструктурный фазовый переход должен сопровождаться скачком из состояния с большой поляризацией и малой степенью упорядоченности протонной подсистемы в состояние с малой поляризацией и большой степенью упорядоченности. По аналогии со структурным фазовым переходом, происходящим со сменой параметра порядка, такой изоструктурный фазовый переход следовало бы назвать переходом в "квазисменой" параметра порядка. Переходы подобного типа должны встречаться часто, например, в пьезоэлектриках [86], слабых ферромагнетиках [97], многокомпонентных сплавах [98].

8. Перестройка фазовых диаграмм и критерий нелинейности потенциала Ландау.

8.1. Перестройка фазовых диаграмм и критерий определения коразмерности "истинной" особенности термодинамического потенциала. До сих пор в настоящей работе мы задавались вопросом: какую особенность может иметь потенциал Ландау при фиксированном числе варьируемых параметров, определяющих внешние условия? Однако задача определения "истинного" потенциала Ландау может быть сформулирована по-другому.

В некоторой области внешних условий тип особенности потенциала Ландау определяется степенью "нежесткости" вдоль обобщенных внутренних координат, входящих в термодинамически неустойчивую подсистему кристалла. Другими словами, термодинамическая система обладает некоторой, вообще говоря, определенной особенностью, зависящей исключительно от ее внутренней природы. Поэтому представляется закономерным вопрос: какие особенности потенциала Ландау такой системы могут наблюдаться экспериментально при различном числе варьируемых параметров?

Рассмотрим потенциал Ландау некоторой системы, имеющий особенность K коразмерности c . В зависимости от числа варьируемых параметров l на практике могут реализовываться три качественно различных случая.

Если число экспериментально изменяемых внешних условий $l < c$, то в некоторых точках пространства варьируемых параметров будут встречаться типичным образом особенности коразмерности l , входящие в распадение особенности K , обусловленной внутренней природой системы.

Таким образом, l -мерная фазовая диаграмма будет содержаться в некотором l -мерном сечении полной бифуркационной диаграммы особенности K .

В случае $l = c$ в некоторой точке пространства варьируемых параметров должна встречаться типичным образом особенность K . Фазовая диаграмма содержится в полной бифуркационной диаграмме этой особенности.

Наконец, если $l > c$, то особенность K будет эволюционировать, или, другими словами, будет наблюдаться не в одной точке, а на некотором $(l - c)$ -мерном многообразии θ . Особенности коразмерности, большей c , встречаться не будут, поскольку не допускаются внутренней природой термодинамической системы. Бифуркационная диаграмма в этом случае будет результатом эволюции бифуркационной диаграммы особенности K вдоль θ . Это приводит к необычным фазовым диаграммам при числе внешних параметров, не меньшем, чем c .

Однако остается невыясненным вопрос: какие типичные сечения бифуркационных диаграмм могут встречаться в первом и третьем случаях? Ответ на него дает теория перестроек бифуркационных диаграмм [28, 49, 54], суть которой коротко изложена ниже.

Топология неособого уровня потенциала Ландау с полностью распавшейся особенностью описывается группой монодромии особенности, являющейся обобщением группы перестановок (группы Галуа) корней полинома одной переменной:

$$x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \dots + a_n = 0. \quad (8.1)$$

Из теоремы Виета известно, что коэффициенты полинома можно выразить через x_i :

$$a_1 = -\sum_{i=1}^n x_i, \quad a_2 = \sum_{i \neq j}^n x_i x_j, \quad \dots, \quad a_n = \prod_{i=1}^n x_i, \quad (8.2)$$

в центре тяжести корней $a_1 = 0$.

Очевидно, что a_i инвариантны относительно перестановок x_i . То же самое можно сказать о коэффициентах потенциала Ландау, которые инвариантны относительно перестановок решений уравнений состояния под действием группы монодромии G_M и, следовательно, являющихся инвариантами G_M . Причем коэффициент α_0 при мономе наивысшей квазиоднородной степени l_0 по аналогии с a_2 в (8.1) будет квадратичным инвариантом $\alpha_0 = I_{G_M}^{(2)}(x_1, \dots, x_n)$. Перестройку бифуркационной диаграммы можно описывать некоторой функцией t от варьируемых условий, сохраняющей особенность K . Для этого функция t должна быть морсовской (неособой) и инвариантной относительно действия группы монодромии. Но так как группа монодромии по-разному действует на решения уравнений состояния (переставляя их) и на "лишние" варьируемые параметры τ_i (которые инвариантны относительно нее), то невырожденная квадратичная форма от тех и других имеет вид

$$t = \alpha_0 + \sum_{i=1}^p \sigma_i \tau_i^2, \quad \sigma_i = \pm 1. \quad (8.3)$$

Если $l = c$ и "лишних" варьируемых параметров нет, то

$$t = \alpha_0. \quad (8.4)$$

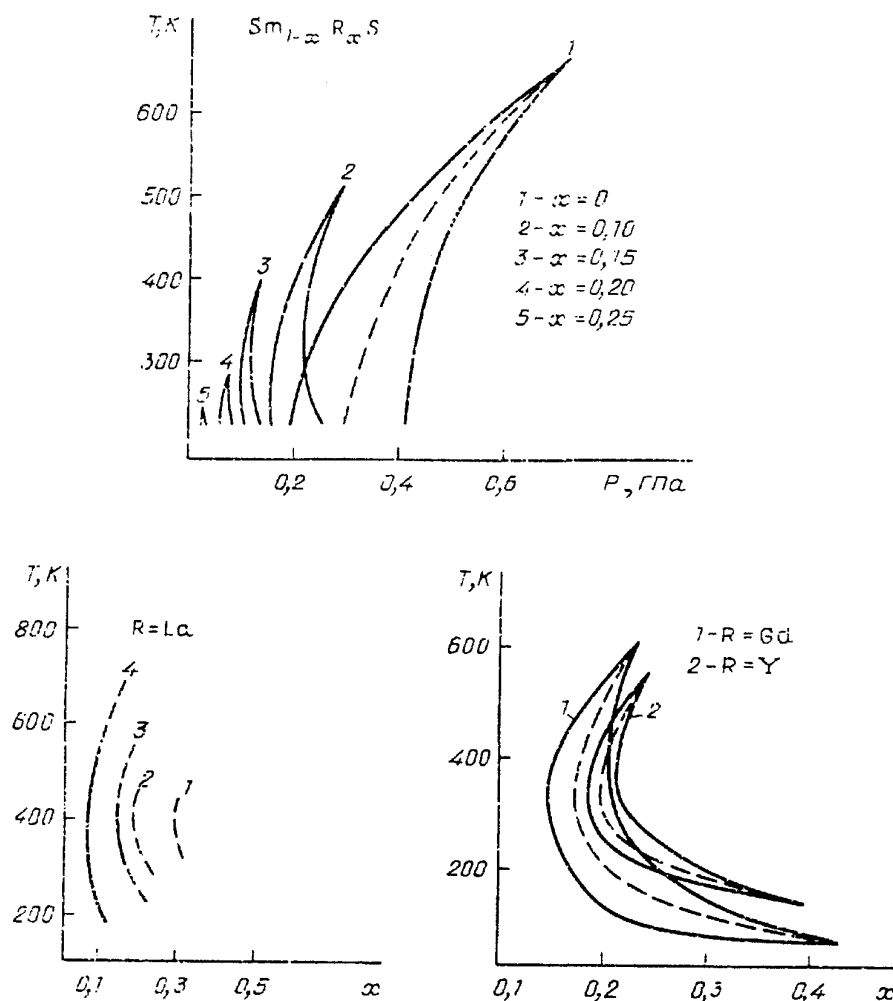
Перестройки бифуркационных диаграмм, а следовательно, и фазовых диаграмм происходят при $t = \text{const}$. Следовательно, для того чтобы получить типичное сечение бифуркационной диаграммы особенности K при $L < c$, необходимо провести его трансверсально $c - l$ -мерному подпространству коэффициентов потенциала Ландау при мономах наибольших степеней квазиоднородности. Это обеспечивает структурную устойчивость получаемых фазовых диаграмм.

При $l > c$ на сечениях размерности $\dim \geq c$ бифуркационной диаграммы будут встречаться типичным образом довольно необычные объекты. На c -мерных сечениях могут типичным образом встречаться несколько точек с особенностью K потенциала Ландау. В размерностях $c + 1, c + 2, \dots, c + l - 1$ на фазовой диаграмме можно встретить соответственно одно-, дву-, ..., $l-1$ -мерные сферы, гиперболоиды, параболоиды (или их части), заполненные точками с особенностью K .

Тот факт, что на фазовых диаграммах размерности $l = c$ существует возможность наблюдения как одной, так и нескольких точек с особенностью потенциала Ландау K , позволяет сформулировать критерий ограничения его нелинейности.

Пусть на d -мерной фазовой диаграмме наблюдается две точки с особенностью коразмерности d . Если при изменении еще одного варьируемого параметра эти точки сливаются и исчезают, оставляя страт более низкой коразмерности, потенциал Ландау имеет особенность максимальной коразмерности d . Следует, однако, заметить, что такой критерий может быть применен конструктивно лишь к весьма небольшому числу термодинамических систем. Серьезным ограничением являются экспериментальные возможности, позволяющие одновременно контролировать лишь небольшое число изменяемых внешних условий. Поэтому удастся определить особенность термодинамического потенциала, обусловленную внутренней природой только для достаточно "жестких" систем. Для них максимальная коразмерность обычно невелика, как, например, в некоторых халькогенидах редкоземельных металлов.

8.2. Перестройки фазовых диаграмм в окрестности критической точки типа жидкость—пар. Кристаллы SmS испытывают изоструктурный фазовый переход [99], оканчивающийся при $T \sim 700$ К в критической точке типа жидкость—пар, в окрестности которой система хорошо описывается потенциалом сборки (особенность A_3) [45, 46]. В непрерывном ряду твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) при концентрациях $x \sim 0,15$ и нормальном давлении кроме высокотемпературной критической точки при $T \sim 500 - 600$ К наблюдается еще и низкотемпературная при $T \sim 90 - 170$ К [100, 101]. Увеличение давления приводит к сближению критических точек, исчезающих после "слипания" (рис. 17). Как

Рис. 17. Фазовые диаграммы соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ [100, 101]

было показано в [102], увеличение степени нелинейности термодинамического потенциала не позволяет описать такую фазовую диаграмму. Однако, рассматривая ее как перестройку фазовой диаграммы для потенциала сборки

$$\Phi = \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + x^4, \quad t = \alpha_2 - \tau^2, \quad (8.5)$$

можно описать весь комплекс экспериментов в этой области внешних условий. Переменная x имеет смысл эффективного объема. Аналогичная ситуация наблюдается на T — P — x -диаграммах интерметаллидов $\text{Ce}_{0.9-x}\text{Th}_{0.1}\text{R}_x$ ($R = \text{Th, Er, La, Sc, Dy, Yb, Lu, Gd, Eu}$) [103] (рис. 18,а,б). Другим примером термодинамических систем, для которых удается наблюдать мультипликацию особенностей, являются некоторые жидкие смеси, в частности, гваякол — глицерин с добавлением воды, никотин — вода и другие [104], область расслоения которых ограничена по температуре двумя критическими точками. При изменении давления эта область сужается, критические точки сближаются и сливаются в одну, после чего система становится однофазной.

Следует особо подчеркнуть, что перестройки фазовых диаграмм определяются изменением вдоль коэффициента при члене старшей степени квазиоднородности, а не при квадратичном по параметрам порядке члене в потенциале Ландау. Например, перестройки фазовой диаграммы вблизи трикри-

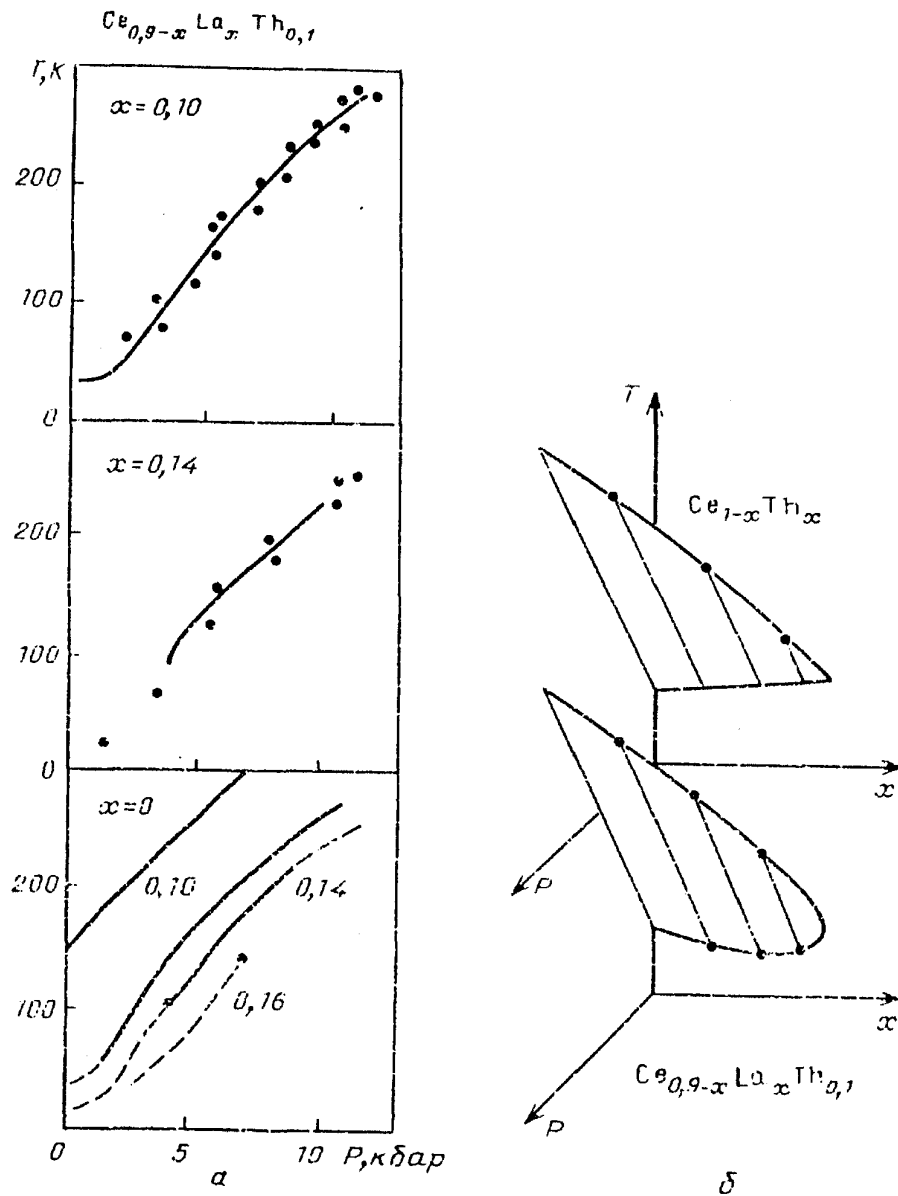


Рис. 18. Фазовая диаграмма соединения $\text{Ce}_{0.9-x}\text{La}_x\text{Th}_{0.1}$. а — Набор T – P – x -диаграмм при различной концентрации лантана. б — Схематическая T – P – x -диаграмма [13]

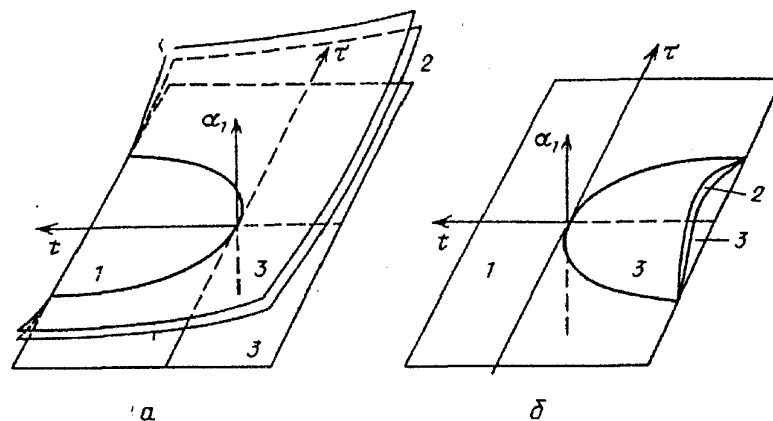


Рис. 19. Фазовая диаграмма потенциала (8.6) в пространстве трех внешних условий, а: $t = \alpha_2 + \tau^2$. б: $t = \alpha_2 - \tau^2$. 1 — фазовый переход II рода, 2 — фазовый переход I рода, 3 — линии устойчивости фаз

тической точки в пространстве трех внешних условий описываются потенциалом

$$\Phi = \alpha_1 \eta^2 + \alpha_2 \eta^4 + \eta^6, \quad t = \alpha_2 \pm \tau^2 \quad (8.6)$$

и приведены на рис. 19.

9. Заключение. Особенности семейств гладких функций имеют реальную перспективу в будущем занять в теории Ландау место, аналогичное положению представлений пространственных групп. Объединение теории представлений и теории особенностей является аппаратом проявления универсальности в физике фазовых переходов и позволяет объяснить одинаковое термодинамическое поведение самых различных систем независимо от физической природы параметра порядка.

В этой статье рассмотрены далеко не все методы теории особенностей, приложение которых к задачам феноменологии фазовых переходов может вызывать интерес. Эта область математики еще молода и развивается исключительно быстро. (Одним из доказательств этого является прекрасный обзор [105], материалы которого здесь не отражены.) Поэтому есть все основания считать, что ее влияние приведет к расширению круга эффективно решаемых задач в теории фазовых переходов.

Авторы выражают глубокую благодарность В.И. Арнольду, В.В. Горюнову, В.А. Васильеву за неоценимую помощь в работе и С.М. Чудинову за постоянную поддержку и внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ландау Л.Д. Собрание трудов. — М.: Наука, 1969. — Т. 1. С. 97.
2. Ландау Л.Д. Ibidem. — С. 123.
3. Ландау Л.Д. Ibidem. — С. 128.
4. Ландау Л.Д. Ibidem. — С. 234.
5. Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 255.
6. Гинзбург В.Л. // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 739.
7. Devonshire A.F. // Phil. Mag. 1949. V. 40. P. 1040.
8. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 1547.
9. Дзялошинский И.Е. // Ibidem. Т. 33. С. 807.
10. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. С. 881.
- [11] Инденбом В.Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24. С. 1180.
12. Гуфан Ю.М. // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 225.
13. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. — М.: Наука. 1982.
14. Birman J.L. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1216.
15. Birman J.L., Laric M.V. // 3. Math. Phys. 1977. V. 18. P. 1459.
16. Michel L. // C.R. Acad. Sci., Paris. Ser. A. 1971. V. 272. P. 433.
17. Michel L., Morzzytnas J. // Lect. Not. Phys. 1977. V. 49. P. 477.
18. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. — М. Наука. 1984.
19. Toledano J.C., Toledano J. // The Landau Theory of Phase Transitions. — Singapore a.o.: World Scientific, 1987.
20. Кутын Е.И. Симметрично-обусловленные особенности фазовых диаграмм при фазовых переходах, описываемых многокомпонентным параметром порядка. — Диссертация... канд. физ.-мат. наук. — Ростов-на-Дону, 1988.
- [21] Лорман В.Л. Вопросы симметрии и нелинейности взаимодействия в теории изоструктурных фазовых переходов. — Диссертация... канд. физ.-мат. наук. — Ростов-на-Дону, 1988.

22. Ландау Л.Д., Халатников И.М.//ДАН СССР. 1954. Т. 96. С. 469.
23. Ландау Л.Д.//[1]. — С. 140.
24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. — М.: Наука, 1986.
26. Zeeman E.C. Catastrophe Theory: Selected papers. 1972. — 1977. — Reading, Mass.: Adclison-Wesley, 1977.
27. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. — М.: Мир, 1980.
28. Арнольд В.И., Варненко А.Н., Гусейн-Заде С.М. Особенности дифференцируемых отображений. Т. 1. — М.: Наука, 1982.
29. Арнольд В.И. Теория катастроф//Итоги науки и техники. Сер. "Современные проблемы математики. Фундаментальные направления". — М.: ВИНТИ АН СССР. 1986. — С. 219.
30. Thorn R. Stabilité et Morphogenese. — New York. Benjamin: 1972.
- [31] Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. Т. 1,2. — М.: Мир, 1984.
32. Томпсон Дж.М.Т. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. — М.: Мир. 1985.
33. Gilmore R.// J. Math. Phys. Ser. A. 1977. V. 18. P. 17.
34. Steward I. // Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 1980. V. 88. P. 429.
35. Fowler D.H. // Forwars Theor. Biol. 1972. V. 4. P. 1.
36. Bragg W.L., Williams E.J. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1934. V. 145. P. 699.
37. Schulman L.S.//Lect. Not. Math. 1975. V. 68. P. 98.
38. Schulman L.S., Revzen M. // Collective Phenomena. 1972. V. 1. P. 43.
39. Schulman L. S.//Phys. Rev. Ser. B. 1973. V. 7. P. 1960.
40. Валиев Э.З.//Фазовые превращения и неравновесные процессы. — Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1980. — С. 55.
- [41] Griffiths R.B.//Phys. Rev. Ser. B. 1975. V. 12. P. 345.
42. Ribaric M., Zpks B. // Fizika. 1976. V. 8. P. 254.
43. Ribaric M., Zeks B.//Chem. Phys. 1978. V. 34. P. 225.
44. Coleman A.J., O'Shea D.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. P. 3428.
45. Vendrik M.C.M.//Physica. Ser. A. 1979. V. 99. P. 103.
46. Vendrik M.C.M.//Ibidem. P. 513.
47. Bterstotie E. // J. Diff. Geom. 1975. V. 10. P. 523.
48. Poenaru V.//Bull. Am. Math. Soc. 1976. V. 82. P. 86.
49. Arnold V.I.//Comm. Pure and Appl. Math. 1976. V. 29. P. 557.
50. Wassermann G.//Regensburger Math. Schrift. 1977. Bd. 1.
- [51] Golubisky M., Schaeffer D. // Comm. Math. Phys. 1979. V. 67. P. 203.
52. Андронов А.А. Собрание трудов. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 85.
53. Андронов А.А., Понтрягин Л.С. // ДАН СССР. 1937. Т. 14. С. 247.
54. Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М. Особенности дифференцируемых отображений. Т. 2. — М.: Наука, 1984.
55. Васильев В.А.//Функц. анализ. 1977. Т. 11. № 3. С. 1.
56. Siersma D.//Indag. Math. 1973. V. 25. P. 31.
57. Голубицкий М., Гийемин В. Устойчивые отображения и их особенности. — М.: Мир, 1977.
58. Павлов С.В.// Вестн. Моск. ун-та. Сер. "Физика, астрономия". 1990. Т. 31. С. 70.
59. Современные проблемы математики. Т. 22. — Итоги науки и техники. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1983.
60. Современные проблемы математики. Новейшие достижения. Т. 33. — Итоги науки и техники. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1988.
- [61] Бурбаки И. Группы и алгебры Ли. — М.: Мир, 1972. — Гл. IV — VI.
62. Коксетер Г.С.М., Мозер У.О.Дж. Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. — М.: Мир, 1980.
63. Kim J.S.//Nucl. Phys. Ser. B. 1982. V. 207. P. 374.
64. Kim J.S.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 1433.
65. Арнольд В.И.//УМН. 1978. Т. 33, вып. 5. С. 91.
66. Горюнов В.В. Особенности проектирований полных пересечений.//[59]. — С. 167.
67. Miller S.C., Love W.F. Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups. — Boulder, Col.: Bruett Press, 1967.
68. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. — Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
69. Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Деп. ВИНТИ. № 2371-76. 1976.
70. Zielinski J.R., Ciesiewicz W.J., Marzec W.//3. Phys. Ser. C. 1980. V. 13. P. 3835.

- [71] *Perez-Mato J.M., Magies J.L., Tello M.J., Zugliga F.J.*//Ibidem. 1981. V. 14. P. 1121.
72. *Фесенко Е.Г.*, Сегнетоэлектричество и семейство перовскита. — М.: Атомиздат, 1972.
73. *Смоленский Г.А.* и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. — М.: Наука, 1971.
74. *Илюшин А.С.* Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984.
75. *Александрян В.В., Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В., Шурова А.Д.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 889.
76. *Леванюк А.П., Санников Д.Г.*//ФТТ. 1970. Т. 12. С. 2297.
77. *Dvorak V.* //Phys. Stat. Sol. Ser. B. 1971. V. 45. P. 147; V. 46. P. 763.
78. *Galaniatos S., Hatch D.M.*// Phys. Rev. Ser. B. 1986. V. 34. P. 7813.
79. *Гуфан Ю.М., Урушадзе Г.Г., Широков В.Б.* // ДАН СССР. 1984. Т. 227. С. 1365.
80. *Гуфан Ю.М., Урушадзе Г.Г., Широков В.Б.* //ФТТ. 1985. Т. 27. С. 1442.
- [81] *Широков В.Б.* Теория фазовых переходов, описываемых трансцендентными потенциалами с многокомпонентными параметрами порядка и ее приложение к твердым растворам. — Диссертация... канд. физ.-мат. наук. — Ростов-на-Дону, 1986.
82. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М.: Наука, 1974.
83. *Dvorak V., Ishibashi J.*//J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 41. P. 548.
84. *Toledano P., Fejer M.M., Auld B.A.* // Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 27. P. 5717.
85. *Леванюк А.П., Санников Д.Г.*//УФН. 1974. Т. III. С. 561.
86. *Гуфан Ю.М., Кутьин Е.И., Лорман В.Л.*//XI Всесоюзная конференция по физике сегнетоэлектричества: Тезисы докладов. — Черновцы, 1986. — С. 34.
87. *Арнольд В.И., Васильев В.А., Горюнов В.В., Ляшко О.В.* Особенности I: Локальная и глобальная теории. — Итоги науки и техники. Сер. "Современные проблемы математики. Фундаментальные направления". Т. 6. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1988.
88. *Гинзбург В.Л., Леванюк А.П., Собянин А.А.* Об области применимости теории Ландау в случае структурных фазовых переходов в твердом теле. — Препринт ФИАН СССР № 194. — Москва, 1985.
89. *Ginzburg V.L., Levanyuk A.P., Sobyakin A.A.*//Ferroelectrics. 1987. V. 73. P. 171.
90. *Иона Ф., Ширани Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. — М.: Мир, 1965.
- [91] *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. — М.: Наука, 1973.
92. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. — М.: Наука, 1983.
93. *Matsubara T.*// Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 2 — 24. P. 1.
94. *Струков Б.А. и др.*// ФП. 1972. Т. 14. С. 1034.
95. *Жуков С.Г. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 255.
96. *Гуфан Ю.М., Ларин Е.С.*//ДАН СССР. 1978. Т. 242. С. 1311.
97. *Гуфан Ю.М., Кутьин Е.И., Лорман В.Л.* // II Всесоюзный семинар "Магнитные фазовые переходы и критические явления". 11 — 14 сентября 1989 г. — Тезисы докладов. — Махачкала, 1989. — С. 12.
98. *Гуфан Ю.М., Кутьин Е.И., Лорман В.Л.*//V Всесоюзное совещание "Диафазы состояния металлических систем". Звенигород, 26 — 29 ноября 1989 г. — Тезисы докладов. — М.: 1989. — С. 31.
99. *Тонкое Е.Ю., Аптекарь И.Л.*//ФТТ. 1974. Т. 16. С. 1507.
- Аптекарь И.Л., Ращупкин В.И., Тонков Е.Ю.*//ФТТ. 1979. Т. 21. С. 1556.
100. *Аптекарь И.Л., Тонков Е.Ю.* // Ibidem. С. 189.
- [101] *Аптекарь И.Л. и др.*//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 2003.
102. *Ларин Е.С.* Феноменологическая теория фазовых диаграмм при сильном нелинейном взаимодействии. — Диссертация... канд. физ.-мат. наук. — Ростов-на-Дону, 1984.
103. *Lawrence J.D. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 4017.
104. *Кривохижа С.В., Луговая О.А., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л.*//ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 85.
105. *Арнольд В.И., Васильев В.А., Горюнов В.В., Ляшко О.В.*//Особенности II: Классификация и приложения. — Итоги науки и техники. Сер. "Современные проблемы математики, фундаментальные направления". Т. 39. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1989.