

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Типы фазовых переходов в кристаллах	3
2. Симметрийная теория фазовых переходов и концепция одного представления	12
3. Неприводимые представления пространственных групп . .	17
4. Симметрийный анализ исходной фазы	27
5. Изменения трансляционной симметрии (решеток) при фазовых переходах	46
6. Построение термодинамического потенциала	50
7. Исследование термодинамического потенциала и построение фазовых диаграмм	60
Литература	71

Найш Валентин Евстигнеевич

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Учебное пособие

Редактор С.Г.Галинова
Технический редактор Э.А.Максимова
Темплан 1985, поз. 2052.

Подписано в печать 28.10.85 Формат 60x84 I/16.
Печать плоская. Бумага для множительных аппаратов.
уч.-изд.л. 4 Усл.печ.л. 4,2 Тираж 300 экз. Заказ №14 Цена 15к.
Уральский ордена Трудового Красного Знамени государственный
университет им.А.М.Горького. Свердловск, пр.Ленина, 51.

Типолаборатория УрГУ. Свердловск, пр.Ленина, 51.

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. А.М.ГОРЬКОГО

В.Е.Найш

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Учебное пособие

Свердловск
1985

Печатается по постановлению
редакционно-издательского совета
Уральского ордена Трудового Красного
Знамени государственного
университета им. А.М. Горького

Найш В.Е. Фазовые переходы в твердых телах: Учеб.пособие.
Свердловск: УрГУ, 1985. 72 с.

Учебное пособие по спецкурсу содержит систематическое описание фазовых переходов в кристаллах (структурных, сегнетозелектрических, магнитных и др.), изложение теории Ланлду и обзор современных термодинамических и симметрийных исследований по ним.

Рецензенты: кафедра физики Свердловского горного института:
кандидат физико-математических наук доцент
А.Н.Петров

(C) Уральский государственный
университет, 1985

ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие должно рассматриваться как вводный курс по фазовым переходам. Соответственно, в нем описываются основные типы фазовых переходов, встречающиеся в кристаллах,дается систематическое объяснение терминологии, возникшей в этой области в последнее время, и изложены основы современной симметрийной и термодинамической теории фазовых переходов. После данного пособия для более глубокого изучения темы и для овладения практическими навыками в расчетах читатель может уже обратиться к чтению монографий; некоторые из них указаны в списке литературы. В пособие не включены вопросы критических явлений, поскольку по ним имеется доступная современная литература.

Предполагается, что читатель знаком с математическим аппаратом теории симметрии кристаллов, теории точечных и пространственных групп и их представлений, а также с первоначальными сведениями о фазовых переходах I и II рода из стандартного курса термодинамики.

I. ТИПЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ

Всюду далее имеются в виду фазовые переходы, происходящие не под действием внешних сил (давление, поле и т.п.), а лишь при изменении температуры – так называемые спонтанные (самопроизвольные) фазовые переходы.

Рассмотрим спонтанный структурный фазовый переход, происходящий в заданном кристалле. Это означает, что задана атомная структура кристалла и его пространственная группа G , т.е. исходное его состояние перед фазовым переходом, или, как говорят, исходная фаза кристалла. Пусть атомы в исходной фазе занимают некоторые частные позиции группы G , так что симметрия исходной фазы достаточно высока.

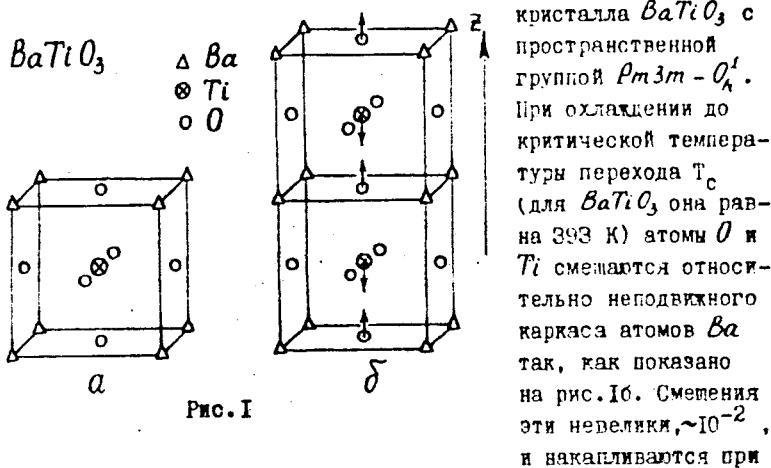
Рассмотрим сначала структурные фазовые переходы типа смещения, при которых атомы смещаются из исходных положений, образуя некоторую новую пространственную конфигурацию с новой пространственной группой G_2 . При этом можно различить две возможности: I) между группами G_2 и G существует под-

групповая связь: $G_2 \subset G$; 2) между G_2 и G нет прямой связи.

Эти две формальные возможности имеют простую наглядную интерпретацию. Если смещение \vec{u} атомов из исходных положений невелико, т.е. гораздо меньше постоянной решетки ($u \ll a$), то очевидно, что симметрия может только снизиться, часть элементов симметрии может утратиться. Иначе говоря, при малых смещениях переход непременно должен сопровождаться "подгрупповой памятью" об исходной фазе: $G_2 \subset G$. В этом случае всегда можно ввести понятия симметричной фазы (G) и диссимметричной фазы (G_2). В подавляющем большинстве случаев симметричная фаза является более высокотемпературной (хотя изредка встречаются и обратные примеры) и далее мы будем считать, что это всегда так.

Структурные фазовые переходы типа смещения, состоящие в малом искажении (*distortion*) исходной структуры, принято называть дисторсионными.

Приведем сразу же конкретный пример. На рис. Ia изображена элементарная ячейка высокотемпературной фазы кубического кристалла $BaTiO_3$ с



дальнейшем охлаждении кристалла до некоторых значений. Не трудно видеть, что симметрия кристалла при таком искажении структуры понижается от кубической до тетрагональной, новая группа симметрии $P4mm - C_{4v}^1$.

При дальнейшем понижении температуры до 278 К в $BaTiO_3$ происходит второй фазовый переход, при котором аналогичные смещения происходят вдоль оси x , а симметрия получающейся фазы становится орторомбической: $Amm2 - C_{2v}^{14}$. Наконец, при 183 К появляются смещения вдоль оси y (третий переход), симметрия кристалла становится ромбоэдрической $R\bar{3}mm - C_{3v}^5$ и остается такой до абсолютного нуля. Таким образом, здесь мы имеем каскад дисторсионных структурных фазовых переходов.

Заметим еще, что род перехода в термодинамической терминологии здесь можно пока не уточнять. Своих конечных положений атомы могут достигать постепенным накоплением смещения (фазовый переход II рода) или же скачком (переход I рода) – для симметрии фаз и связи G_2 и G это не имеет значения. Сама же малость искажений проявится лишь в том, что если обсуждаемый переход будет переходом I рода, то он будет близок к переходу II рода. Именно для дисторсионных переходов более всего применим распространившийся в последнее время термодинамический термин "фазовый переход I рода, близкого ко II".

Рассмотрим теперь альтернативную возможность. Пусть в точке перехода атомы скачком смещаются из своих позиций на большие расстояния, порядка постоянной решетки ($u \sim a$), так что они, скачком пройдя конечный путь, образуют совсем другую пространственную конфигурацию. Поскольку здесь речь идет о коренной перестройке структуры, такие переходы называют реконструктивными. При таких переходах нет феномена понижения симметрии, нет прямой связи между группами фаз G_2 и G . Эти группы лишь случайно могут оказаться в подгрупповой связи. Примерами реконструктивных переходов могут служить фазовый переход $\gamma \leftrightarrow \alpha$ (ГЦК \leftrightarrow ОЦК) в железе и в сталях, переход кобальта из кубической модификации в гексагональную и др. Все реконструктивные переходы являются сильными переходами I рода (не близкими ко II).

До сих пор мы рассматривали структурные переходы типа смещения. Другой встречающийся тип структурных переходов – это переходы типа беспорядок–порядок. Их примерами может служить атомное упорядочение сплавов $CuZn$, $CuAu$ и др., наступающее при охлаждении сплава до температуры фазового перехода

да T_c . Узлы решетки при этом могут оставаться вообще неподвижными. Переход же состоит в появлении правильного расселения атомов разного сорта (скажем, сорта A и сорта B в бинарных сплавах) при неизменной сетке узлов, а в высокотемпературной фазе расселение атомов A и B по узлам было вполне хаотично. Такой переход приводит к появлению сверхструктур в кристалле, т.е. дополнительного порядка - сверх уже имеющейся структуры узлов.

В симметрийном аспекте рассмотрение такого перехода формально сводится к "раскрашиванию" готовой сетки узлов в два цвета. Очевидно, что симметрия кристалла при таком раскрашивании может только снижаться, так что $G_2 \subset G$, где G и G_2 - группы симметрии неупорядоченной (всегда более высокотемпературной) и упорядоченной фаз.

Структурные переходы типа беспорядок-порядок могут быть чистыми (как в случае $CuZn$ - см. рис.2a), так и сопровождаться одновременной деформацией, небольшим геометрическим искажением сетки раскрашиваемых узлов (как в случае $CuAu$ - см. рис.2б, где симметрия новой ячейки уже не кубическая, а тетрагональная, так что неизбежна соответствующая тетрагональная деформация ячейки). Во втором случае имеет место ком-

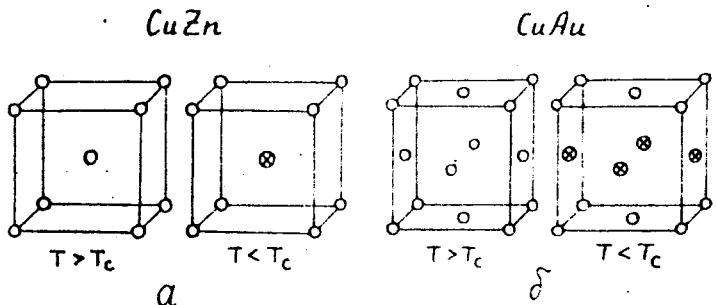


Рис.2

бинированный структурный переход. Смещения при этом всегда невелики, так что они носят заведомо дисторсионный характер. Поэтому для переходов типа упорядочения и в этом случае имеется подгрупповая связь фаз. Смещения атомов играют роль вторичного, индуцированного явления.

К структурным фазовым переходам, кроме переходов типа смещения и упорядочения, относятся также переходы ориентационные. Примером может служить фазовый переход в твердом кислороде: гантелеобразные молекулы O_2 , расположенные в узлах ГЦК решетки этого молекулярного кристалла, выше точки перехода ориентированы хаотически, а ниже T_c получают фиксированную ориентацию. Симметрия кристалла при этом снижается. Другой пример - переход в кристалле $NaNO_2$, при котором получают жесткую фиксированную ориентировку треугольные комплексы NO_2 .

Большой и интересный класс образуют сегнетоэлектрические фазовые переходы, состоящие в том, что при $T = T_c$ появляется спонтанный дипольный электрический момент кристалла (электрическая поляризация). Микроскопическая картина такого перехода может быть продемонстрирована на уже рассматривавшемся выше примере кристалла $BaTiO_3$, который является типичным сегнетоэлектриком (иначе - ферроэлектриком). Это ионное соединение, а показанное на рис.1б встречное смещение ионов T^{4+} и O^{2-} приводит к тому, что центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в ячейке, совпадавшие при $T > T_c$ (параэлектрическая фаза), при $T < T_c$ не совпадают (сегнетоэлектрическая фаза), так что каждая i -я элементарная ячейка приобретает дипольный момент \vec{p}_i , а кристалл в целом - спонтанную поляризацию $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$, обнаруживаемую в макроскопических опытах. Такой типичный сегнетоэлектрический переход, с одной стороны, состоит в появлении нового макроскопического векторного свойства \vec{P} , а с другой стороны - это искажение пространственной конфигурации ионов, т.е. дисторсионный фазовый переход типа смещения, но только в ионном кристалле. Ясно, что в сегнетофазе группа симметрии G_2 обязана быть подгруппой группы G , причем именно полярной группой, допускающей существование полярного вектора \vec{P} (все элементы группы G_2 оставляют его неподвижным, инвариантным). При охлаждении кристалла $BaTiO_3$ в первом фазовом переходе появляется только компонента P_z , так что $\vec{P} \parallel [001]$, во втором к ней добавляется P_x ($\vec{P} \parallel [101]$), а в третьем - P_y ($\vec{P} \parallel [111]$).

На рис.3 схематически показан переход в ионном кристалле, при котором смещения ионов порождают электрический дипольный момент ячейки \vec{P}_c , но моменты соседних ячеек антипараллельны, так что в целом по кристаллу $\vec{P} = 0$. Это так называемые антисегнетоэлектрики. Ясно, что после таких смещений периоды кристалла увеличиваются (удваиваются) хотя бы в одном направлении; в сегнетоэлектрике же периоды обязаны сохраняться.

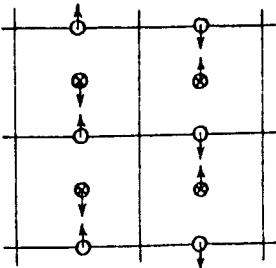


Рис.3

Дисторсионный переход типа смещения может происходить и в неионном кристалле (например, в интерметаллических соединениях Ni_3Sn , V_3Si , V_2Hf и др.), и тогда смещения атомов не сопровождаются появлением \vec{P} , т.е. происходит чистый структурный дисторсионный переход. В этом случае переход называют сегнетоэластическим (иначе - ферроэластическим), а кристалл - сегнетоэластиком (ферроэластиком). Такой переход может происходить как с сохранением периодичности (как на рис.1), так и с увеличением (как на рис.3).

Все рассмотренные выше переходы объединены термином "структурные", при них как-то перестраивается атомная структура кристалла. Изменение структуры экспериментально можно устанавливать в дифракционных опытах, т.е. с помощью рентгеноструктурного или нейтроноструктурного анализа.

Рассмотрим теперь магнитный фазовый переход в кристалле, содержащем магнитоактивные атомы, заключающийся в том, что при некоторой температуре T_c происходит упорядочение ориентаций отдельных атомных магнитных моментов; для краткости мы будем называть их просто спинами. Кристалл из исходной неупорядоченной парамагнитной фазы переходит в магнитоупорядоченную фазу спонтанным фазовым переходом II или I рода. Появление на атомах добавочного векторного признака - атомного спина - очевидно, не может добавить никаких новых элементов симметрии, а может лишь привести к потере некоторых из имеющихся. Наличие подгрупповая связь G_d и G . Отличие

от случая дисторсионных переходов состоит в том, что появляющаяся у атомов добавочная характеристика там имеет смысл полярного вектора (смещение), а здесь - аксиального (спин).

Магнитное упорядочение может происходить как с сохранением периодичности (как, например, в обычном ферромагнетике, где все спины \vec{m}_i параллельны и составляют макроскопическую намагниченность кристалла $\vec{M} = \sum_i m_i$), так и с увеличением (антиферромагнетики, где $\vec{m}_i \neq 0$, но $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i = 0$).

Естественно, что часто магнитное упорядочение сопровождается искажением кристаллической структуры, ее подстройкой. Это явление носит название спонтанной магнитострикции (в отличие от магнитострикции, вызванной внешним магнитным полем). Но и в этом случае $G_d \subset G$.

Полезно сейчас упорядочить терминологию. По аналогии с ферромагнетиками и антиферромагнетиками появились несколько жargonные термины ферроэлектрики и антиферроэлектрики, а поскольку одним из первых ферроэлектрических веществ была сегнетова соль, то в отечественной литературе более приняты термины сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Опять-таки по аналогии, в последние два десятилетия появились уже употреблявшиеся выше термины ферроэластики (сегнетоэластики). Конкретных примеров всех этих типов кристаллов существует очень большое количество.

При термодинамическом описании фазовых переходов, как известно, фундаментальным понятием является введенное Ландау для фазовых переходов II рода понятие параметра порядка η . Параметр порядка η всегда характеризует какое-то новое физическое свойство, появляющееся в системе в результате фазового перехода из исходной фазы, где оно отсутствовало. Параметр порядка определяется так, что он равен нулю по одну сторону фазового перехода и конечен, отличен от нуля, по другую сторону.

В теории Ландау η является скалярной величиной, т.е. он однокомпонентен, а термодинамический потенциал Φ записывается в виде полинома по степеням этого скалярного параметра порядка η . Для переходов I и II рода, соответственно, такой параметр появляется в точке перехода скачком или

постепенно, но, как мы увидим ниже, для теоретического анализа фазовой диаграммы системы существенное значение имеет зависимость термодинамического потенциала Φ от η , а не температурная зависимость $\eta(T)$. Поэтому термодинамический анализ переходов даже I рода (близких ко II) вполне может проводиться с помощью записанного в явном аналитическом виде выражения $\Phi(\eta)$ – подобно тому, как это делается в теории Ландау фазовых переходов II рода. Для обсуждаемых здесь вопросов о симметрии и структуре фаз род перехода, как уже отмечалось, роли не играет. Как мы увидим ниже, понятие параметра порядка можно ввести не только для переходов II рода, а фактически для всех переходов с подгрупповой связью фаз. Из перечисленных выше типов фазовых переходов этому условию не удовлетворяет только реконструктивный структурный переход, и потому развитие теории, симметрийной и термодинамической, для таких переходов встречает трудности с самого начала.

Для всех остальных типов переходов это понятие существует, но всякий раз имеет свое физическое содержание. Укажем, какие именно величины играют роль параметра порядка во всех этих случаях.

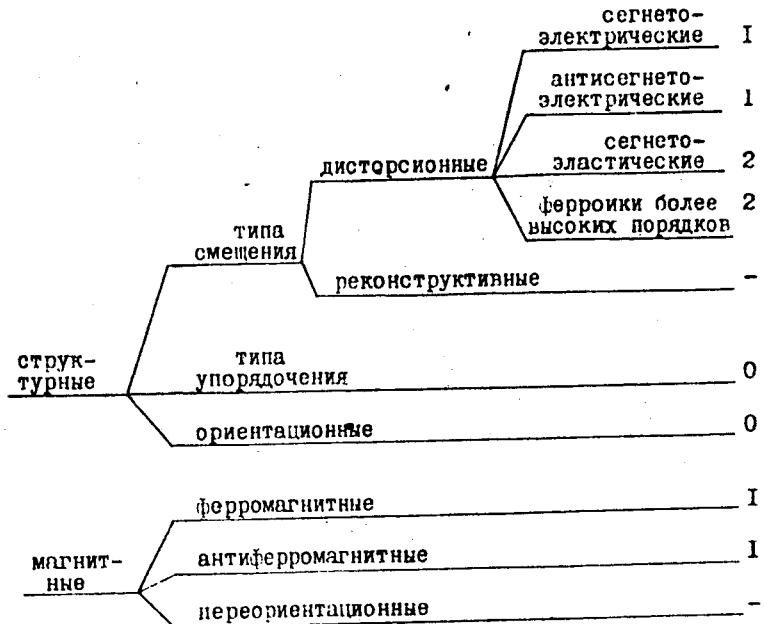
Для дисторсионного перехода это смещение атомов или некоторая комбинация этих смещений. Смещение – величина векторная или, иначе, соответствует тензору I-го ранга. Для структурных переходов типа упорядочения – это скалярный параметр (тензор нулевого ранга), определяемый обычно как отклонение вероятности появления атома сорта A на данном узле от среднестатистической при полной неупорядоченности, где она равна просто концентрации атомов сорта A. Для всех переходов ориентационного типа – это угол или набор углов, определяющих ориентацию молекулы или комплекса. Это снова соответствует тензору нулевого ранга. Для сегнето- и антисегнетоэлектриков в микроскопическом описании – это опять-таки смещения. Для магнитных переходов – спины атомов или симметризованые их комбинации, т.е. псевдотензор I-го ранга. В общем случае для всех фазовых переходов параметр порядка многокомпонентен.

Обратим внимание на то, что при сегнетоэлектрическом фазовом переходе появляется микроскопическая (относящаяся к кристаллу в целом) поляризация . При микроскопическом

описании перехода ее можно брать в качестве параметра порядка \vec{P} . То же самое можно сказать о ферромагнетике с параметром порядка \vec{M} . Поэтому для сегнетоэлектриков и ферромагнетиков возможно описание фазового перехода непосредственно на языке макровеличин \vec{P} и \vec{M} , без упоминания о микроскопических полярных или аксиальных стрелках на отдельных атомах. То же самое можно сделать и для сегнетоэластиков, где искажение кристалла в общем случае порождает компоненты тензора деформации ε_{ik} , которые также являются макровеличинами. При $T > T_c$ все компоненты ε_{ik} равны нулю, а при $T < T_c$ какие-то из них (или все) становятся отличными от нуля, и их совокупность образует многокомпонентный параметр порядка η .

Можно вообразить себе фазовый переход, при котором не рождается никаких скалярных величин, полярных или аксиальных векторов или тензоров 2-го ранга, но зато рождаются компоненты тензоров более высоких рангов. Например, речь может идти о тензоре третьего ранга λ_{ikl} , описывающем пьезомагнетизм ($M_i = \lambda_{ikl} \varepsilon_{kl}$), или о тензоре 4-го ранга, описывающем упругие модули и т.д. По аналогии с ферромагнетиками, ферроэлектриками и ферроэластиками, такие вещества получили общее название ферроиков, так что ферромагнетики, ферроэлектрики и ферроэlastики являются просто частными случаями ферроиков низших рангов, в то время как существуют и ферроики более высоких рангов. Язык тензоров является микроскопическим языком в описании фазовых переходов. При симметрийном описании фазовых переходов тогда достаточно анализировать лишь точечные группы фаз, в то время как при микроскопическом описании дело неизменно сводится к смещениям или спинам атомов и необходимо обращаться к пространственным группам симметрии.

Ниже на схеме систематизированы все описанные выше типы фазовых переходов в кристаллах. Справа цифрой указан ранг тензора, компоненты которого образуют собой многокомпонентный параметр порядка. Разумеется, строгая систематика переходов невозможна в полной мере: встречаются переходы, не вошедшие в приведенную схему. Так, например, бывают изоструктурные переходы, при которых группа G не меняется вообще,



а скачком лишь численно меняются, например, значения параметров решетки или численные значения параметров позиций атомов в пространственной группе. Особо должны рассматриваться такие фазовые переходы, как переход металл-диэлектрик, переход кристалла из нормального состояния в сверхпроводящее, переход магнетика в состояние спинового стекла и др. Внесенные в схему переориентационные магнитные переходы будут прокомментированы позже.

2. СИММЕТРИЙНАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И КОНЦЕПЦИЯ ОДНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Каждая низкосимметричная кристаллическая структура и каждая магнитная структура может рассматриваться как результат фазового перехода из некоторой исходной фазы кристалла. Для структурных переходов в качестве исходной имеют в виду обычно некоторую достаточно высокосимметричную фазу, реально существующую при повышенных температурах или, в отель-

ных случаях, даже гипотетическую. Для магнитных переходов роль исходной фазы играет парамагнитная фаза. Сам термин "исходная фаза" может иметь не обязательно буквальный смысл, т.е. данное состояние кристалла не обязательно достигается в опыте путем непосредственного фазового перехода из исходной фазы. Понятие об исходной фазе является более общим, и ниже мы еще вернемся к этому вопросу.

В основе симметрийной теории фазовых переходов лежит известная формула:

$$\delta\rho = \sum_{\nu} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\nu} \psi_{\lambda}^{\nu}, \quad (1)$$

выражающая функцию плотности кристалла в новой фазе $\delta\rho$ через ψ_{λ}^{ν} - базисные функции неприводимых представлений группы симметрии G исходной фазы. Здесь ν нумерует неприводимые представления, а C_{λ}^{ν} - некоторые коэффициенты смешивания, набор которых имеет смысл многокомпонентного (в общем случае) параметра порядка фазового перехода. Формула (1) является точной, если система обладает при фазовом переходе подгрупповой памятью, а это относится ко всем рассматривавшимся выше типам фазовых переходов, кроме реконструктивных.

Полезно проследить ее алгебраический вывод. Функция плотности ρ_0 исходной фазы инвариантна к группе G . Функция плотности $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ новой фазы, так же как и искажение $\delta\rho$, инвариантна к группе новой фазы G_2 . Пусть $G_2 \subset G$. Обозначим $\delta\rho$ еще через ψ_1 и подействуем на ψ_1 всеми элементами g группы G . Та часть элементов группы G , которая образует собой подгруппу G_2 , очевидно, не изменяет ψ_1 , так как $\delta\rho$ к ним инвариантна. Остальные элементы группы G при своем действии на ψ_1 дают некоторые новые функции ψ_2 , ψ_3 , ... Разложим G по подгруппе G_2 в смежные классы K_p :

$$G = G_2 + g_2 G_2 + \dots = \sum_{p=1}^m g_p G_2.$$

Все элементы первого смежного класса $K_1 = G_2$ не меняют ψ_1 . Все элементы второго класса K_2 дают одну и ту же функцию $\psi_2 = g_2 \psi_1$ и т.д. В итоге получим m различных функций ψ_1 , ψ_2 , ..., ψ_m .

Если действовать на все эти полученные функции ψ_p элементами g группы G , то, очевидно, не получится уже никаких новых функций, кроме выписанных, так как

$\mathcal{J}_S \psi_p = \mathcal{J}_S \mathcal{J}_P \psi_i = \mathcal{J}_P \psi_i = \psi_{p'}$. Таким образом, под действием элементов группы G набор m штук функций ψ_p преобразуется сам в себя, осуществляя тем самым некоторое представление группы G . Оно в общем случае приводимо. Чтобы его привести, надо в пространстве W функции ψ_p совершить некоторое унитарное преобразование, перейдя к новым функциям $\psi_{p'}$, являющимся линейными комбинациями функций ψ_p . Линейную связь между этими двумя системами функций можно записать в общем виде: $\psi_p = \sum_{p'=1}^m C_{p'p} \psi_{p'}$. В частности, для $\psi_i = \delta_P$ имеем отсюда:

$$\delta_P = \psi_i = \sum_{p'=1}^m C_{p'i} \psi_{p'}. \quad (2)$$

Здесь $\psi_{p'}$ являются уже базисными функциями неприводимых представлений группы G в пространстве W . Поэтому суммирование в (2) можно выполнять в два этапа: по неприводимым представлениям, нумеруемым индексом ν , и по функциям ψ_λ^ν внутри каждого представления: $\delta_P = \psi_i = \sum_{\nu} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\nu} \psi_{\lambda}^{\nu}$, т.е. имеем формулу (1).

Иногда при написании формулы (1) говорят, что δ_P может быть разложена по полной ортонормированной системе функций, которую образуют базисные функции ψ_λ^ν группы G , и именно этот смысл придают самому разложению (1). Однако при этом надо обязательно оговорить, что такое разложение функции $\delta_P = \psi_i$ по системе функций ψ_λ^ν можно произвести лишь тогда, когда разлагаемая функция $\delta_P = \psi_i$ взята из того же пространства W , что и эти базисные функции (а не любая функция вообще). Смысл разложения (1) фактически сводится просто к разложению некоторого вектора ψ_i пространства W по ортам ψ_λ^ν этого пространства. Функция $\delta_P = \psi_i$ принадлежит пространству W лишь тогда, когда действие элементами G_2 не выводит за его пределы. Это возможно лишь в том случае, если элементы группы G_2 входят в G , т.е. если $G_2 \subseteq G$. Тем самым термин "разложение" надо понимать именно с этой существенной оговоркой.

Формула (1) имеет глубокий смысл и составляет основу теоретико-групповой теории фазовых переходов. В самом деле, характеристика новой фазы δ_P связана в ней точным соотношением с характеристиками исходной фазы, а именно – с базисными

функциями неприводимых представлений группы симметрии исходной фазы. При одной и той же исходной фазе существует какое-то количество вариантов смешивания заранее найденных одних и тех же базисных функций. В настоящее время развиты методы получения полного набора этих вариантов смешивания. Каждому такому варианту соответствует своя новая фаза. Обратим внимание на то, что набор возможных новых фаз, т.е. состояний кристалла (например, его магнитных структур) детерминирован фактически исходной фазой. Отсюда видна фундаментальность самого понятия "исходная фаза".

Хотя формула (1) обычно пишется при традиционном изложении теории фазовых переходов II рода, но на самом деле она не предполагает обязательно непрерывного изменения параметра порядка. Для нее достаточно лишь просто подгрупповой связи фаз.

Следует особо подчеркнуть, что если мы рассматриваем переходы с подгрупповой связью фаз, то сама по себе формула (1) не означает какой-либо дискриминации возможных новых фаз. Например, для переходов типа смещения любое, сколь угодно сложное или низкосимметричное поле искажений δ_P исходной структуры может быть разложено на сумму вкладов "нормальных смещений" ψ_λ^ν . Будучи справедливой, формула (1) еще не содержит в себе конструктивных идей по отбору возможных новых фаз и, соответственно, фазовых переходов в них. Задача физической теории состоит в том, чтобы выявить какие-либо дискриминирующие физические принципы, чисто теоретические или же являющиеся обобщением экспериментального материала, которые ограничивали бы суммирование в (1). Одним из таких принципов служит концепция одного неприводимого представления, к обсуждению которой мы переходим.

Ландау первый предложил, что для описания фазового перехода в формально точном выражении (1) достаточно оставить только одно слагаемое в сумме по ν , отвечающее некоторому одному неприводимому представлению. Это приводит к соотношению:

$$\delta_P^{[N]} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{[\nu]} \psi_{\lambda}^{[\nu]}, \quad (3)$$

которое означает, что смешиванию подлежат базисные функции ψ_λ в пределах лишь одного фиксированного ν -го неприводимого представления. В этом случае говорят, что фазовый переход происходит по одному неприводимому представлению, и оно в этом смысле может быть названо релевантным. Его фиксированный номер ν взят поэтому в (3) в квадратные скобки. Группа G имеет ограниченный, вполне определенный набор неприводимых представлений, и фазовый переход может произойти по каждому из них, всякий раз будет своя новая фаза, со своей структурой и симметрией G_ν .

Концепция одного представления была сформулирована Ландау как гипотеза, постулат. Впоследствии вся совокупность полученных за 50 лет экспериментальных данных показала, что эта концепция верна, хотя здесь имеются некоторые оговорки, о которых пойдет речь ниже. Она нашла свое подтверждение в опыте как для структурных, так и для магнитных переходов.

Для структурных переходов такая гипотеза эквивалентна известной микроскопической концепции мягкой моды. В самом деле, по теореме Вигнера энергетические уровни системы можно нумеровать неприводимыми представлениями группы G этой системы. В частности, для кристалла индексами ν можно нумеровать ветви фононного спектра, а колебательные моды в этих ветвях (нормальные колебания, или нормальные смещения) соответствуют базисным функциям. Поэтому довольно часто модами называют и сами базисные функции ψ_λ , и мы тоже часто будем их так называть. Структурный переход, заключающийся в том, что спонтанно смягчаются лишь фононы одной ветви, происходит тем самым по одному неприводимому представлению.

Структурный переход, обнаруживаемый средствами рентгенографии и нейтронографии, сопровождается аномалиями в наблюдаемых физических свойствах, самой существенной из которых является обращение в нуль в точке T_c одного из модулей упругости. Экспериментально это проявляется в том, что наблюдается характерная аномалия на кривых температурной зависимости скорости звука вдоль соответствующего направления. Наиболее ярко такая аномалия, естественно, проявляется при измерениях на монокристаллах. Понижение модуля упругости начинается задолго до T_c и является как бы прелест-

ником готовящегося фазового перехода. Такое нарастающее размягчение (модуль упругости является мерой жесткости решетки) приводит к тому, что одна из ветвей фононного спектра кристалла "зануляется", т.е. соответствующие колебания получают нулевой порог возбуждения. В результате амплитуда таких колебаний возрастает настолько, что атомы смещаются из своих положений равновесия в этом направлении, и в структурных исследований обнаруживается искажение первоначальной структуры, т.е. структурный фазовый переход. В точке перехода T_c наблюдаются также аномалии магнитной восприимчивости, теплопроводности и т.д. При этом род перехода может быть как II так и I.

Для магнитных переходов такая концепция мягкой моды отсутствует, поскольку парамагнитная фаза неупорядочена и в ней нет соответствующих фононам нормальных магнитных колебаний (или спиновых волн разного типа и разной симметрии). Однако при подходе к точке перехода в парамагнитном кристалле нарастают флуктуации магнитного порядка, которые также могут быть классифицированы по неприводимым представлениям группы исходной парамагнитной фазы. Те флуктуации, собственная энергия которых раньше (в смысле температуры) обращается в нуль, не требуют энергии на свое возбуждение, их величина спонтанно нарастает, и происходит соответствующее магнитное упорядочение. Совокупность экспериментальных данных также показывает высокую актуальность концепции одного представления для магнитных фазовых переходов.

В число первых задач теории фазовых переходов входит задача практического построения в явном виде базисных функций (мод) для любого типа фазового перехода с подгрупповой памятью. Естественно, что для этого необходимо знание математического аппарата неприводимых представлений пространственных групп, а также умение пользоваться справочником по этим представлениям.

3. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

Действие элемента симметрии на ту или иную функцию координат определяется равенством:

$$\hat{T}(g)\psi(\vec{r}) = \psi(g^{-1}\vec{r}) \equiv \psi'(\vec{r}), \quad (4)$$

где через $\hat{T}(g)$ обозначен соответствующий элементу g оператор, действующий уже не в координатном пространстве, а в пространстве функций $\Psi_\lambda(\vec{r})$. Обозначим через W это пространство с размерностью ρ и введем в нем систему координат, по оси которой направлены "единичные орты" $\psi_\lambda(\vec{r})$. Действие оператора $\hat{T}(g)$ на некоторую одну функцию $\Psi_\lambda(\vec{r})$ дает по (4) некоторую другую функцию $\psi'(\vec{r})$, которая как вектор пространства W может быть опять-таки разложена по ортам:

$$\hat{T}(g)\psi_\lambda(\vec{r}) = \psi'(\vec{r}) = \sum_{\mu} D_{\mu\lambda}(g)\psi_\mu(\vec{r}). \quad (5)$$

Равенство (5) однозначно ставит в соответствие элементам g группы G матрицы $D_{\mu\lambda}(g)$, если задано базисное пространство функций $\Psi_\lambda(\vec{r})$, т.е. физические переменные задачи. Матрицы $D_{\mu\lambda}(g)$ осуществляют представление группы G в пространстве W .

Если в W вместо ортов $\psi_\lambda(\vec{r})$ выбрать другие орты $\psi_\lambda'(\vec{r})$ в том же количестве, т.е. перейти от одной системы координат к другой, повернутой системе

$$\psi_\lambda'(\vec{r}) = \sum_{\mu} U_{\mu\lambda} \psi_\mu(\vec{r}) \quad (6)$$

или, как говорят, совершил унитарное преобразование U от ортов ψ_λ к ортам ψ_λ' , то может оказаться, что система функций ψ_λ в количестве ρ штук распадется на подсистемы, не пересекающиеся друг с другом при преобразованиях симметрии $\hat{T}(g)$. Будем считать, что совершено именно такое унитарное преобразование U , что при нем осуществлено максимальное распадение системы функций ψ_λ на отдельные независимые подсистемы. Тогда ясно, что матрицы $D_{\mu\lambda}(g)$ в (5) имеют блочно-диагональный вид.

Таким образом, процессу приведения исходного приводимого представления \mathcal{D} соответствует переход от первоначальных физических переменных ψ_λ к некоторым их симметризованным линейным комбинациям ψ_λ (6), которые называются базисными функциями неприводимых представлений (НП) группы G в базисном пространстве W . Для базисных функций ψ_λ вместо (5) имеем:

$$\hat{T}(g)\psi_\lambda = \sum_{\mu=1}^{\ell_\lambda} D_{\mu\lambda}(g)\psi_\mu. \quad (7)$$

В соответствии с таким определением действия оператора на функцию следует уточнить и формулу (6). Именно строка функций $(\psi_1, \dots, \psi_\rho)$ получается из строки $(\psi_1, \dots, \psi_\rho)$ с помощью матрицы U по правилу:

$$(\psi_1, \dots, \psi_\rho) = (\psi_1, \dots, \psi_\rho) \begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{1\rho} \\ \vdots & & \vdots \\ U_{\rho 1} & \dots & U_{\rho \rho} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Для наших задач надо уметь строить базисные функции НП в разных конкретных случаях. В теории представлений общий рецепт построения базисных функций ψ данного НП \mathcal{D} группы G из первоначально заданных переменных ψ состоит в действии на некоторую стартовую функцию так называемого проекционного оператора \hat{P} , конкретный вид которого явно зависит от матриц рассматриваемого представления \mathcal{D} :

$$\psi_\lambda = \hat{P}\psi = \frac{1}{n(G)} \sum_{g \in G} \mathcal{D}_{\lambda\lambda}^{*\dagger}(g) \hat{T}(g)\psi. \quad (9)$$

Здесь $n(G)$ - порядок группы G ; $\lambda = 1, \dots, \ell_\nu$; ℓ_ν - размерность представления \mathcal{D} .

Неприводимые представления группы трансляций. Подгруппа чистых трансляций \vec{t} пространственной группы коммутативна и потому все ее НП одномерны. Существует удобный способ нумерации их, если использовать понятие обратной решетки. Обозначим три кратчайших некомпланарных вектора прямой решетки через $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$, а для обратной - через $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, причем $\vec{b}_i \cdot \vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Групповое умножение трансляций \vec{t} сводится к их векторному сложению. Поэтому при построении НП группы трансляций элементам \vec{t} ставятся в соответствие числа, имеющие вид фазового множителя:

$$\hat{T}(\vec{t}) \rightarrow e^{-i\vec{k}\vec{t}}, \quad (10)$$

где \vec{k} - вектор обратного пространства из первой зоны Брилюзона. Он служит номером НП.

Наконец, рассмотрим базисные функции НП группы трансляций. Общее соотношение (7) для одномерных ($\ell_\nu=1$) представлений $\mathcal{D}^\kappa(\vec{t}) = e^{-i\vec{k}\vec{t}}$ получает вид:

$$\hat{T}(\vec{t})\psi^\kappa(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{t}}\psi^\kappa(\vec{r}). \quad (II)$$

Наиболее общими функциями $\Psi^{\vec{K}}(\vec{r})$, удовлетворяющими этому уравнению, являются блоховские функции:

$$\Psi^{\vec{K}}(\vec{r}) = U_{\vec{K}}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}}, \quad (12)$$

где $U_{\vec{K}}(\vec{r})$ – периодическая функция с периодами прямой решетки.

Звезда вектора \vec{K} . Группа волнового вектора. Построение НП всей пространственной группы G начнем с обсуждения именно базисных функций. Из (II) видно, что под действием операторов чистых трансляций $\hat{T}(\vec{t})$ функция $\Psi^{\vec{K}}(\vec{r})$ переходит в себя с точностью до фазового множителя $e^{-i\vec{K}\vec{t}}$. Под действием же операторов $\hat{T}(g)$ других элементов пространственной группы она преобразуется в некоторую другую функцию $\Psi'(\vec{r})$. В обоих значениях Вигнера-Зейтца это записывается так:

$$\{h|\vec{t}_h + \vec{t}_n\} \Psi^{\vec{K}}(\vec{r}) = \Psi'(\vec{r}). \quad (13)$$

Чтобы узнать, какой будет эта новая функция, подействуем на нее оператором чистой трансляции:

$$\begin{aligned} \hat{T}(\vec{t}) \Psi'(\vec{r}) &= \{1/\vec{t}\} \{h|\vec{t}_h + \vec{t}_n\} \Psi^{\vec{K}}(\vec{r}) = \{h|\vec{t}_h + \vec{t}_n\} \{1/h^{-1}\vec{t}\} \Psi^{\vec{K}}(\vec{r}) = \\ &= \{h|\vec{t}_h + \vec{t}_n\} e^{i\vec{K}h^{-1}\vec{t}} \Psi^{\vec{K}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{K}\vec{t}} \Psi^{\vec{K}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (14)$$

Мы получили снова блоховскую функцию, но уже с номером не \vec{K} , а $h\vec{K}$. Таким образом, под действием элементов пространственной группы G блоховская функция с номером \vec{K} преобразуется уже не в себя, а в функцию с номером $h\vec{K}$. Стало быть, НП пространственной группы уже не одномерны в общем случае. Сцепленными в одном и том же НП оказываются все те блоховские функции, номера которых получаются из одного первого вектора \vec{K} применением поворотных операций группы: $\vec{K}, h\vec{K}, h^2\vec{K}, \dots$

Совокупность всех неэквивалентных векторов, получающихся из одного действием всех поворотных элементов группы G , называется звездой волнового вектора, а входящие в нее отдельные векторы – лучами звезды. Будем обозначать лучи звезды через \vec{K}_L , всю звезду – $\{\vec{K}\}$, число лучей в звезде – $l_{\vec{K}}$. Очевидно, число лучей не превышает числа элементов $n(G)$ точечной группы кристалла $G = h_1, h_2, \dots$ и зависит от того, насколько в симметричном положении находится первый вектор \vec{K}_1 , который ниже часто будет обозначаться просто \vec{K} .

Если вектор \vec{K} лежит в симметричном положении, часть элементов группы G оставляет его неизменным (или меняет его на эквивалентный). Набор этих элементов называется группой волнового вектора и обозначается через $G_{\vec{K}}$ (другое название – малая группа). Очевидно, что $G_{\vec{K}}$ – подгруппа группы G и что в $G_{\vec{K}}$ входят все трансляции кристалла, так что $G_{\vec{K}}$ – тоже некоторая пространственная группа, но обединенная по сравнению с G поворотными элементами. Напишем разложение G по $G_{\vec{K}}$ в смежные классы:

$$G = G_{\vec{K}} + g_2 G_{\vec{K}} + \dots = \sum_{L=1}^{l_{\vec{K}}} g_L G_{\vec{K}}, \quad (15)$$

где g_L – элементы-представители разложения. Элементы первого смежного класса $\vec{K}_1 = G_{\vec{K}}$ не меняют вектора \vec{K} , а элементы L -го класса переводят его в один и тот же новый вектор \vec{K}_L . Значит, для получения всех лучей звезды из первого достаточно подействовать на \vec{K} всеми элементами-представителями:

$$\vec{K}_L = g_L \vec{K}. \quad (16)$$

Так как на \vec{K} действует лишь поворотная часть элемента пространственной группы, то, вводя понятие точечной группы $G_{\vec{K}}^0$, можно написать вместо (15) и (16):

$$G^0 = \sum_{L=1}^{l_{\vec{K}}} h_L G_{\vec{K}}^0, \quad (17)$$

$$\vec{K}_L = h_L \vec{K}, \quad (18)$$

где h_L – поворотная часть элемента $g_L = \{h_L / \vec{t}_L\}$.

Итак, звезда $\{\vec{K}\}$ задается полностью своим первым лучом или, что то же самое, точкой зоны Бриллюэна, в которой он оканчивается. Различают точки общего типа и частного типа – так называемые симметричные точки зоны. У каждой пространственной группы существует небольшое количество качественно (по симметрии) различных звезд. Звезды $\{\vec{K}\}$ для всех пространственных групп описаны в ряде справочников, из которых лучшим и наиболее удобным является справочник Ковалева [1]. Все звезды в [1] условно пронумерованы (например, звезда $\{\vec{K}_1\}$ группы D_{4h}^{19} и т.д.), для каждой звезды в явном виде выражен через основные векторы обратной решетки ее первый луч \vec{K} . В книгах [2] и [3] имеется таблица многолучевых звезд со всеми их лучами, но в нее включены лишь симметричные звезды.

Особую роль играют звезды специального типа (симметричные точки зоны), которые часто называют также лифищевскими. Их признаком служит то, что при записи их лучей через \vec{e}_1, \vec{e}_2 и \vec{e}_3 все коэффициенты численно фиксированы и для подавляющего большинства таких звезд равны 0, $\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$ (в нескольких встречаются также $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{4}$). В частности, к ним относится и тривиальная однолучевая звезда с $\vec{K}=0$ (центр зоны). Лифищевские точки зоны всегда лежат на ее поверхности (вершины, центры граней или ребер) или в ее центре.

Для нелифищевских звезд типа $\vec{K}=\mu_1\vec{e}_1+\mu_2\vec{e}_2+\mu_3\vec{e}_3$ или типа $\vec{K}=\mu_1\vec{e}_1+\frac{1}{2}\vec{e}_3$, значения коэффициентов μ_i не стимулированы никакими симметричными причинами. Таким векторам в зоне соответствуют не точки, а линии или плоскости, а звезде наиболее общего типа – произвольная точка объема зоны.

Среди лифищевских звезд много однолучевых и есть также 2-, 3-, 4-, 6-лучевые. Число лучей у нелифищевских звезд может быть большим, достигая 48 у звезды наиболее общего типа для группы O_h .

Неприводимые представления пространственных групп. При действии элементов пространственной группы G на функцию $\psi_{\lambda}^{\vec{K}}$ получаются другие функции с векторами \vec{K}_L той же звезды. Следовательно, представления пространственных групп характеризуются всей звездой $\{\vec{K}\}$. Будем обозначать их поэтому через $D^{(K)\nu}$, где ν – номер представления. Введем в рассмотрение НП группы волнового вектора G_K (малые представления) на том же базисе блоховских функций. Они характеризуются одним лучом \vec{K} звезды. Будем обозначать их через $d^{(K)\nu}$, а их размерности – через ℓ_{ν} . Рассмотрим одно такое представление с номером ν . Для него существует ℓ_{ν} штук базисных функций $\psi_{\lambda}^{\vec{K}}$ с одним и тем же волновым вектором \vec{K}_{λ} . Под действием тех элементов пространственной группы G , которые входят в G_K , они преобразуются друг в друга с неизменным вектором \vec{K} . При действии же элементов, не входящих в G_K , они преобразуются в другие функции с волновыми векторами \vec{K}_L той же звезды $\{\vec{K}\}$. Значит, базис НП $d^{(K)\nu}$ группы G_K составляет совокупность ℓ_{ν} штук функций $\psi_1^{\vec{K}}, \psi_2^{\vec{K}}, \dots, \psi_{\ell_{\nu}}^{\vec{K}}$, а совокупность всех таких базисов со всеми лучами звезды

$\psi_1^{\vec{K}_1}, \dots, \psi_{\ell_1}^{\vec{K}_1}; \psi_1^{\vec{K}_2}, \dots, \psi_{\ell_2}^{\vec{K}_2}; \dots$ образует собой базис НП $D^{(K)}$ всей пространственной группы G .

Каждое НП $d^{(K)}$ малой группы G_K индуцирует НП $D^{(K)\nu}$ всей пространственной группы G . Существует простая формула, выражющая матрицы представления $D^{(K)\nu}$ через матрицы $d^{(K)}$:

$$D_{LM}^{(K)\nu}(g) = d_{LM}^{(K)}(g_L g M) D_{LM}^{(K)\nu}(g_L g M G_K, G_K). \quad (19)$$

Здесь $\lambda, \mu = 1, \dots, \ell_{\nu}$, а буквами L и M обозначены номера представителей g_L разложения (15); они же служат номерами лучей звезды. Из (19) видно, что размерность большого представления $D^{(K)\nu}$ равна $\ell_{\nu} \cdot \ell_K$. Матрица $D^{(K)\nu}(g)$ элемента $g \in G$, имеет блочно-лучевую структуру: она составлена из матриц $d^{(K)}$ размерности ℓ_{ν} , а места их расположения в большой матрице $D^{(K)\nu}$ регламентируются вторым сомножителем в (19). Наглядно структуру матрицы $D^{(K)\nu}$ на примере 3-лучевой звезды можно изобразить следующим образом:

$$D^{(K)\nu}(g) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & d \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}; D^{(K)\nu}(\vec{t}_n) = \begin{pmatrix} e^{i\vec{K}_1 \vec{t}_n} & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & e^{i\vec{K}_2 \vec{t}_n} & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & e^{i\vec{K}_3 \vec{t}_n} & \\ & & & & & e^{i\vec{K}_1 \vec{t}_n} \end{pmatrix}$$

Свойства малых представлений. В любой пространственной группе (и в G_K тоже) можно выделить нулевой блок группы с элементами вида $\{h/\vec{t}_h\}$, где сопровождающие трансляции \vec{t}_h короче любых целых трансляций группы. Число элементов в нулевом блоке равно числу элементов в точечной группе G^0 ; между ними существует однозначное соответствие. Однако нулевой блок сам по себе группу не образует. Совокупность элементов вида $\{h/\vec{t}_h + \vec{t}_n\}$, получающуюся из нулевого блока с помощью целой трансляции \vec{t}_n , назовем n -м блоком группы. При описании матриц $d^{(K)}$ достаточно указать эти матрицы лишь для элементов нулевого блока. Матрицы же соответствующих элементов

n -го блока (а также их характеры) получаются из них умножением на $d^{k\vec{v}}(t_n)$, т.е. на фазовый множитель $e^{ik\vec{v}t_n}$:

$$d^{k\vec{v}}\{h/\vec{t}_h + \vec{e}_n\} = d^{k\vec{v}}\{h/\vec{t}_h\} e^{ik\vec{v}\vec{t}_h}; \quad \chi^{k\vec{v}}\{h/\vec{t}_h + \vec{e}_n\} = \chi^{k\vec{v}}\{h/\vec{t}_h\} e^{ik\vec{v}\vec{t}_h} \quad (20)$$

Из приведенного выше блочно-лучевого вида матриц $\mathcal{D}^{(k\vec{v})}(g)$ видно, что при получении матрицы $\mathcal{D}^{(k\vec{v})}\{h/\vec{t}_h + \vec{e}_n\}$ надо умножать матрицы $d^{k\vec{v}}$, стоящие в отдельных лучевых ячейках матрицы $\mathcal{D}^{(k\vec{v})}\{h/\vec{t}_h\}$, на соответствующие разные экспоненты. Поэтому для больших матриц \mathcal{D} нет столь простых соотношений (20).

Как уже говорилось, совокупность элементов нулевого блока группы G_K^0 не образует сама по себе группу, так как при их перемножении может получиться элемент, содержащий целую трансляцию, т.е. элемент ненулевого блока. Поэтому матрицы представлений $d^{k\vec{v}}(g)$ для элементов нулевого блока не сводятся к матрицам НП точечной группы G_K^0 . Однако они выражаются через матрицы так называемых проективных (или нагруженных) представлений $d_{np}^k(h)$ точечной группы G_K^0 . В справочнике [1] по НП пространственных групп фактически табулированы лишь эти вспомогательные представления $d_{np}^k(h)$. Делается это для того, чтобы справочники были компактными. Пересчет от матриц $d_{np}^k(h)$ к матрицам $d^{k\vec{v}}(g)$ несложен:

$$d^{k\vec{v}}(g) = d_{np}^k(h) \cdot e^{-ik\vec{v}\vec{t}_h} \quad (21)$$

При работе с пространственными и точечными группами и их представлениями удобно использовать обозначения справочника [1]. Именно удобно раз и навсегда пронумеровать 48 элементов полной кубической группы O_h , обозначая их через h_1, \dots, h_{48} , а также 24 элемента гексагональной группы D_{6h} через H_1, \dots, H_{24} . В таких обозначениях можно очень кратко записать любую из 32 точечных групп, поскольку все они являются подгруппами этих двух головных групп. Описание геометрических образов всех этих элементов дано в [1], но то же самое достигается через привычную интернациональную символику вида $2_x, m_{xy}, 3_{x\bar{y}z}$ и т.д. Расшифровка ковалевских обозначений через интернациональные дана в табл. 2 книги [2], где для каждого элемента h_i (H_i) указана матрица простран-

ственного преобразования R_{ab}^h , переводящего произвольную точку $(x y z)$ в точку $(x' y' z')$. Все матрицы записаны в стандартных для каждой сингонии системах координат. В [2] дана также запись всех точечных групп в ковалевских обозначениях. Справочник [1] содержит также запись всех элементов нулевого блока пространственных групп в обозначениях Вигнера-Зейтца. Эта запись, конечно, зависит от выбора начала координат относительно элементов группы. Для ряда групп в [1] такое начало координат W_x не совпадает с началом координат, принятым в IT. Во всех таких случаях надо переходить к началу W_x , в результате чего изменится запись координат атомов (позиций).

Неприводимые представления группы D_{4h}^{14} . Приведем пример построения представлений для группы D_{4h}^{14} со звездой $\{\vec{K}_{16}\}$. Группа D_{4h}^{14} имеет простую тетрагональную решетку I_2 . Все звезды для нее перечислены на с. 46–47 справочника [1]. Сама группа D_{4h}^{14} в обозначениях Вигнера-Зейтца описана там на с. 17 (нулевой блок). Выпишем со с. 47 первый луч звезды $\{\vec{K}_{16}\}$ и поворотные элементы группы G_K^0 :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{2}(\vec{B}_2 + \vec{B}_3); \quad G_K^0: h_1, h_2, h_3, h_4, h_{25}, h_{26}, h_{27}, h_{28}.$$

Разложение точечной группы $G^0 = D_{4h}$ по ее подгруппе $G_K^0 = D_{2h}$ имеет вид: $D_{4h} = D_{2h} + h_{13}D_{2h}$. Здесь два смежных класса и два представителя h_4 и h_{13} . Следовательно, звезда $\{\vec{K}_{16}\}$ имеет два луча:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{2}(\vec{B}_2 + \vec{B}_3), \quad \vec{K}_2 = -\vec{K}_1 = -\frac{1}{2}(\vec{B}_2 + \vec{B}_3).$$

На с. 53 находим, что все НП $d_{np}^k(h)$ для этой звезды перечислены под номером T78 – с. 75. В данном случае этих представлений два: T_{np}^1 и T_{np}^2 ; рассмотрим первое из них:

$$T_{np}^1: \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Пользуясь записью группы D_{4h}^{14} в обозначениях Вигнера-Зейтца, напишем нулевой блок группы G_K^0 :

$$\{h_1|000\}, \{h_2|\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}, \{h_3|\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}, \{h_4|000\}, \{h_{25}|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}, \{h_{26}|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}, \{h_{27}|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}, \{h_{28}|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}.$$

Теперь стали известными сопровождающие трансляции \vec{t}_h . Пользуясь формулой (21), сделаем пересчет от d_{np}^k к представ-

дениям $d^{(k)}$; матрицы $d^{(k)}$ нулевого блока имеют вид:

$$\tau_1 : \begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 & h_4 & h_{25} & h_{26} & h_{27} & h_{28} \\ (1,0) & (1,0) & (0,-i) & (0,-i) & (1,0) & (-i,0) & (0,0) & (0,-i) \\ (0,1) & (0,-1) & (-i,0) & (i,0) & (0,1) & (0,1) & (i,0) & (i,0) \end{pmatrix}$$

В данном случае матрицы $d^{(k)}$ получились в комплексном виде. Удобнее иметь их вещественный вид (если это вообще достижимо). Здесь осуществление достигается унитарным преобразованием $Ud^{(k)}U^{-1}$, где

$$U = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+i & 0 \\ 0 & 1-i \end{pmatrix}, \quad U^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1-i & 0 \\ 0 & 1+i \end{pmatrix}.$$

Окончательный вид матриц представления τ_1 (τ_2 нечетно по инверсии): $h_1 \ h_2 \ h_3 \ h_4 \ h_{25} \ h_{26} \ h_{27} \ h_{28}$

$$\tau_1 : \begin{pmatrix} (1,0) & (1,0) & (0,1) & (0,1) & (1,0) & (1,0) & (0,1) & (0,1) \\ (0,1) & (0,-1) & (-1,0) & (1,0) & (0,1) & (0,-1) & (-1,0) & (1,0) \end{pmatrix}$$

Перейдем теперь к построению матриц $\mathcal{D}^{(k_3)}(g)$ больших представлений $\mathcal{D}^{(k_3)}$, пользуясь формулой индуцирования (19). Представителей разложения G по G_K два: $g_{14}=\{h_4|000\}$ и $g_{13}=\{h_{13}|2\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$. Проследим построение матриц $\mathcal{D}^{(k_3)}(g)$ для трех элементов g нулевого блока группы $\mathcal{D}_{4h}^{(4)}$: $g_{14}=\{h_{14}|00\frac{1}{2}\}$, $g_{25}=\{h_2|\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$ и $g_{25}=\{h_{25}|00\frac{1}{2}\}$, т.е. для генераторов группы $\mathcal{D}_{4h}^{(4)}$. Найдем все произведения $g_i g_j g_m$ для формулы (19):

L, M	g_{14}	g_2	g_{25}
1 1	$g_{14} -$	$g_2(0) +$	$g_{25}(0) +$
1 2	$g_2(-\vec{t}_1 \vec{t}_3) +$	$g_{14} -$	$g_{25} -$
2 1	$g_3(0) +$	$g_{15} -$	$g_{27} -$
2 2	$g_{15} -$	$g_3(-\vec{t}_1 + \vec{t}_3) +$	$g_{25}(\vec{t}_1 + \vec{t}_2) +$

Здесь знаками + и - отмечено вхождение или невхождение элементов $g_i g_j g_m$ в группу G_K — для вычисления второго сомножителя в (19). Если произведение $g_i g_j g_m$ оказывается не в нулевом блоке группы, а в блоке \vec{t}_n , то для вычисления $d^{(k)}(g_i g_j g_m)$ в формуле (19) надо найденные выше матрицы τ_1 для элементов g добавочно умножить на $e^{-ik\vec{t}_n}$.

Окончательно матрицы $\mathcal{D}^{(k_3)}(g)$ для элементов нулевого блока группы $\mathcal{D}_{4h}^{(4)}$ имеют вид:

$$\begin{array}{cccc} g_1 \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_2 \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} & g_3 \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_4 \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \\ g_{13} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_{14} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_{15} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_{16} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ g_{25} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} & g_{26} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_{27} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_{28} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ g_{37} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} & g_{38} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_{39} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & g_{40} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

4. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ ИСХОДНОЙ ФАЗЫ

Приводимые представления на базисе атомных функций. В результате фазового перехода из исходной фазы кристалла возникает состояние, которое на микроскопическом уровне может быть охарактеризовано появлением на каждом атоме некоторого спонтанного свойства, описываемого скаляром, вектором или тензором. Так, например, при магнитном переходе на атоме возникает атомный спин S_i , и тем самым каждый атом может быть охарактеризован соответствующим псевдовектором. При структурном переходе типа смещения атому в диссимметричной фазе можно приписать полярный вектор-смещение \vec{u}_i . Если магнитное упорядочение сопровождается некоторыми строительными структурнымиискажениями, то в новой фазе для каждого атома надо указать два вектора: S_i и \vec{u}_i . При фазовом переходе типа упорядочения каждый атом характеризуется скалярной величиной, представляющей собой относительную вероятность занять узлы решетки атомами разных сортов.

В общем случае можно говорить о появлении на каждом атоме некоторой тензорной величины, имея в виду, что скаляр и вектор также являются тензорами нулевого и первого ранга. В соответствии с идеями Ландау состояние диссимметричной фазы может быть задано небольшим количеством величин, образующих в своей совокупности n -компонентный параметр порядка, а иногда даже всего лишь одной величиной (скалярный параметр η). Для выявления параметра порядка и установления НП, по кото-

рому произошел фазовый переход из исходной фазы, надо, как видно из соотношения (3), вычислить базисные функции всех неприводимых представлений группы G исходной фазы. Базисные функции следует строить из локализованных атомных функций скалярного, векторного, псевдовекторного или тензорного типов – в зависимости от того, какой тип перехода мы анализируем. Ниже излагается универсальный метод построения таких базисных функций. Фазовые переходы, которые характеризуются макроскопическими параметрами порядка (тензор деформации, спонтанная поляризация, намагниченность и т.д.), требуют и других базисных функций, учитывающих лишь макросимметрию кристалла. Это базисные функции НП точечных групп; о них будет идти речь отдельно.

Каждой пространственной группе G соответствует конечный набор ее НП $\mathcal{D}_W^{\{k\}}$, распадающийся на отдельные поднаборы, характеризуемые звездами $\{k\}$. Однако в физических задачах при рассмотрении данного конкретного кристалла актуальными являются не все НП группы G , а лишь вполне определенная их часть, специфическая для данного кристалла.

Дело в том, что при заданной пространственной группе структура кристалла еще не определена. Для задания структуры надо указать, какие именно позиции кратных точек группы G занимают атомы данного кристалла. Практически во всех случаях атомами занята лишь часть позиций из их полного списка. При одной и той же группе G существует бесчисленное множество вариантов оккупирования позиций атомами разных сортов. Именно поэтому существует много различных кристаллических структур с одной и той же группой. Если структура проста, т.е. атомами заняты лишь очень немногие позиции, то остаются нереализованными гораздо большие потенциальные возможности группы. Это отражается и на реализации ее НП, если в качестве базисного пространства W представлений выбрать пространство локализованных атомных функций, нумеруемых координатами (или номерами) атомов. Тот специфический для каждого кристалла набор НП \mathcal{D}_W , который реализуется в базисном пространстве W локализованных атомных функций, и составляет сейчас предмет нашего рассмотрения. Такое выделение специфического набора происходит для каждой звезды $\{k\}$. Обозначим его через $\mathcal{D}_W^{\{k\}}$. Набор

$\mathcal{D}_W^{\{k\}}$ является некоторым приводимым представлением группы G , несущим в себе информацию о структуре рассматриваемого кристалла. Представления $\mathcal{D}_W^{\{k\}}$ пространственной группы, порождаемые на базисе скалярных, векторных, псевдовекторных и тензорных атомных функций кристалла, называются, соответственно, перестановочным $\mathcal{D}_P^{\{k\}}$, механическим (колебательным) $\mathcal{D}_M^{\{k\}}$, магнитным $\mathcal{D}_M^{\{k\}}$ и тензорным $\mathcal{D}_R^{\{k\}}$ представлениями. Ближайшая задача состоит в том, чтобы научиться их строить, т.е. находить их состав из НП группы G , а также строить в явном виде их базисные функции (моды) – с тем, чтобы затем на основе соотношения Ландау (3) приступить к анализу каждого конкретного фазового перехода, выявлять соответствующий (в общем случае многокомпонентный) параметр порядка фазового перехода и далее с помощью конкретных выражений термодинамического потенциала $\Phi(\eta)$ анализировать термодинамику перехода, фазовую диаграмму материала, аномалии физических свойств, наблюдающиеся при переходе и т.д.

Очевидно, что каждому входящему в $\mathcal{D}_W^{\{k\}}$ неприводимому представлению $\mathcal{D}_{W'}^{\{k'\}}$ с номером ν группы G соответствует малое представление $d_{W'}^{\{k'\}}$ группы G_ν с тем же номером ν – см. формулу (19). Следовательно, задача сводится к отысканию специфического для данного кристалла набора малых представлений $d_{W'}^{\{k'\}}$. Будем обозначать этот набор в указанных четырех случаях через d_P^k , d_M^k , d_M^k и d_R^k .

Понятие механического представления чрезвычайно удобно для теоретико-группового анализа собственных колебаний кристалла, т.е. для анализа его фононного спектра. Именно для этой цели оно и было введено. Базисным пространством его служит пространство W атмных отклонений от положения равновесия, т.е. пространство величин $\{u_{i\alpha}\}$, где i – номер атома, α – декартова координата. В таком круге задач механическое представление называют еще колебательным. Входящие в него НП, нумеруемые индексом ν , служат удобными обозначениями для нормальных колебаний различных типов, т.е. для ветвей и мод фононного спектра. Несущественное с симметрийной точки зрения физическое отличие задачи фононного спектра от задачи структурных дисторсионных фазовых переходов состоит лишь в том,

что при анализе структурных переходов мы имеем дело с конденсированными фононами той или иной симметрии, т.е. со статическими смещениями того или иного типа.

Построение приводимых представлений. Рассмотрим кристалл, содержащий N примитивных ячеек. Пусть в каждой ячейке имеется \mathfrak{B} тождественных атомов, занимающих одну и ту же позицию в группе G , состояние которых в кристалле характеризуется R -компонентным тензором произвольного ранга. Тогда состояние кристалла в целом описывается RGN -мерным столбцом, указывающим значения всех компонент тензора на каждом атоме. Пусть состояние кристалла характеризуется определенным волновым вектором \vec{k} (смысл этого утверждения будет в полной мере ясен позже - см. раздел 5). Сейчас пока \vec{k} - это первый луч звезды $\{\vec{k}\}$, служащей номером представления $D^{(k)}$. Для исследования трансформационных свойств такого многомерного вектора-столбца под действием элементов группы G удобно ввести орты $\varphi_k^{j\beta}$ нашего RGN -мерного пространства W :

$$\varphi_k^{j\beta} = \sum_n \Theta \mathcal{E}_o^{j\beta} e^{i\vec{k}\vec{t}_n}, \quad (22)$$

где $\mathcal{E}_o^{j\beta}$ является $R\mathfrak{B}$ -мерным столбцом, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной, равной единице, соответствующей атому с номером j в нулевой ячейке кристалла и β -й компоненте тензора. Символ Θ означает прямую сумму по всем N ячейкам кристалла, получаемым из нулевой ячейки трансляциями \vec{t}_n .

Функции $\varphi_k^{j\beta}$ являются собственными функциями оператора трансляции, поскольку по определению (22) верно соотношение:

$$\hat{T}(\vec{t}_n) \varphi_k^{j\beta} = e^{-i\vec{k}\vec{t}_n} \varphi_k^{j\beta}. \quad (23)$$

Таким образом, функции $\varphi_k^{j\beta}$ являются функциями блоховского типа, и именно такой смысл имеет присвоение им индекса k .

Посмотрим, как трансформируются функции $\varphi_k^{j\beta}$ под действием элемента $g = \{h/\vec{t}_n\}$ группы G . Этот элемент переводит атом с номером j и координатой \vec{t}_n из нулевой ячейки в атом с номером j' другой ячейки (в общем случае)

$$g\vec{t}_j = h\vec{t}_{j'} + \vec{t}_n = \vec{t}_{j'} + \vec{a}_{ij}(g), \quad (24)$$

что символически можно записать еще и так:

$$g(j0) \rightarrow (i\vec{a}_{ij}). \quad (25)$$

Кроме того, β -компоненты атомного тензора преобразуются через другие \mathfrak{L} -компоненты по закону преобразования тензора. Таким образом, результат действия оператора $\hat{T}(g)$ в пространстве W на функцию $\varphi_k^{j\beta}$ можно записать в виде:

$$\hat{T}(g) \varphi_k^{j\beta} = e^{-i\vec{k}\vec{a}_{ij}(g)} \sum_{id} D_R^{j\beta}(h) \varphi_k^{id}, \quad (26)$$

где $D_R^{j\beta}(h)$ - матрица преобразования тензора под действием поворотной части h элемента $\{h/\vec{t}_n\}$. Номер i в правой части определяется в соответствии с (25). Номер функции \vec{k} при этом сохраняется, так как $g \in G$.

С другой стороны, результатом действия оператора $\hat{T}(g)$ на орт $\varphi_k^{j\beta}$ в пространстве W является некоторый другой вектор этого же пространства с тем же самым \vec{k} , и его можно написать в виде разложения (линейной комбинации) снова по ортам φ_k^{id} :

$$\hat{T}(g) \varphi_k^{j\beta} = \sum_{id} \{d_R^{j\beta}(g)\}_{id,j\beta} \varphi_k^{id}. \quad (27)$$

Собственно говоря, равенство (27) как раз и выражает собой тот факт, что пространство W функций $\varphi_k^{j\beta}$ является базисным для реализации представления группы G .

Сравнение равенств (26) и (27) дает явный вид матрицы тензорного представления $d_R^{j\beta}$ группы G :

$$\{d_R^{j\beta}(g)\}_{id,j\beta} = e^{-i\vec{k}\vec{a}_{ij}(g)} \delta_{i,j\beta} D_R^{j\beta}(h). \quad (28)$$

Здесь δ -символ учитывает условие (25) перестановки атомов под действием элемента g .

Для характера $\chi_R(g)$ тензорного представления имеем:

$$\chi_R^{j\beta}(g) = Sp D_R(h) \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{a}_{jj}(g)} \delta_{j,j\beta}. \quad (29)$$

Здесь экспонента оставлена под знаком суммы потому, что векторы \vec{a}_{jj} (возвращающие векторы) различны для разных атомов j - см. (24). Суммирование идет фактически не по всем \mathfrak{B} атомам ячейки, а лишь по тем, которые не меняют своего номера под действием элемента g .

Размерность матриц тензорного представления равна $RG \times RG$, и ясно, что в общем случае оно приводимо и должно разлагаться на НЛ $d^{R\beta}$ группы G :

$$d_R^{\vec{k}} = \sum_{\gamma} n_{\gamma} d^{\vec{k}\gamma}. \quad (30)$$

Кратность n_{γ} вхождения γ -го НП определяется, как всегда, по общей формуле редуцирования:

$$n_{\gamma} = \frac{1}{n(G_K)} \sum_{g \in G_K} \chi_R^{\vec{k}}(g) \chi^{*\vec{k}\gamma}(g). \quad (31)$$

Это еще не рабочая формула, поскольку число элементов в G_K порядка N . Но если сначала выполнить суммирование по целым трансляциям t_n , то, с учетом свойства (20), выделяется просто множитель N , который сразу сокращается, так как $n(G_K) = N \cdot n(G_K^0)$. В результате остается суммирование лишь по элементам нулевого блока группы G_K^0 , которое можно записать как суммирование по элементам точечной группы G_K^0 :

$$n_{\gamma} = \frac{1}{n(G_K^0)} \sum_{h \in G_K^0} \chi_R^{\vec{k}}(g) \chi^{*\vec{k}\gamma}(g). \quad (32)$$

Тензорному представлению можно дать иную трактовку, если учесть, что действие элемента группы на атом, снабженный тензором, можно представить как две независимые операции: одна действует непосредственно на координату атома, вторая - на приписываемый ему тензор. Тогда введенные выше функции $\psi_K^{\vec{k}}$ должны преобразовываться по представлению:

$$d_R^{\vec{k}} = d_P^{\vec{k}} \times \mathcal{D}_R, \quad (33)$$

являющемуся прямым произведением перестановочного представления $d_P^{\vec{k}}$ и представления \mathcal{D}_R , по которому преобразуется тензор. Соответственно для характера тензорного представления (29) имеем:

$$\chi_R^{\vec{k}}(g) = \chi_P^{\vec{k}}(g) \cdot \chi_R(g), \quad (34)$$

где

$$\chi_P^{\vec{k}}(g) = \sum_j e^{-ik\vec{a}_{jj}(g)} \delta_{j,j}, \quad \chi_R(g) = S_P \mathcal{D}_R(g). \quad (35)$$

Тензорное представление построено нами на базисе локализованных атомных функций: Из них можно построить симметризованные комбинации, которые будут преобразовываться со НП, входящими в состав тензорного представления. Именно они и требуются нам для описания состояния кристалла, возникших из исходной фазы в результате фазового перехода по некоторому НП.

Построение мод для первого луча звезды. Для построения мод $\psi_K^{\vec{k}\mu}$ НП группы G_K воспользуемся общей формулой (9) оператора проектирования:

$$\psi_K^{\vec{k}\mu} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_K} d_{\lambda\mu}^{*\vec{k}\nu}(g) \hat{T}(g) \psi^{\vec{k}\nu}, \quad (36)$$

где $d_{\lambda\mu}^{*\vec{k}\nu}(g)$ - матричный элемент матрицы НП $d^{\vec{k}\nu}$, а ψ - некоторая стартовая функция. Если фиксировать μ , то формула (36) определяет собой l_{ν} штук мод l_{ν} -мерного НП $d^{\vec{k}\nu}$. В качестве стартовой функции возьмем орт $\psi_K^{\vec{k}\beta}$ пространства W :

$$\psi_K^{\vec{k}\nu} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_K} d_{\lambda\mu}^{*\vec{k}\nu}(g) \hat{T}(g) \psi_K^{\vec{k}\beta}. \quad (37)$$

Заметим, что в правой части этого выражения теперь имеются уже три индекса μ, j, β , от которых левая часть явно не зависит. Такая запись отражает тот факт, что результат вычислений не должен зависеть от выбора стартовых функций. На деле иногда такая зависимость есть: например, при двукратном вхождении данного НП в тензорное ($n_{\nu} = 2$) с разных стартовых значений индексов μ, j, β можно получить, соответственно, два набора мод $\psi_K^{\vec{k}\nu}$. Кроме того, возможен неудачный выбор стартовых индексов, приводящий к нулевым результатам для $\psi_K^{\vec{k}\nu}$ (стартовая функция не имеет проекций на искомую моду). В этом случае надо сменить стартовую тройку μ, j, β .

Для $\hat{T}(g) \psi_K^{\vec{k}\beta}$ в (37) используем выражение (27):

$$\psi_K^{\vec{k}\nu} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_K} d_{\lambda\mu}^{*\vec{k}\nu}(g) \sum_{i\alpha} \{d_R^{\vec{k}}(g)\}_{i\alpha, j\beta} \psi_K^{i\alpha}. \quad (38)$$

На этом этапе удобно выполнить сначала суммирование по целым трансляциям группы G_K , воспользовавшись соотношением (20). Сумма по t_n дает множитель N , который сокращается. Оставшуюся сумму по элементам нулевого блока группы G_K^0 можно записать как сумму по элементам точечной группы G_K^0 ; кроме того, подставим в (38) явный вид матрицы $d_R^{\vec{k}}(g)$ по (28):

$$\psi_K^{\vec{k}\nu} = \sum_{h \in G_K^0} d_{\lambda\mu}^{*\vec{k}\nu}(g) \sum_{i\alpha} e^{-ik\vec{a}_{ij}(g)} \delta_{i,j} \mathcal{D}_R^{i\alpha}(g) \psi_K^{i\alpha}. \quad (39)$$

В моде $\psi_K^{\vec{k}\nu}$ участвуют, вообще говоря, все атомы кристалла, и функция $\psi_K^{\vec{k}\nu}$, так же как и $\psi_K^{i\alpha}$, имеет вид RGN -мерного столбца вида (22):

$$\psi_{\lambda}^{\tilde{K}\nu} = \sum_n^{\oplus} \mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu} e^{i\tilde{K}\tilde{t}_n}, \quad \psi_R^{\nu i} = \sum_n^{\oplus} \mathcal{E}_o^{\nu i} e^{i\tilde{K}\tilde{t}_n}. \quad (40)$$

Поэтому задача сводится к отысканию только RG -мерных столбцов $\mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}$ по RG -мерным стартовым столбцам $\mathcal{E}_o^{\nu i}$. Столбец $\mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}$ относится только к центральной ячейке и принадлежит нормальному типу $(\tilde{K}\nu/\lambda)$. Связь мод в разных ячейках проста:

$$\mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}(\tilde{t}_n) = \mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu} e^{i\tilde{K}\tilde{t}_n}. \quad (41)$$

Тогда формула (39) приобретает вид:

$$\mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu} = \sum_{h \in G_R^{\nu}} d_{\lambda\mu}^{*\tilde{K}\nu}(g) \sum_{i\alpha} e^{-i\tilde{K}\tilde{a}_{ij}(g)} \delta_{i,j}^{\alpha} D_R^{\alpha\beta}(h) \mathcal{E}_o^{\nu i}. \quad (42)$$

Подобно структуре орта-столбца $\mathcal{E}_o^{\nu i}$ (см. с. 23) $\mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}$ — это прямая сумма G штук столбцов $\psi_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}/i$, каждый из которых характеризует атомную составляющую моды $(\tilde{K}\nu/\lambda)$:

$$\mathcal{E}_{\lambda}^{\tilde{K}\nu} = \sum_{i=1}^G \psi_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}(\tilde{K}\nu/i), \quad (43)$$

а R -мерный столбец $\psi_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}/i$ есть, в свою очередь, прямая сумма R штук одномерных тензорных компонент:

$$\psi_{\lambda}^{\tilde{K}\nu}/i = \sum_{\mu} \psi^{\mu}(\tilde{K}\nu/i). \quad (44)$$

В итоге, μ -я компонента значения моды на i -м атоме определяется выражением:

$$\psi^{\mu}(\tilde{K}\nu/i) = \sum_{h \in G_R^{\nu}} d_{\lambda\mu}^{*\tilde{K}\nu}(g) e^{-i\tilde{K}\tilde{a}_{ij}(g)} \delta_{i,j}^{\alpha} D_R^{\alpha\beta}(h). \quad (45)$$

Здесь заключены в квадратные скобки три фиксированных стартовых индекса μ, j, β . Если в кристалле атомы занимают несколько позиций кратных точек, то в формулу (45) надо поставить в качестве индекса j номер одного из атомов одной позиции, а затем таким же способом получить моды для атомов другой позиции. Для практического вычисления выражений (32) и (45) необходимо предварительно составить таблицу смены номеров атомов примитивной ячейки кристалла под действием элементов группы G_R и найти возвращающие векторы $\tilde{a}_{ij}(g)$ для каждого атома. Необходимые матрицы \mathcal{D}_R берутся из таблиц справочника [1].

При практическом построении мод для кристалла с боль-

шим числом атомов в примитивной ячейке составление предварительной таблицы смены номеров атомов и векторов возвращающих трансляций является довольно громоздкой работой. Можно усовершенствовать вычислительную процедуру, применив так называемый метод стабилизатора. Подробно с этим методом можно ознакомиться с помощью § 3 книги [3].

Построение мод для остальных лучей звезды. Формула (45) решает задачу построения базисных функций НП группы $G_{\tilde{K}}$, или, что то же самое, задачу построения базисных функций НП группы G только для первого луча звезды $\{\tilde{K}\}$. Осталось выяснить, как строятся базисные функции для остальных лучей. Оказывается, есть простой способ выражать базисные функции для любого луча звезды через базисные функции одного первого луча \tilde{K}_L .

Представитель g_L разложения (15) переводит луч \tilde{K}_L в луч \tilde{K}_L . Соответственно, группа $G_{\tilde{K}_L}$ для луча \tilde{K}_L сопряжена с $G_{\tilde{K}_L}$ элементом g_L , т.е. $G_{\tilde{K}_L} = g_L^{-1} G_{\tilde{K}} g_L$. Аналогичной будет связь и между их представлениями, а именно: $d_{\tilde{K}\nu}^{\tilde{K}\nu}(g) = d_{\tilde{K}_L\nu}^{\tilde{K}\nu}(g_L^{-1} g g_L)$. Наконец, существует в соответствии с этим и простая связь между базисными функциями: $\psi_{\lambda}^{\tilde{K}\nu} = \hat{T}(g_L) \psi_{\lambda}^{\tilde{K}_L\nu}$. Оператор $\hat{T}(g_L)$ устанавливает соответствие между базисными функциями лучей \tilde{K}_L и \tilde{K}_L .

Действие же оператора $\hat{T}(g_L)$ на вектор пространства W состоит, как было описано выше, в появлении множителя $e^{-i\tilde{K}_L \tilde{a}_{ij}(g_L)}$, поворотном преобразовании компонент тензора $D_R^{\alpha\beta}(h)$ и переводе номеров атомов в новые номера по типу (25). Все это нетрудно отразить в формуле для мод:

$$\psi^{\mu}(\tilde{K}\nu/\iota) = e^{-i\tilde{K}_L \tilde{a}_{\mu i}(g_L)} D_R^{\alpha\beta}(h_L) \psi^{\beta}(\tilde{K}_L\nu/\iota), \quad (46)$$

где соответствие между i и ι , а также вектор $\tilde{a}_{\mu i}(g_L)$ определяются в соответствии с равенством:

$$g_L \tilde{r}_i = h_L \tilde{r}_i + \tilde{e}_h = \tilde{r}_\iota + \tilde{a}_{\mu i}(g_L). \quad (47)$$

Теперь видно, что при составлении предварительной таблицы перестановок номеров атомов надо, кроме элементов группы G_R , делать это еще и для элементов-представителей g_L (но все-таки это существенно меньше, чем для всех элементов группы G).

Сводка рабочих формул. В заключение приведем сводку окончательных рабочих формул для расчета базисных функций неприводимых представлений (нормальных мод) для кристалла с пространственной группой G при фиксированной звезде $\{\tilde{E}\}$:

$$\chi_R^{k_i}(g) = S_{P2R}(h) \sum_j e^{-ik_i a_{dd}^{(18)}(h) j} g_j \quad (48)$$

$$d_{\kappa}^{\vec{k}_1}(g) = \sum_{\nu} n_{\nu} d_{\kappa}^{\vec{k}_1\nu}(g); \quad n_{\nu} = \frac{1}{n(G_{\kappa}^{\circ})} \sum_{h \in G_{\kappa}^{\circ}} \chi_{\kappa}^{\vec{k}_1}(h) \cdot \chi_{\kappa}^{*\vec{k}_1\nu}(h) \quad (49)$$

$$\psi^L(R, v) |i\rangle = \sum_{\lambda} d_{\lambda(i)}(g) e^{-i k_i \tilde{a}_i(b^{(j)})} \delta_{i,j} |h\rangle \quad (50)$$

$$\psi^{\alpha}(\vec{k}_L v / \ell) = e^{-i \vec{k}_L \vec{a}_{\ell\ell}(g_\ell)} D_{\vec{k}_L}^{\alpha\beta}(h_\ell) \psi^\beta(\vec{k}_\lambda v / i) \quad (51)$$

$$g\vec{r}_j = h\vec{r}_j + \vec{\tau}_h = \vec{r}_i + \vec{a}_{ij}(g) \quad (52)$$

Общее число мод, т.е. суммарная размерность всех НП, входящих в состав тензорного, равна числу степеней свободы систем, т.е. равна RG , где G - число атомов в примитивной ячейке кристалла, а R - число компонент тензора, присваиваемого атому.

свайваемого атому.

Наконец, следует конкретизировать формулы (48-52) на случай трех наиболее важных физических типов фазовых переходов: переходов типа упорядочения (перестановочное представление), дисторсионных переходов типа смещения (механическое представление) и магнитных переходов (магнитное представление). При этом формулы (49) и (52) сохраняют свой вид, так что требуется приводить только формулы для характера тензорного представления и для мод. Будем также использовать принятые в литературе специфические обозначения мод в рассматриваемых частных физических случаях.

$$\text{Перестановочное представление (переходы типа упорядочения).} \quad \chi_{ij}(q) = \sum e^{-i\tilde{\zeta}_j \tilde{a}_{ij}(q)} \delta_{ij} \quad (53)$$

$$\chi_p^{k_1}(g) = \sum_j e^{-ik_1 \cdot \vec{r}_{j,j}} \partial_{j,j} g_j \quad (53)$$

$$\Psi_{\lambda}(\vec{r}_i, \vec{v}|i) = \sum_{\mu \in \mathcal{C}_{\lambda}} d_{\lambda[\mu]}(\beta) e^{i(k_1 \alpha_i y_j) \beta_j} \delta_{i,g[\mu]} \quad (54)$$

$$\psi(\vec{x}_L^{\alpha}/\varepsilon) = e^{-i\vec{r}_L \vec{a}_{\ell i}(g)} \psi(\vec{x}_L^{\alpha}/i). \quad (55)$$

Как уже отмечалось выше, в этом случае атому присвоено скользящее добавочное свойство (относительная вероятность пре-

бывания на узле атомов сорта А или сорта В), поэтому атомная компонента базисной функции не имеет никаких других индексов, кроме индекса λ (номер моды в ℓ_1 -мерном НП). Размерность перестановочного представления, т.е. общее число мод, равна просто числу атомов в примитивной ячейке кристалла G .

Механическое представление (дисторсионные переходы типа

$$\text{смещения). } \chi_m^{\vec{k}_1}(g) = S_p R^h \sum_j e^{-ik_1 \hat{a}_{jj}(g)} \delta_{j,gg} \quad (R^h_{n+1}) \quad (56)$$

$$\vec{e}(\vec{k}_i v | i) = \sum_{h \in G_{K_i}^0} d_{\lambda[\mu]}^{*\vec{k}_i v}(g) e^{-i\vec{k}_i \vec{a}_{ij}[j](g)} \tilde{o}_{i,j[j]} \begin{pmatrix} K_{x[\beta]} \\ R_h^k[\beta] \\ R_z^h[\beta] \end{pmatrix}. \quad (57)$$

$$\vec{e}(\vec{k}_L v | \ell) = e^{-i \vec{k}_L \vec{a}_{\ell i}(g_L)} \hat{R}^{h_L} \vec{e}(\vec{k}_L v | i) \quad (58)$$

Здесь атому приписано добавочное свойство, характеризуемое полярным вектором смещения, поэтому атомная компонента базисной функции есть трехмерный вектор $\vec{e}^{(\lambda^*)/i}$ с x -, y - и z -компонентами. Размерность механического (колебательного) представления, т.е. общее число мод, равна 36. Так как полярный вектор есть тензор I-го ранга, то матрицу $D_R^{sp}(g)$ преобразования тензора здесь следует отождествить с матрицей $R_{\lambda^*}^h$ преобразования координат, поскольку полярный вектор преобразуется как радиус-вектор точки. В физически другой, но математически эквивалентной задаче анализа колебательного спектра кристалла вычисляемые по формулам (56-58) моды являются фононными модами (нормальными колебаниями кристалла), а их совокупность и принадлежность каждой из них к тому или иному НП группе G характеризует фонони различной симметрии.

Магнитное представление (магнитные переходы из парамагнитной фазы). $\vec{S}_i = \sum_{\sigma} \sigma_i^{\sigma} \vec{e}_{ii}(\vec{q}) \vec{f}_{ii}^{\sigma}$

$$\chi_M^{\vec{k}_1}(g) = \delta_h \text{Sp} R^h \sum_j e^{-ik_1 a_{jj}(g)} \partial_j \cdot g_j \quad (59)$$

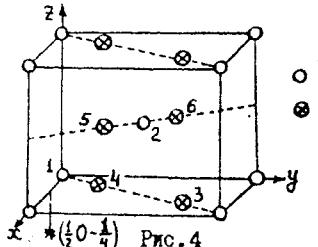
$$\vec{s}^{(\vec{k}_\lambda^y)}(i) = \sum_{h \in G_E^{\vec{k}_\lambda}} d_{\lambda[h]}(g) e^{-i \vec{k}_\lambda \vec{a}_{i[h]}(g)} \delta_{i,h} \quad (60)$$

$$\vec{\zeta}(\vec{R}_L v | \ell) = e^{-i\vec{R}_L \vec{a}_{ei}(g_L)} \delta_{h_i} \hat{R}^{h_L} \vec{S}(\vec{R}_L v | i) \quad (61)$$

Здесь атому приписано добавочное свойство, характеризуемое псевдовектором спина, поэтому атомная компонента моды

снова имеет x -, y - и z -проекции. Размерность магнитного представления, т.е. общее число мод, равна тоже $3G$. Отличие от случая механического представления состоит лишь в том, что матрица преобразования аксиального вектора, т.е. псевдотензора I-го ранга, отличается от матрицы \mathcal{R}_{ax} добавочным множителем d_h , вошедшим в формулы (59-61), который равен +1 для преобразований I рода (повороты) и равен -1 для преобразований II рода (инверсионные повороты). В соответствии с общей формулой Ландау (3) некоторая линейная суперпозиция этих мод описывает реальную магнитную структуру кристалла в его магнитоупорядоченной фазе, т.е. описывает ориентацию всех атомных спинов S_i . Разумеется, в задаче о магнитном фазовом переходе следует принимать во внимание не все вообще атомы кристалла, а только так называемые магнитоактивные атомы, способные нести на себе атомный магнитный момент (чаще всего это атомы переходных элементов). Поэтому под G следует здесь понимать число магнитоактивных атомов в примитивной ячейке кристалла.

Примеры расчетных таблиц. Пример I. Фазовый переход металл-диэлектрик, наблюдаящийся в кристалле VO_2 при понижении температуры до 340 К, сопровождается искажением структуры кристалла (искажение невелико), причем при переходе изменяется ячейка, т.е. как-то увеличиваются некоторые периоды кристалла. Здесь мы интересуемся не микроскопическими электронными механизмами перехода, а только его структурной стороной. Кристалл VO_2 до перехода имеет пространственную группу D_{4h}^{14} с простой тетрагональной решеткой I_g . Его элементарная ячейка изображена на рис.4, где введена условная нумерация относящихся к ячейке атомов V и O . Изображение ячейки дано здесь в обычном для структуры ртути виде.



Однако описание группы D_{4h}^{14} в справочнике [1] дано в другой системе координат, начало которой обозначено на рис.4 звездочкой, так что координатами атомов V и O в ковалевской системе W_K следует считать:

$$I(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}), 2(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}),$$

$$3(\frac{1}{2}-x, 1-x, \frac{1}{4}), 4(-\frac{1}{2}+x, x, \frac{1}{4}), 5(x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}), 6(-x, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4}).$$

Сама группа D_{4h}^{14} в обозначениях Вигнера-Зейтца с сопровождающими трансляциями для элементов была уже выписана выше на с. 23. Для симметрийного анализа необходимо еще указать, по какой звезде $\{K\}$ происходит переход, чтобы знать, какие именно НП группы D_{4h}^{14} , т.е. с какой звездой $\{K\}$, надо брать. Вопрос о том, как устанавливается звезда $\{K\}$ в переходах, мы подробно рассмотрим в следующем разделе, а здесь сразу скажем, что переход происходит по звезде $\{\bar{K}_{16}\}$ (точнее – по какому-то НП с такой звездой). Звезда $\{\bar{K}_{16}\}$ двухлучевая, она описана выше на с. 23, там же указана группа $G_{\bar{K}}$ и построены все (их здесь всего два) НП с этой звездой.

Поскольку процедура симметрийного анализа подробно описана выше, то приведем здесь для контроля самостоятельных практических вычислений лишь получающуюся таблицу переходов атомов VO_2 под действием элементов группы $G_{\bar{K}}$ и элементов-представителей с указанием возвращающих трансляций $\bar{a}_y(g)$:

Таблица I

Элементы группы $G_{\bar{K}}$	Атомы V			Атомы O		
	1	2	3	4	5	6
$h_1 000$	1	2	3	4	5	6
$h_2 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2(001)	1(101)	6(111)	5(001)	4(101)	3(011)
$h_3 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2(101)	1(111)	5(011)	6(101)	3(001)	4(111)
$h_4 000$	1(100)	2(010)	4(010)	3(010)	6(010)	5(010)
$h_{25} 00 \frac{1}{2}$	1(100)	2(011)	4(011)	3(010)	6(011)	5(011)
$h_{26} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2(100)	1(111)	5(010)	6(100)	3(001)	4(111)
$h_{27} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2	1(101)	6(110)	5	4(101)	3(011)
$h_{28} 00 \frac{1}{2}$	1	2(001)	3	4	5(001)	6(001)
$h_{13} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1(110)	2(001)	4	3	5(001)	6(001)

Пример 2. Из экспериментов известно большое число магнетиков с одной и той же пространственной группой D_{3d}^6 и с одинаковыми и теми же координатами магнитоактивных атомов (за счет остальных немагнитных атомов кристаллическая структура этих веществ может быть и различной). Экспериментально исследованные магнитные структуры этих магнетиков бывают различными, и для понимания физической природы установления того или иного магнитного порядка в этих кристаллах полезно выполнить их симметрийный анализ, в частности – построить их магнитные моды. В примитивной ячейке таких кристаллов имеется всего два магнитоактивных атома: $I(0, 0, -\frac{1}{4})$, $2(0, 0, \frac{1}{4})$ (запись идет в обычной для тригональных кристаллов гексагональной системе координат, так же как и для сопровождающих трансляций элементов группы D_{3d}^6). Известно, что для всех исследованных магнетиков этого типа размеры магнитной ячейки совпадают с кристаллическими, т.е. не происходит изменения периодов при фазовом переходе. В следующем разделе мы увидим, что этому случаю всегда соответствует релевантная звезда с $\vec{k} = 0$ (однолучевая). Ниже приведены 4 таблицы, иллюстрирующие симметрийный анализ магнитных мод и реальных магнитных структур этих кристаллов.

Таблица 2
Неприводимые представления группы D_{3d}^6 с $\vec{k} = 0$

T_V	H_1	H_3	H_5	H_8	H_{10}	H_{12}	H_{13}
τ_1	1	1	1	1	1	1	1
τ_2	1	1	1	1	1	1	-1
τ_3	1	1	1	-1	-1	-1	1
τ_4	1	1	1	-1	-1	-1	-1
τ_5	1 0 0 1	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2}$	0 -1 -1 0	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	1 0 0 1
τ_6	1 0 0 1	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2}$	0 -1 -1 0	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	-1 0 0 -1

5. ИЗМЕНЕНИЯ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ СИММЕТРИИ (РЫШЕТОК) ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Структурные переходы. Пусть фазовый переход происходит по одному фиксированному НП $D^{(\vec{R}, \vec{v})}$ группы G исходной фазы. Перепишем выражение (3) для функции плотности $\delta\rho$ с детальной индексацией всех входящих в него величин:

$$\delta\rho \equiv \delta\rho^{[\{K\}v]} = \sum_{L=1}^{\ell_K} \left(\sum_{\lambda=1}^{\ell_v} C_{[v], \lambda}^{[\{K\}], \vec{R}_L} \Psi_{[v], \lambda}^{[\{K\}], \vec{R}_L} \right), \quad (62)$$

где L нумерует ℓ_K лучей релевантной звезды $\{K\}$, а λ нумерует ℓ_v базисных функций $\Psi_{[v], \lambda}^{[\{K\}], \vec{R}_L}$ выбранного v -го ℓ_v -мерного НП малой группы $G_{\vec{R}_L}$, соответствующей лучу \vec{R}_L звезды $\{K\}$. В квадратные скобки взяты фиксированные индексы $\{K\}$ и v релевантного представления, по которому совершается фазовый переход. Подставим для базисных функций их блочковский вид:

$$\delta\rho = \sum_{L=1}^{\ell_K} e^{i\vec{R}_L \vec{r}} \left(\sum_{\lambda=1}^{\ell_v} C_{[v], \lambda}^{[\{K\}], \vec{R}_L} \Psi_{[v], \lambda}^{[\{K\}], \vec{R}_L} (\vec{r}) \right) = \sum_{L=1}^{\ell_K} \Gamma_{[v]}^{[\{K\}], \vec{R}_L} e^{i\vec{R}_L \vec{r}}. \quad (63)$$

Опуская в дальнейшем фиксированный номер НП и упрощая обозначения, напишем окончательно:

$$\delta\rho = \sum_{L=1}^{\ell_K} \Gamma_L e^{i\vec{R}_L \vec{r}}. \quad (64)$$

Таким образом, мы отвлекаемся пока от детальной структуры $\delta\rho$, описываемой формулой (63), и будем интересоваться лишь трансляционными свойствами функции плотности $\delta\rho$.

Формула (64) означает, что искажение кристалла, будучи функцией координат, описывается в общем случае суперпозицией блочковских функций. Если бы в некотором частном случае в сумме (64) было лишь одно слагаемое с фиксированным вектором \vec{R}_L : $\delta\rho^L = \Gamma_L e^{i\vec{R}_L \vec{r}}$, то искажение кристалла представляло бы собой одну блочковскую функцию: с перемещением по кристаллу искажение менялось бы по гармоническому закону, накапливая фазовый множитель $e^{i\vec{R}_L \vec{r}}$ с волновым вектором распространения \vec{R}_L . В общем же случае (64) искажение есть суперпозиция блочковских гармоник с несколькими векторами \vec{R}_L : с продвижением по кристаллу каждая парциальная блочковская составляющая накапливает свой фазовый множитель со

является лишь индекс L . Луч \vec{K}_L участвует в переходе, если хотя бы один из векторов \vec{U}_{oi}^L при переборе атомного индекса i отличен от нуля.

В зависимости от того, сколько и каких именно лучей участвует в переходе, будет реализована та или иная новая решетка T_2 , характеризующаяся системой трансляций \vec{t}_2 . Требование инвариантности $\delta\varphi$ к трансляциям \vec{t}_2 новой решетки T_2 , т.е. уравнение

$$\hat{T}(\vec{t}_2)\delta\varphi = \delta\varphi \quad (66)$$

приводит к совокупности экспоненциальных уравнений

$$e^{i\vec{K}_L\vec{t}_2} = 1 \quad (67)$$

для всех \vec{K}_L , для которых $\vec{U}_{oi}^L \neq 0$. Решения этих уравнений, вообще говоря, различны для разных вариантов межлучевого смешивания, что и доказывает необходимость введения понятия канала.

Пример. Рассмотрим в качестве примера структурные переходы из исходной фазы с простой тетрагональной решеткой Γ_2 .

Обратная решетка для нее также Γ_2 с основными векторами:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(100), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(010), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}(001), \quad (68)$$

где a и c – параметры ячейки Γ_2 .

Пусть переход идет по двухлучевой лишицевской звезде с лучами (по справочнику [I] это звезда $\{\vec{K}_{15}\}$ для Γ_2):

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{2}\vec{b}_2, \quad \vec{K}_2 = -\frac{1}{2}\vec{b}_1. \quad (69)$$

Возможны два канала перехода: с участием только одного луча звезды и сразу двух. Пусть сначала переход идет по одному лучу $\vec{K}_2 = -\frac{1}{2}\vec{b}_1$. Система трансляций \vec{t}_2 новой решетки находится тогда из одного уравнения:

$$e^{-\frac{1}{2}\vec{b}_1\vec{t}_2} = 1. \quad (70)$$

Перебирая все трансляции \vec{t}_2 исходной фазы, можно найти те из них, которые удовлетворяют уравнению (70), т.е. сохраняются в новой фазе (остальные отсутствуют). Здесь они такие:

$$\vec{t}_2: \quad \vec{t}_2, \vec{t}_3, \vec{t}_2 + \vec{t}_3, \vec{t}_2 - \vec{t}_3, 2\vec{t}_1, \dots$$

своим волновым вектором распространения \vec{K}_L . Набор совместно участвующих в $\delta\varphi$ векторов распространения составляет собой ту или иную звезду $\{\vec{K}\}$, которая соответствует номеру $[\{\vec{K}\}]$ выбранного релевантного НП, по которому совершается фазовый переход.

Как уже говорилось выше, базисная функция $\psi_\lambda^{\vec{K}}$ – это столбец из $36N$ проекций атомных смещений $\{u_{oi}\}$; она описывает поле всех атомных смещений в кристалле, участвующих в данной моде, в данном нормальном колебании. Вместе с $\psi_\lambda^{\vec{K}}$ такую же структуру имеет и функция плотности $\delta\varphi$, которая, в отличие от $\psi_\lambda^{\vec{K}}$, описывает уже суперпозицию мод, т.е. некоторое реальное искажение кристалла.

С учетом сказанного, полученное соотношение (64) принимает для отдельного вектора \vec{U}_{ni} смещения атома с номером i из n -й ячейки кристалла следующий вид:

$$\vec{u}_{ni} = \sum_{L=1}^k \vec{U}_{oi}^L e^{i\vec{K}_L \vec{t}_n}. \quad (65)$$

Итак, в общем случае структура кристалла в новой фазе задается набором волновых векторов \vec{K}_L . В рамках концепции одного НП соотношение (65) является наиболее общей формой записи искажений кристаллической структуры при переходе. Даже для очень сложного кристалла с большим числом атомов на ячейку вся сложнейшая структура искажений может быть задана небольшим числом параметров: набором векторов \vec{U}_{oi}^L и \vec{K}_L . Поэтому соотношение (65) является фундаментальным: оно определяет трансляционные свойства новой фазы, т.е. ее решетку.

При фиксированной звезде $\{\vec{K}\}$ тип решеток, которые могут появиться в данном кристалле после структурного фазового перехода, определяется векторами \vec{U}_{oi}^L , которые могут быть названы коэффициентами межлучевого смешивания. При этом важным оказывается не величина этих коэффициентов, а лишь то, какие из них отличны от нуля. Если не все коэффициенты отличны от нуля, то будем говорить, что фазовый переход затрагивает не все лучи звезды. Указание набора отличных от нуля векторов \vec{U}_{oi}^L при фиксированной звезде $\{\vec{K}\}$ назовем каналом перехода. В этом определении существенным

просто звезду, а надо задавать также лучи, участвующие в переходе, т.е. канал перехода.

Вводимое понятие канала перехода очень важно. Фактически именно канал перехода служит трансляционной характеристикой фазового перехода и новой фазы, поскольку ему соответствует набор волновых векторов. Для таких структур появился даже специальный термин мульти- \vec{K} -структура. Лишь как частный случай возможна \vec{K} -структура, когда либо звезда однолучевая, либо в переходе участвует один луч многолучевой звезды. Понятие канал перехода имеет двоякий смысл: с одной стороны, это конкретный вариант участия или неучастия лучей данной фиксированной звезды; с другой стороны, это вполне определенный тип новой решетки и способ ее вложения в решетку исходной фазы.

Лифшицевские звезды. Из вида экспоненциальных уравнений (67) ясно, что для нелифшицевских звезд типа $\vec{K} = \sum_i \mu_i \vec{b}_i$ или типа $\vec{K} = \frac{1}{2} \vec{b}_1 + \mu_3 \vec{b}_3$ ($0 < \mu_i < \frac{1}{2}$) с произвольными значениями текущих параметров μ_i эти уравнения решений не имеют. Фазовый переход по таким звездам приводит к модулированным кристаллическим структурам, в которых в общем случае нельзя выбрать какой-либо ячейки, так что они не имеют свойства периодичности (новая фаза, строго говоря, перестает быть кристаллом вообще). Правда, это так лишь для иррациональных значений μ_i , но даже и для рациональных значений типа 0,157; 0,316 и т.д. существование длинных новых периодов (в десятки, в сотни и тысячи раз превосходящих исходные периоды) физически невозможно: в кристалле чаще встречаются дефекты (вакансии, дислокации и т.д.). Поэтому при обычных структурных переходах актуальны лишь лифшицевские звезды, о которых рассказывалось на с. 19-20. К ним относится, в частности, и тривиальная звезда $\vec{K}=0$. Из (67) видно, что при $\vec{K}=0$ сохраняются все вообще трансляции кристалла, так что новая ячейка совпадает с исходной (переходы с сохранением ячейки). Этот частный случай встречается в природе очень часто.

Возможные изменения решеток при фазовых переходах.

Еще в 1941 г. Е.Лифшицем были перечислены все типы решеток T_2 , которые могут возникать из данной T при фазовом пе-

Они образуют одну из I4 решеток Браве кристалла в новой фазе. Чтобы понять, что это за решетка и к какой сингонии она принадлежит, надо проверить на сохраняемость в новой фазе все поворотные элементы симметрии $4/mmm$ исходной решетки. В данном примере исчезает ось 4 и остаются плоскости m_x , m_y и m_z . Это определяет орторомбическую решетку новой фазы, и теперь надо правильно выбрать ее ячейку Браве. Рис.5 как раз изображает ее. Новую решетку T_2 будем описывать

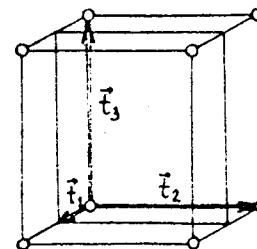


Рис.5

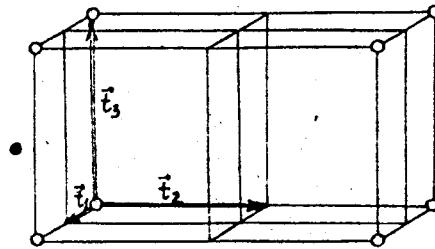


Рис.6

именно с помощью трех векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, характеризующих ребра ее ячейки Браве. Если новая решетка центрирована, то надо указывать еще необходимые центрирующие векторы. Все эти векторы будем выражать через ребра ячейки Браве $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ исходной фазы. Тогда запись новой решетки примет вид:

$$2\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3.$$

Здесь отсутствуют центрирующие трансляции. Стандартный символ новой решетки $Pmm\bar{m} = \Gamma_0$.

Пусть теперь переход идет по двум лучам звезды, так что \vec{t}_2 должны определяться уже из системы двух уравнений:

$$e^{i\frac{1}{2}\vec{b}_2 \cdot \vec{t}_2} = 1, \quad e^{-i\frac{1}{2}\vec{b}_1 \cdot \vec{t}_2} = 1. \quad (71)$$

Получающуюся новую решетку характеризуют следующие трансляции: $\vec{t}_2: \vec{t}_3, 2\vec{t}_1, 2\vec{t}_2, \dots$

$$\vec{t}_2: \vec{t}_3, 2\vec{t}_1, 2\vec{t}_2, \dots \quad (72)$$

Новая решетка имеет символ $P4/mmm$, ее ячейка показана на рис.6, а ее запись имеет вид:

$$2\vec{a}_1, 2\vec{a}_2, \vec{a}_3.$$

Таким образом, для однозначного задания новой решетки, возникшей по некоторой звезде $\{\vec{K}\}$, недостаточно указывать

реходе. Такая таблица воспроизведена, кроме того, в книге [4]. Там указан и способ вложения новой решетки в старую. Для того чтобы снабдить все строки такой таблицы указанием соответствующего канала перехода, потребовалось проделать всю работу заново: полная таблица всех возможных изменений решеток при фазовом переходе с указанием канала перехода дана в книгах [2] и [3].

Магнитные переходы. Как показывают многочисленные результаты нейтронографических исследований, в идеальных кристаллах чаще всего устанавливается \vec{K} -магнитная структура, в которой существует простая закономерность в изменении спинов атомов при переходе от одной примитивной ячейки иохидного (парамагнитного) кристалла к другой:

$$\vec{S}_{ni} = \vec{S}_{oi} e^{i\vec{K}\vec{t}_n} \quad (73)$$

При этом говорят, что магнитная структура имеет волновой вектор \vec{K}

В общем же случае мульти- \vec{K} структур закономерность сложнее:

$$\vec{S}_{ni} = \sum_{L=1}^k \vec{S}_{oi}^L e^{i\vec{K}_L \vec{t}_n} \quad (74)$$

и структура имеет несколько волновых векторов. По невоскрытым еще физическим причинам \vec{K} -магнитные структуры встречаются гораздо чаще мульти- \vec{K} -структур, в то время как при структурных фазовых переходах такой дискриминации нет.

Понятие канала магнитного перехода по своему смыслу аналогично введенному выше понятию канала структурного перехода, но формулы получаются несколько иными.

Отличие состоит в том, что магнитная решетка характеризуется не только системой трансляций \vec{t}_2 , сохранившихся в новой фазе после фазового перехода, но и, в общем случае, системой антитрансляций \vec{t}'_2 ; антитрансляции получаются из тех трансляций исходной фазы, которые в новой фазе связывают атомы с антипараллельными спинами. Подробнее о магнитных решетках и их описании, как и вообще о магнитной симметрии кристаллов, можно прочесть в книге [2].

Требование инвариантности δ_F к трансляциям новой фа-

Таблица 3
Переходы магнитных атомов под действием элементов группы D_{3d}^6

Таблица 4
Магнитные моды с $K=0$ для магнетиков с группой симметрии D_{3d}

Элементы группы G_K	Атомы	
	1	2
$\{H_1 0\}, \{H_{13} \vec{t}\}$	1	2
$\{H_3 0\}, \{H_{15} \vec{t}\}$	1	2
$\{H_5 0\}, \{H_{17} \vec{t}\}$	1	2
$\{H_8 0\}, \{H_{20} \vec{t}\}$	2	1
$\{H_{10} 0\}, \{H_{22} \vec{t}\}$	2	1
$\{H_{12} 0\}, \{H_{24} \vec{t}\}$	2	1

T_1	Атомы	
	1	2
\vec{t}_1	001	001
\vec{t}_3	001	001
\vec{t}_5	$\sqrt{3}00$ 120	210 030
\vec{t}'_5	120 $\sqrt{3}00$	$0\sqrt{3}0$ 210

$$\vec{t} = (001/2)$$

Таблица 5
Магнитные структуры кристаллов типа $CoCO_3$ и их симметрийное описание

Соединения	Магнитная структура		T_1
	1	2	
$NiCO_3, FeCO_3, CoF_3$	00W	00W	\vec{t}_1
$CrBr_3$	00W	00W	\vec{t}_3
FeF_3, CrF_3	uvw	$\bar{u}\bar{v}0$	$\vec{t}_5 + \vec{t}'_5$
$MnCO_3$	uvw	$\bar{u}\bar{v}0$	
$FeBO_3$	$u_1 v_1 0$	$u_1 v_1 0$	$\vec{t}_5 + \vec{t}'_5$
$CoCO_3$			

зы $\hat{T}(\vec{t}_2)\delta_p = \delta_p$ заменяется сейчас на более сложное:

$$\hat{T}(\vec{t}_2)\vec{S}(\vec{r}) = \vec{S}(\vec{r}), \quad \hat{T}(\vec{t}'_2)\vec{S}(\vec{r}) = -\vec{S}(\vec{r}). \quad (75)$$

Это приводит уже не к уравнениям (67), а к совокупности большего числа экспоненциальных уравнений:

$$e^{i\vec{k}_L\vec{t}_2} = 1, \quad e^{i\vec{k}_L\vec{t}'_2} = -1 \quad (76)$$

для всех лучей \vec{k}_L , участвующих в переходе.

Пример. Рассмотрим тот же пример, что и для структурного перехода: переход по звезде $\{\vec{k}_{15}\}$ из решетки \vec{F} . При переходе по одному лулу система трансляций и антитрансляций определяется из двух уравнений:

$$e^{-i\frac{1}{2}\vec{b}_1\vec{t}_2} = 1, \quad e^{-i\frac{1}{2}\vec{b}_1\vec{t}'_2} = -1. \quad (77)$$

В этом первом канале магнитную решетку характеризует следующий набор трансляций и антитрансляций:

$$\vec{t}_2: \quad \vec{t}_2, \vec{t}_3, \vec{t}_2 + \vec{t}_3, \vec{t}_2 - \vec{t}_3, 2\vec{t}_1, \dots$$

$$\vec{t}'_2: \quad \vec{t}_1, \vec{t}_1 + \vec{t}_2, \vec{t}_1 - \vec{t}_2, \vec{t}_1 + \vec{t}_3, \vec{t}_1 - \vec{t}_3, \dots$$

Они образуют собой одну из 36 магнитных решеток – см. рис.7.

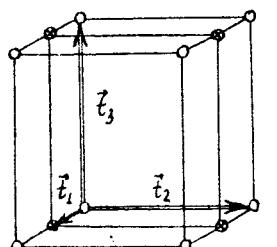


Рис.7

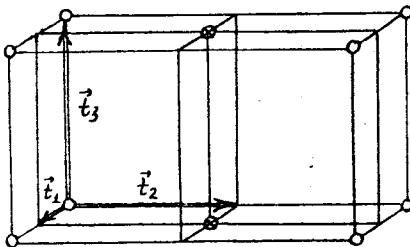


Рис.8

Способ ее задания изберем тот же, но только в конце в квадратных скобках будем указывать также основные антитрансляции: $2\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, [\vec{a}_1]$. Стандартный символ этой магнитной решетки P_{amm} .

При переходе по двум лучам надо анализировать уже 4 уравнения:

$$e^{i\frac{1}{2}\vec{b}_2\vec{t}_2} = 1, \quad e^{-i\frac{1}{2}\vec{b}_1\vec{t}_2} = 1, \quad e^{i\frac{1}{2}\vec{b}_2\vec{t}'_2} = -1, \quad e^{-i\frac{1}{2}\vec{b}_1\vec{t}'_2} = -1. \quad (78)$$

Список трансляций и антитрансляций имеет вид:

$$\vec{t}_2: \quad \vec{t}_3, 2\vec{t}_1, 2\vec{t}_2, \dots$$

$$\vec{t}'_2: \quad \vec{t}_1 + \vec{t}_2, \vec{t}_1 + \vec{t}_2 + \vec{t}_3, \dots$$

Запись новой решетки: $2\vec{a}_1, 2\vec{a}_2, \vec{a}_3, [\vec{a}_1 + \vec{a}_2]$, а стандартный символ получающейся магнитной решетки P_C4/mmm – см. рис.8.

Иногда решения экспоненциальных уравнений могут давать магнитные решетки без антитрансляций; такое возможно, в частности – для обычного ферромагнетика.

Полная таблица всех возможных изменений решеток при магнитных фазовых переходах из парамагнитной фазы с указанием канала магнитного перехода дана в книгах [2] и [3].

Смысл симметрийного описания фазового перехода. При изучении любого фазового перехода прежде всего стоит задача определения структуры новой фазы. В опыте эта задача решается средствами дифракции рентгеновских лучей или нейтронов и в общем случае очень сложна. Расшифровка дифрактограмм выполняется обычно на ЭВМ перебором пробных моделей структуры, и здесь предварительный теоретический анализ просто необходим. Из дифракционных экспериментов сравнительно легко получается информация о волновых векторах новой фазы или хотя бы о звезде $\{\vec{k}\}$. Можно выписать из справочника все НП с этой звездой и, предполагая, что фазовый переход наиболее вероятно происходит по одному НП, просчитать заранее для каждого НП его базисные функции. Сейчас разработаны теоретические схемы (здесь мы их не рассматривали) систематического перечисления возможных вариантов смешивания этих мод, каждому варианту соответствует своя структура новой фазы δ_p . Испытание такого небольшого числа вариантов обычно приводит к отбору той модели структуры новой фазы, которая соответствует полученным дифрактограммам.

Очень важно, что при такой работе становится известным само релевантное НП, по которому происходит фазовый переход и структура параметра порядка (набор коэффициентов смешивания мод). Очередная теоретическая задача – сконструировать

из известного, в общем случае многокомпонентного, параметра порядка инвариантное к группе G полиномиальное выражение для термодинамического потенциала $\Phi(\eta)$. Его теоретическое исследование позволяет получить и отождествить с опытом всю фазовую диаграмму изучаемого кристалла в пространстве физических переменных: температура, состав, давление, поле и т.д. При этом мы переходим от изучения одного данного перехода к более общей постановке задачи: понять устройство всей фазовой диаграммы кристалла, и это особенно важно при объяснении каскадов переходов, когда приходится иметь дело с целой совокупностью фаз, а не только с двумя, исходной и новой.

Из описанной логики исследований видно, что очередная проблема, которую надо рассмотреть, это конструирование полиномиальных выражений для Φ в каждом конкретном случае.

6. ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Инвариантное выражение для Φ записывается в виде полиномов разных степеней от физических переменных ξ_i , выбор которых зависит от специфики решаемой задачи. В качестве таких переменных ξ_i могут быть: при макроскопическом описании – компоненты тензора деформации $E_{\alpha\beta}$, компоненты внешних нагрузок P_α и полей H_α, E_α , компоненты намагниченностей подрешеток M_α и т.д., а при микроскопическом – компоненты атомных смещений $u_{i\alpha}$, компоненты атомных спинов $S_{i\alpha}$, компоненты полей и нагрузок и т.д.

Теория, основанная на анализе потенциала $\Phi(\xi_i)$, обычно называется феноменологической. Ее задачи – это выявление возможных новых фаз при заданной исходной и построение топологически правильной фазовой диаграммы состояний системы в пространстве термодинамических переменных. Компоненты ξ_i в своей совокупности образуют многокомпонентный параметр порядка, общим свойством которого является то, что он равен нулю по одну сторону от точки перехода (в исходной фазе) и отличен от нуля – по другую сторону (в новой фазе).

Смысл инвариантной к G записи Φ как полиномиальной функции компонент параметра порядка ξ довольно прост. Когда в таком разложении пишется несколько инвариантов, то каждый из них показывает, как изменится по величине энергия

системы, если почему-либо станут отличными от нуля величины ξ_i . Возникающие изменения энергии различны в зависимости от того, какие именно компоненты ξ_i стали отличными от нуля, т.е. зависят от явного вида учитываемого инварианта. Коэффициенты при инвариантах являются как раз мерой соответствующего энергетического выигрыша.

Естественно, что записываемое выражение для Φ инвариантно именно к группе G исходной фазы, поскольку оно описывает собой потенциальные возможности исходной фазы для перехода ее в различные новые фазы (в этом смысле Φ называют неравновесным термодинамическим потенциалом исходной фазы). Величины ξ_i можно представлять как малые и флуктуационно возникшие, а дальнейшее их поведение (будут они развиваться в конечные величины или же флуктуация релаксирует и они снова обращаются в нули) зависит от величины и знаков феноменологических коэффициентов при инвариантах. В простейшем примере описания фазового перехода II рода по Ландау, а именно при однокомпонентном параметре порядка η выражение для Φ имеет вид $\Phi = r\eta^2 + u\eta^4$. В этом случае поведение системы, т.е. решение вопроса о том, будет или не будет она совершать фазовый переход в новую упорядоченную фазу, зависит лишь от знака коэффициента r : до перехода $r > 0$, а после него $r < 0$.

В более сложных случаях многокомпонентного параметра порядка дело обстоит не столь просто, но важно лишь одно: создавая инвариантные к G выражения для Φ через переменные ξ_i мы можем изучать потенциальные возможности исходной фазы для того или иного фазового перехода, а сама процедура минимизации Φ дает набор возможных новых фаз. При наличии на фазовой диаграмме системы многих фаз все они должны получаться как потенциально возможные из одного и того же инвариантного к G выражения для $\Phi(\xi_i)$. Видно, что понятие "исходная фаза" носит смысл более глубокий, чем просто предыдущая фаза.

Сама инвариантность $\Phi(\xi_i)$ к элементам g группы G может быть выражена просто:

$$g\Phi(\xi_i) = \Phi(\xi_i), \quad g \in G, \quad (79)$$

где в качестве исходного выражения для Φ можно взять общий вид полинома всех степеней (кроме первой - см. раздел 7):

$$\Phi(\xi) = \sum_{ij} A_{ij} \xi_i \xi_j + \sum_{ijk} B_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k + \dots \quad (80)$$

Система уравнений для коэффициентов, получаемая из уравнений (79) при переборе элементов \mathcal{G} , решает задачу построения инвариантного выражения для $\Phi(\xi)$. Ясно, что достаточно использовать при этом лишь генераторы группы G , а не все вообще ее элементы. Однако с повышением степени учитываемого инварианта такая прямая схема становится быстро весьма громоздкой и практически невыполнимой. Поэтому, не останавливаясь больше на этом "тривиальном" способе построения инвариантного выражения для $\Phi(\xi)$, мы сосредоточим внимание на более совершенных методах.

Значение целого рационального базиса инвариантов. При решении конкретных задач чаще всего в полиномиальных выражениях для $\Phi(\xi)$ учитываются лишь инварианты сравнительно низких степеней по ξ_i . Причин этого две: во-первых, трудность построения инвариантов высших степеней, во-вторых, - трудность минимизации $\Phi(\xi)$ с членами высоких порядков. С добавлением инвариантов более высокого порядка система нелинейных минимизационных уравнений $\partial\Phi/\partial\xi_i = 0$ становится практически неразрешимой. Таким образом, обрыв полиномиального ряда $\Phi(\xi)$ имеет чисто технические причины. Иногда для обоснования такого обрываются физические соображения, аналогии, практический опыт.

Задача получения точных выражений (во всех степенях) для $\Phi(\xi)$ сводится к построению так называемого целого рационального базиса инвариантов (ЦРБИ) из переменных ξ_i . Такая совокупность полиномиальных инвариантов, когда любой другой инвариант может быть выражен в виде полинома от членов данной совокупности, называется ЦРБИ. Минимальным ЦРБИ (МЦРБИ) называется такая совокупность полиномиальных инвариантов, что никакой из ее членов не может быть выражен в виде полинома от остальных членов данной совокупности.

Нашей целью является построение МЦРБИ. Это дает возможность записывать потенциал $\Phi(\xi)$ до любой желаемой степени без всякого труда.

Построение нормального ряда. Ограничимся сначала простым и в то же время самым важным случаем, когда для анализа конкретного фазового перехода требуется построить инвариантное к группе G исходной фазы полиномиальное выражение для Φ из переменных ψ_i , являющихся базисными функциями одного НП \mathcal{T} группы G . Описание процедуры систематического построения ЦРБИ сразу же будем сопровождать конкретным примером: $G = O_h^7$, $\mathcal{K} = 0$, НП = \mathcal{T}_7 . Матрицы $\mathcal{T}_7(\mathcal{K}=0)$ берем из справочника [1]. Это НП трехмерно, базисные функции его обозначим для простоты a_1, a_2, a_3 . При $\mathcal{K}=0$ матрицы НП для элементов $\{h/\tilde{\epsilon}_h\}$ и $\{h/\tilde{\epsilon}_h + \tilde{\epsilon}_n\}$ совпадают, так что достаточно рассматривать лишь нулевой блок группы, состоящий из 48 элементов. Данное представление не является точным, т.е. не все 48 матриц различны, а именно: одинаковы матрицы для элементов h_l и h_{24+l} . Единичная матрица соответствует не только единичному элементу, но и h_{25} (инверсии).

Ядром гомоморфизма H называется совокупность тех элементов пространственной группы G , которым в рассматривающем НП соответствуют единичные матрицы. Здесь к H относятся элементы $\{I/000\}$ и $\{I/\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$ нулевого блока и аналогичные элементы остальных блоков, т.е. $H = C_i^2$ с теми же трансляциями, что и для $G = O_h^7$. Ядро гомоморфизма H всегда является инвариантной подгруппой (нормальным делителем) группы G .

Построим далее соответствующую фактор-группу $F = G/H$. Ее будет в нашем примере группа из 24 элементов, изоморфная точечной группе O , состоящей из элементов h_1, \dots, h_{24} . Чаще всего при анализе фазовых переходов группа F содержит небольшое число элементов и изоморфна одной из кристаллографических точечных групп. Однако это не всегда так. В практике вычислений фактор-группа F получается как набор всех различных матриц рассматриваемого НП \mathcal{T} , т.е. матричная группа. Если этот набор изоморfen какой-нибудь точечной группе, как в рассматриваемом здесь примере, то далее можно перейти на обозначения ее элементов в виде h_l . Если же она не изоморфна никакой кристаллографической группе, то приходится для ее элементов употреблять абстрактные обозначения и квадрат Кэли.

Следующий шаг состоит в разложении фактор-группы F в

так называемый нормальный ряд. Нормальным рядом любой группы G_1 называется последовательная цепочка ее подгрупп:

$$G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset \dots \supset G_n = 1, \quad (81)$$

для которой каждая последующая подгруппа G_{i+1} является нормальным делителем предыдущей подгруппы G_i (по теореме Бернсайда любая конечная группа является разрешимой, т.е. может быть разложена в такой нормальный ряд так, что индекс любой из входящих в него подгрупп по отношению к предыдущей подгруппе равен либо 2, либо 3). Разложение F в нашем примере имеет вид ($n=5$):

$$0 \supset T \supset D_2 \supset C_2 \supset C_1 = 1. \quad (82)$$

Напишем еще соответствующие разложения каждой предыдущей подгруппы G_i по ее инвариантной подгруппе G_{i+1} в смежные классы:

$$\begin{aligned} 0 &= T + h_1 T; \quad T = D_2 + h_5 D_2 + h_9 D_2; \\ D_2 &= C_2 + h_3 C_2; \quad C_2 = C_1 + h_2 C_1. \end{aligned} \quad (83)$$

Все 24 различные матрицы матричной группы $F=0$ не потребуются; приведем лишь матрицы представления τ_x , соответствующие элементам h_1 и h_2 последней нетривиальной подгруппы нормального ряда и элементам-представителям разложений (83):

$$h_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad h_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad h_3 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad h_5 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad h_9 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad h_{11} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (84)$$

Дальнейшая процедура построения ЦРБИ состоит в последовательном получении ЦРБИ для групп G_n, \dots, G_2, G_1 в (81), т.е. в получении ЦРБИ из переменных a_1, a_2, a_3 для подгрупп C_1, C_2, D_2, T и 0 в нашем примере.

Основание теоремы и процедура построения ЦРБИ. Базисные инварианты (т.е. входящие в ЦРБИ) к последовательным группам G_n, \dots, G_1 нормального ряда будем обозначать через $I_{m,n}$, где номером m нумеруются инварианты $I_{1,n}, I_{2,n}, \dots$, входящие в ЦРБИ для группы G_n .

Очевидно, что для группы $G_5=1$ ЦРБИ состоит из самих переменных a_1, a_2, a_3 :

$$I_{1,5} = a_1, \quad I_{2,5} = a_2, \quad I_{3,5} = a_3. \quad (85)$$

Построим ЦРБИ для очередной группы нормального ряда $G_4=C_2=$

$= C_1 + h_2 C_1$. Для этого действуем матрицей (84) представляя h_2 на уже построенные инварианты, т.е. на a_1, a_2, a_3 :

$$h_2(a_1, a_2, a_3) = (a_1, -a_2, -a_3).$$

Отсюда следует, что $h_2 I_{1,5} = I_{1,5}$ (т.е. $I_{1,5}$ остается инвариантом к очередной группе G_4), $h_2 I_{2,5} = -I_{2,5}$, $h_2 I_{3,5} = -I_{3,5}$. Введем формальные новые переменные: $u_1 = I_{2,5}$, $u_2 = -I_{2,5}$, $v_1 = I_{3,5}$, $v_2 = -I_{3,5}$ и воспользуемся двумя следующими теоремами:

Теорема 1. ЦРБИ для полиномов от переменных $I_1, I_2, I_3, \dots, I_m$; $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ относительно группы преобразований, для которой $I_1, I_2, I_3, \dots, I_m$ являются инвариантами, состоит из $I_1, I_2, I_3, \dots, I_m$ и ЦРБИ для полиномов от переменных $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ относительно той же группы преобразований.

Теорема 2. ЦРБИ для полиномов от переменных $u_1, v_1, w_1, \dots, z_1$; $u_2, v_2, w_2, \dots, z_2$, инвариантных относительно перестановок индексов 1 и 2, состоит из элементов:

$$\begin{aligned} u_1 + u_2, \quad v_1 + v_2, \quad w_1 + w_2, \dots, \quad z_1 + z_2; \\ u_1 u_2, \quad u_1 v_2 + u_2 v_1, \quad u_1 w_2 + u_2 w_1, \dots, \quad u_1 z_2 + u_2 z_1; \\ v_1 v_2, \quad v_1 w_2 + v_2 w_1, \dots, \quad v_1 z_2 + v_2 z_1; \\ \dots \dots \dots \\ z_1 z_2. \end{aligned}$$

Из теорем 1 и 2 следует, что ЦРБИ для группы $G_4=C_2$ имеет вид:

$$I_{1,4} = a_1, \quad I_{2,4} = a_2^2, \quad I_{3,4} = a_3^2, \quad I_{4,4} = a_2 a_3. \quad (86)$$

Следующий шаг состоит в построении ЦРБИ для очередной группы $G_3=D_2=C_2 + h_3 C_2$. Действуем снова представителем h_3 на уже построенные инварианты:

$$h_3 I_{1,4} = -I_{1,4}; \quad h_3 I_{2,4} = I_{2,4}; \quad h_3 I_{3,4} = I_{3,4}; \quad h_3 I_{4,4} = -I_{4,4}$$

и снова вводим формальные переменные:

$$u_1 = I_{1,4}, \quad u_2 = -I_{1,4}, \quad v_1 = I_{4,4}, \quad v_2 = -I_{4,4}$$

С помощью теорем 1 и 2 получаем ЦРБИ для группы $G_3=D_2$:

$$I_{1,3} = a_1^2; \quad I_{2,3} = a_2^2; \quad I_{3,3} = a_3^2; \quad I_{4,3} = a_1 a_2 a_3. \quad (87)$$

На следующем этапе надо построить ЦРБИ для группы $G_2=T=D_2+h_3 D_2+h_9 D_2$. Так как $h_5(a_1, a_2, a_3) = (a_2, a_3, a_1)$ и $h_9(a_1, a_2, a_3) = (a_3, a_1, a_2)$, то из (87) следует:

$$h_5 I_{4,3} = I_{2,3}, \quad h_5 I_{2,3} = I_{3,3}, \quad h_5 I_{3,3} = I_{1,3}, \quad h_5 I_{4,3} = I_{4,3}$$

Логарифмические, гиперболические переменные:

Сейчас удобно ввести формальные циклические переменные:

$$U_1 = I_{1,3}, \quad U_2 = I_{2,3}, \quad U_3 = I_{3,3}$$

и привлечь еще одну теорему:

Теорема 3. ЦРБИ для полиномов от системы переменных $u_1, v_1, w_1, \dots, z_1; u_2, v_2, w_2, \dots, z_2; u_3, v_3, w_3, \dots, z_3$, инвариантных относительно циклической перестановки индексов I, 2 и 3, состоит из элементов:

$$u_1 + u_2 + u_3, \quad u_1 u_2 u_3, \quad u_1 u_2 + u_2 u_3 + u_3 u_1, \\ u_1 u_2 (u_1 - u_2) + u_2 u_3 (u_2 - u_3) + u_3 u_1 (u_3 - u_1)$$

и выражений, получающихся отсюда подстановкой V_i, w_i, \dots, z_i вместо U_i :

$$\begin{aligned} & u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3, \quad u_1 u_2 v_3 + u_2 u_3 v_1 + u_3 u_1 v_2 \\ & u_1 v_2 v_3 + u_2 v_3 v_1 + u_3 v_1 v_2, \quad u_1(v_2 - v_3) + u_2(v_3 - v_1) + u_3(v_1 - v_2) \\ & u_1 u_2 (v_1 - v_2) + u_2 u_3 (v_2 - v_3) + u_3 u_1 (v_3 - v_1) \\ & v_1 v_2 (u_1 - u_2) + v_2 v_3 (u_2 - u_3) + v_3 v_1 (u_3 - u_1); \end{aligned}$$

и выражений, получающихся отсюда подстановкой вместо u_i, v_i всевозможных комбинаций двух различных символов, выбранных из $(u_i, v_i, w_i, \dots, z_i)$.

$$u_1 v_2 w_1 + u_2 v_2 w_2 + u_3 v_3 w_3 \\ v_1 v_2 (w_2 - w_3) + u_2 v_2 (w_3 - w_1) + u_3 v_3 (w_1 - w_2);$$

и выражений, получающихся отсюда подстановкой вместо u_i , v_i , w_i всевозможных комбинаций трех различных символов, выбранных из $(u_i, v_i, w_i, \dots, \bar{z}_i)$.

$$I_{1,1} = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2, \quad I_{2,2} = a_1 a_2 a_3, \quad I_{3,2} = a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2 \quad (88)$$

$$T_{1,2} = a_1^2 a_2^2 (a_4^2 - a_2^2) + a_2^2 a_3^2 (a_2^2 - a_3^2) + a_3^2 a_1^2 (a_3^2 - a_1^2).$$

Наконец, переходим на последнем этапе к построению ЦРБИ для группы $G_4 = O = T + h_{13}T$. Поскольку $h_{13}(a_1, a_2, a_3) = (a_2, a_1, a_3)$,

$$h_{13}I_{4,2} = I_{4,2}, \quad h_{13}I_{2,2} = I_{2,2}, \quad h_{13}I_{3,2} = I_{3,2}, \quad h_{13}I_{4,2} = -I_{4,2}.$$

Приъвлекая теоремы I и 2, получим для ЦРБИ группы $G_1 = 0$:

$$I_{1,1} = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2, \quad I_{2,1} = a_1 a_2 a_3, \quad I_{3,1} = a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2. \quad (89)$$

$$I_{4,1} = \left[a_1^2 a_2^2 (a_1^2 - a_2^2) + a_2^2 a_3^2 (a_2^2 - a_3^2) + a_3^2 a_1^2 (a_3^2 - a_1^2) \right] / 56.$$

५६

В итоге нас интересует, естественно, МЦРБИ, а потому в полученном списке (89) надо проверить инварианты на приводимость. В этой процедуре большую роль играет наглядность и очевидность, а во всех прочих случаях следует просто проверить наличие или отсутствие полиномиальных связей между получившимися инвариантами из ЦРБИ. Продемонстрируем этот этап на нашем примере. Предположим, что инвариант $I_{4,1}$ не является самостоятельным, т.е. что он полиномиально выражается через остальные три. Учитывая степени всех четырех инвариантов по переменным a_i , напишем эту связь в общем виде с пока неопределенными коэффициентами:

$$I_{4,1} = AI_{4,1}^6 + BI_{4,1}^4 I_{4,1} + CI_{4,1}^3 I_{2,1}^2 + DI_{4,1}^2 I_{3,1}^2 + EI_{2,1}^4 + FI_{3,1}^3 + GI_{4,1} I_{2,1}^2 I_{3,1}.$$

Используя явный вид инвариантов и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях переменных, получим: $A=0$, $B=0$, $C=-4$, $D=1$, $E=-15$, $F=2$, $G=2$, так что

$$I_{4,1} = I_{1,1}^2 I_{3,1}^2 - 4 I_{1,1}^3 I_{2,1}^2 + 2 I_{1,1} I_{2,1}^2 I_{3,1} + 2 I_{3,1}^3 - 15 I_{2,1}^4.$$

Поэтому $I_{4,1}$ в МЦРБИ не входит. Для оставшихся инвариантов очевидно отсутствие полиномиальных связей. Будем обозначать инварианты МЦРБИ через J_i . Окончательно МЦРБИ таков:

$$J_1 = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2, \quad J_2 = a_1 a_2 a_3, \quad J_3 = a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2. \quad (90)$$

В качестве второго примера рассмотрим построение МЦРБИ для фазового перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное тоже с $K=0$ с группой O_h^7 и с НП тоже T_7 . Проследим отличие в результатах для структурной и магнитной задач. С самого начала отличие в том, что группой G надо считать здесь уже не O_h^7 , а парамагнитную группу $O_h^7 \times f'$, а вместо T_7 надо рассматривать нечетное НП T_7^- этой группы.

В трехмерном НП τ_7 , было 24 различных матрицы для O_h . Сейчас в трехмерном НП τ_7 к ним присоединена еще матрица элемента обращения спина $1'$, которая равна со знаком - единичной. Следовательно, появляется еще 24 матрицы, отличающихся от тех знаком. Адро гомоморфизма то же самое, но фактор-группа F содержит уже 48 элементов и изоморфна O_h . Нормальный ряд будет удлинен на одно звено:

$$F \supset G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset G_4 \supset G_5 = 1$$

$$G_4 \supset O \supset T \supset x_2 \supset c_2 \supset c_1 = 1$$

и добавочное разложение F по G_1 в смежные классы имеет вид: $F = O_k = O + h_{25}O$. Отсюда видно, что при построении ЦРБИ можно воспользоваться предыдущими результатами, т.е. для построения ЦРБИ к группе O_k можно взять в качестве известного построенный выше ЦРБИ (90) к группе O . Поскольку $h_{25}(a_1, a_2, a_3) = (-a_1, -a_2, -a_3)$, то

$$h_{25}I_{1,1} = I_{1,1}, \quad h_{25}I_{2,1} = -I_{2,1}, \quad h_{25}I_{3,1} = I_{3,1}.$$

Вводя формальные переменные $u_1 = I_{2,1}$ и $u_2 = -I_{2,1}$ и используя теоремы 1 и 2, получим ЦРБИ для группы $O_k^2 \times 1'$:

$$J_1 = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2, \quad J_2 = a_1^2 a_2^2 a_3^2, \quad J_3 = a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2, \quad (91)$$

который одновременно является и МЦРБИ.

Если проследить конкретный вид матриц двух трехмерных НП τ_7 и τ_8 группы $O_k^2 \times 1'$ с $\tilde{K} = 0$, то видно, что наборы этих матриц для них совпадают. Значит, совпадают и ЦРБИ в переменных a_1, a_2, a_3 . Но поскольку базисные функции для этих двух разных НП, естественно, разные, то и выражения для инвариантов, записанные через атомные спины, различны.

Процедура построения ЦРБИ для НП с $\tilde{K} \neq 0$ ничем не отличается от описанной. В этих случаях в матричную группу будут входить не только матрицы элементов нулевого блока пространственной группы, но и других блоков.

Видно, что вид ЦРБИ целиком определяется внутренней структурой фактор-группы F , а она может оказаться одинаковой для двух примеров с совсем разными пространственными группами G и звездами $\{R\}$. Более того, становится не существенным, какую задачу мы решаем, структурную или магнитную. Оказывается, абстрактно-различных групп F существует конечное число (106) для всех НП всех 230 пространственных групп.

Инвариантные выражения для энергии. В чистом виде решавшаяся выше задача построения ЦРБИ из мод одного НП встречается при построении инвариантного выражения для энергии Φ , описывающего такой конкретный фазовый переход между парой фаз, который действительно происходит по одному релевантному НП. Само выражение для Φ является при этом полиномом от входящих в МЦРБИ инвариантов J_i . Для МЦРБИ (90) имеем:

$$\Phi = \Phi(J_1, J_2, J_3) = AJ_1 + BJ_2 + CJ_3 + 2J_1^2 + EJ_1 J_2 + FJ_1^3 + GJ_2^2 + HJ_1 J_3 + \dots, \quad (92)$$

где слагаемые выстроены в порядке возрастания степени переменных J_i .

Заметим, что понятие ЦРБИ не однозначно. Вместо набора инвариантов (90) к ЦРБИ можно было отнести другие три инварианта: $\tilde{J}_1 = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2$, $\tilde{J}_2 = a_1 a_2 a_3$, $\tilde{J}_3 = a_1^4 + a_2^4 + a_3^4$.

Независимый инвариант \tilde{J}_3 получается комбинированием инвариантов из (90): $\tilde{J}_3 = J_1^2 - 2J_3$. Разный выбор ЦРБИ не сказываеться на Φ .

В случае фазового перехода не по одному НП, т.е. перехода по сумме НП, т.е. по приводимому представлению, процедура вычисления ЦРБИ и вывода выражения для Φ та же самая, поскольку неприводимость представления в изложенной схеме нигде, собственно, не использовалась.

Если задача состоит не в анализе одного данного фазового перехода между фиксированной парой фаз, а в построении всей фазовой диаграммы с перечислением и описанием всех возможных фаз, сочленений их друг с другом и переходов между ними, то в рассмотрении участвует набор разных НП группы (точнее, те, которые входят в механическое, магнитное или иное представление на данном кристалле). Но и в этом случае процедура построения ЦРБИ и Φ идет по той же схеме, только роль НП играет теперь приводимое представление $\tau = \sum \tau_y$ с суммарной размерностью.

Ясно, что для получения выражения для Φ в физических переменных (атомные спины, смещения и т.д.) необходимо отдельно строить явные выражения для базисных функций представлений по методам, описанным выше в разделе 4.

ЦРБИ содержит всегда конечный, сравнительно небольшой набор инвариантов разных степеней по переменным, среди которых есть инвариант наиболее высокой степени. Такого ЦРБИ достаточно для написания выражения для Φ до любой, сколь угодно высокой степени, хотя обычно учет очень высоких степеней почти всегда не актуален – см. ниже. При написании же Φ , скажем, до степени не выше 4, можно вместо описанной схемы рекомендовать часто "трибильный" способ (79).

7. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Однокомпонентный параметр порядка. Модель η^4 . Начнем рассмотрение с самого простого случая однокомпонентного параметра порядка η . Простейшее выражение теории Ландау для фазовых переходов II рода имеет вид:

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4. \quad (93)$$

Линейный член здесь отсутствует, так как условие минимума энергии для реализации новой фазы требует, чтобы $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 0$, и это равенство должно выполняться, в частности, и в самой точке перехода, где $\eta = 0$.

Коэффициенты r и u называют часто феноменологическими (да и всю эту термодинамическую теорию фазовых переходов), поскольку о их микроскопической природе мы ничего не можем сказать, а величинами и знаками этих коэффициентов мы располагаемся, исходя из наблюдаемых в опытах явлений (результатов). Они являются некоторыми функциями температуры T и внешних условий (давления, поля и т.д.).

Полезно нарисовать графики $\Phi(\eta)$ для 4-х формально возможных сочетаний знаков r и u - см. рис.9. (Достаточно было бы рисовать только область $\eta > 0$, ибо $\Phi(\eta)$ - четная функция). Случай 2 физически неинтересен, так как он не содержит $r > 0, u > 0$ $r < 0, u > 0$ $r > 0, u < 0$ $r < 0, u < 0$

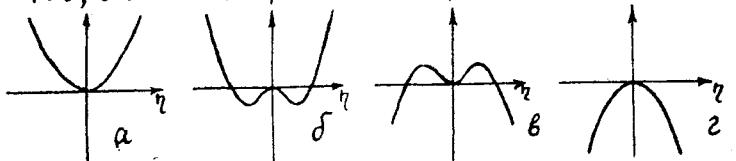


Рис.9

держит никаких устойчивых состояний (фаз), а значит, не описывает никаких фазовых переходов. Случай *в* содержит лишь метастабильную фазу. Заметим сразу же, что всегда будет присутствовать метастабильное состояние, если коэффициент при высшем учитываемом инварианте отрицателен. В дальнейшем поэтому мы всегда будем считать, что такой положителен.

Физическую ситуацию, связанную с фазовым переходом, спо-

собны отображать лишь два оставшиеся случая: *а* и *б*. В случае *а* минимуму энергии соответствует $\eta = 0$ (исходная фаза), в случае *б* энергия минимальна при $\eta \neq 0$ (новая фаза). Отсюда следует, что при переходе (т.е. при переходе от графика 9а к графику 9б) меняет знак коэффициент r . Так как переход спонтанный, то r должен быть функцией T . Какова функция $r(T)$ вообще, мы не знаем, но вблизи перехода, т.е. вблизи T_c , ее можно разложить в ряд Тейлора и, чтобы обеспечить смену знака r в точке T_c , разложение должно начинаться именно с линейного члена, а последующие члены не станем рассматривать вблизи перехода как мажие. Итак:

$$r = r^0(T - T_c). \quad (94)$$

Положительный коэффициент u может тоже как-то зависеть от T , но, поскольку это никак не меняет ситуации качественно, для простоты будем считать u константой ($u > 0$).

Изложенная феноменологическая модель перехода может быть описана на вариационном языке в виде следующих этапов:

1) Наметим условие экстремума $\Phi(\eta)$:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 0; \quad \eta(r + 2u\eta^2) = 0. \quad (95)$$

2) Находим решения этих уравнений (каждому решению соответствует своя фаза кристалла):

фаза 0: $\eta = 0$	- исходная фаза;
фаза I: $\eta^2 = -\frac{r}{2u}$	- новая фаза ($u > 0$).

Условие вещественности η требует, чтобы в новой фазе было $r < 0$.

3) Каждый экстремум Φ может быть минимумом, и надо лишь найти область коэффициентов (r, u) , когда это так.

Требование минимума

$$\left. \frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2} \right|_{\text{экстр.}} > 0; \quad r + 6u\eta^2 > 0. \quad (96)$$

дает для исходной фазы ($\eta = 0$) $r > 0$;

для новой фазы ($\eta^2 = -\frac{r}{2u}$) $r < 0$.

Здесь требование минимума совпало с условием вещественности (возможно, что это случайно).

$$\text{В новой фазе } \eta^2 = -\frac{r}{2u} = -\frac{r^0(T-T_c)}{2u}; \quad \eta = \sqrt{\frac{r^0T_c}{2u} - \frac{r^0}{2u}T}. \quad (97)$$

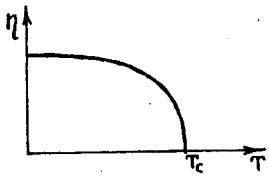


Рис. 10

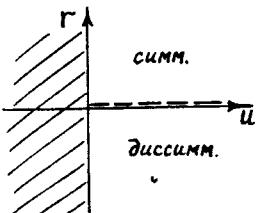


Рис. II

График $\eta(\tau)$ на рис.10 является типичным для фазового перехода II рода. Полезно также нарисовать еще области существования фаз, исходной и новой, в пространстве коэффициентов r и u , т.е. фазовую диаграмму, см. рис. II. Здесь и далее штриховой линией показывается линия фазового перехода II рода, а линии переходов I рода будут изображаться сплошными. Отметим еще, что в рассмотренной модели новая фаза единственна. В дальнейшем, при рассмотрении более сложных моделей их будет больше.

Модель η^6 .

$$\Phi = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6. \quad (98)$$

Здесь $v > 0$, u - любого знака. Посмотрим, что нового приносит учет следующего инварианта в $\Phi(\eta)$.

Условие экстремума:

$$\eta(r+2u\eta^2+3v\eta^4)=0. \quad (99)$$

Снова два решения: фаза 0: $\eta=0$ (исходная);
фаза I: $\eta \neq 0$ (новая).

В новой фазе:

$$\eta_1^2 = \frac{-u + \sqrt{u^2 - 3rv}}{3v}, \quad \eta_2^2 = \frac{-u - \sqrt{u^2 - 3rv}}{3v}. \quad (100)$$

Условие устойчивости (требование минимума энергии), записанное с учетом уравнения (99), имеет вид:

$$r + u\eta^2 < 0. \quad (101)$$

Условия действительности решений (100) записываются в виде общего для обоих решений η_1^2 и η_2^2 условия

$$u^2 - 3rv > 0 \quad (102)$$

и двух разных условий для решений η_1^2 и η_2^2 :

$$\begin{aligned} \text{решение } \eta_1^2: \quad & u > 0, r < 0 \text{ или } u < 0, r > 0; \\ \text{решение } \eta_2^2: \quad & u < 0. \end{aligned} \quad (103)$$

Совместное использование условий устойчивости (101) и вещественности (102) и (103) приводят к неравенствам

$$u > 0, r < 0, \quad (104)$$

определяющим область существования решения η_1^2 , и к неравенствам, определяющим область решения η_2^2 :

$$u < 0, r < \frac{u^2}{3v}. \quad (105)$$

Области устойчивости действительных решений η_1^2 и η_2^2 изображены на рис.12. Область устойчивости исходной фазы $\eta=0$ определяется неравенством $r > 0$. Двойная штриховка на рис.12б соответствует области перекрытия районов устойчивости исходной и новой фаз.

В предыдущей модели не было такого явления, как перекрытие областей устойчивости фаз: границы устойчивости фаз совпадали. Граница устойчивости и была линией фазового перехода, причем именно II рода. Здесь же, в модели η^6 , имеет место ситуация, напоминающая перегрев жидкости и переохлаждение пара, а фазовый переход будет переходом I рода. Линия фазового перехода должна при этом находиться где-то внутри области двойной штриховки. Она отыскивается из условия равенства энергий исходной и новой фаз. Для этого надо вычислить энергию фаз, подставив выражения для η в них в исходное выражение для энергии (98):

$$\Phi_0 = 0, \quad \Phi_1 = r\eta^2 + u\eta^4 + v\eta^6. \quad (106)$$

Уравнение линии перехода получается в виде:

$$\eta^2(2r + u\eta^2) = 0. \quad (107)$$

Одно решение этого уравнения $\eta^2 = 0$ определяет собой линию

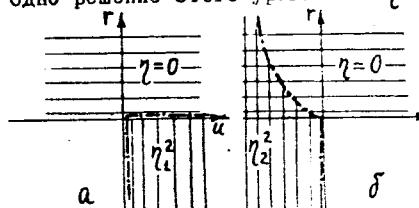


Рис.12

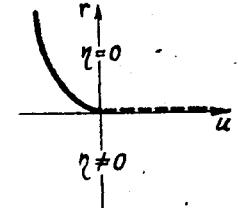


Рис.13

фазовых переходов II рода $r=0$. Этот результат относится

лишь к правой полуплоскости рис. I2, где между исходной и новой фазой и не было перекрытия. Второе же решение уравнения (107) определяет линию фазового перехода в фазу, описываемую выражением η_2^2 . Этую линию мы получим, подставляя в (107) выражение (100) для η_2^2 :

$$r = \frac{u^2}{4v} \quad (108)$$

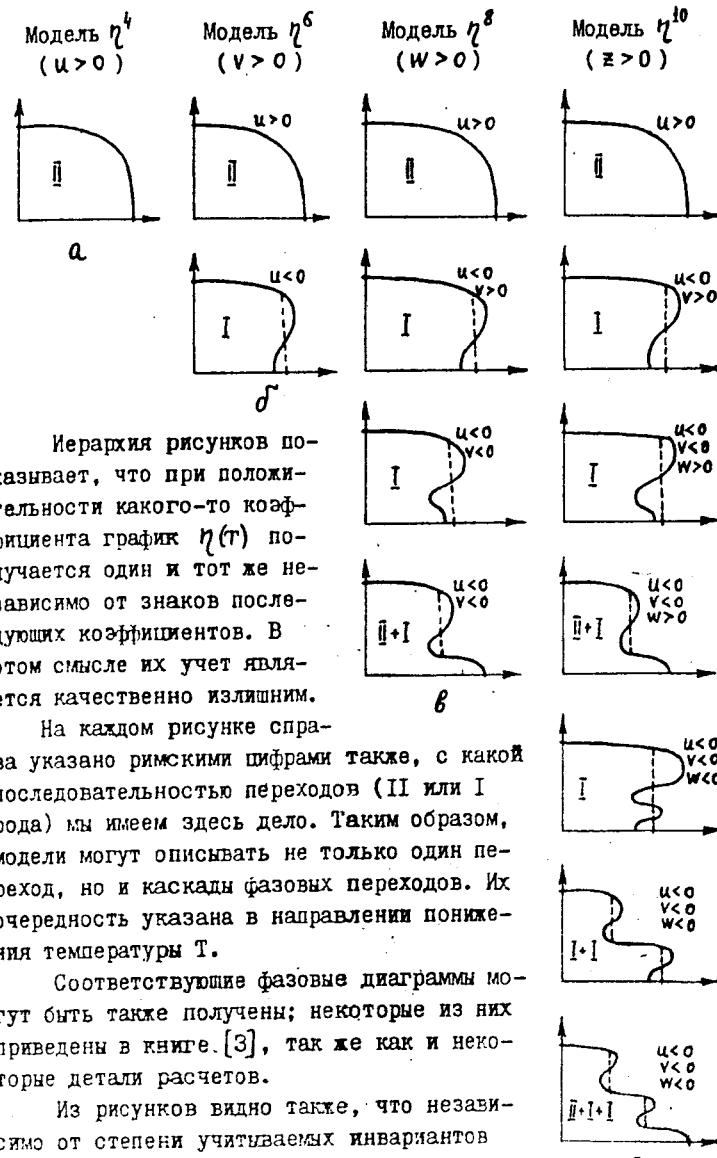
- см. рис. I3. Скачок параметра порядка на линии фазового перехода I рода равен при этом $\Delta\eta = -\frac{2r}{u} = -\frac{2r}{4v}$. В окончательном виде фазовая диаграмма для потенциала (98) дана на рис. I3.

Таким образом, переход от модели η^4 к модели η^6 расширяет область существования диссимметричных фаз на плоскости (r, u) . При отрицательных u появляется новая фаза, переход в которую из симметричной фазы является переходом I рода. При положительных u ничего не изменилось, остался фазовый переход II рода с той же линией перехода, как это и должно было быть, так как при $u > 0$ положительная определенность $\Phi(\eta)$ при больших значениях η уже обеспечена членом $u\eta^4$ и незачем добавлять еще одну степень $v\eta^6$ с положительным v .

Наконец, полезно нарисовать еще зависимость $\eta(r)$, определяемую формулой (100) и равенством (94). Она дана на рис. I4б, и здесь ясно видно и перекрытие областей устойчивости исходной и новой фаз, и смысл двух корней η_1 и η_2 при одной-единственной новой фазе, и срыв перехода с непрерывного (т.е. II рода) на разрывный (I рода). Все это происходит лишь при $u < 0$, в то время как при $u > 0$ ситуация остается та же, что и в модели η^4 - рис. I4а.

Модели η^8 , η^{10} и т.д. Из приведенного выше расчета видно, как усложняются расчеты при добавлении очередного инварианта более высокой степени. Учет степеней η^8 и η^{10} еще более сложен, однако выполним, и мы приведем здесь лишь графики $\eta(r)$ для этих случаев - см. рис. I4в и I4г.

На рис. I4 собраны вместе графики $\eta(r)$ всех этих моделей. Над рисунками указана модель и написано условие положительности коэффициента при наивысшем инварианте (условие положительной определенности формы $\Phi(\eta)$). Рядом с каждым рисунком указано условие его осуществления в виде неравенств для коэффициентов u, v, w, z .



в количественном скачке значения параметра порядка η , уже имевшегося перед этим переходом, происходит как бы в пределах одной и той же новой фазы и называется изоструктурным фазовым переходом. Он, естественно, I рода, симметрия при нем не изменяется, но скачки термодинамических величин есть и могут быть измерены в опыте.

Место срыва системы на фазовый переход I рода всякий раз вычисляется из равенства энергий предыдущего и последующего состояний. Набор различных графиков $\eta(\tau)$ при одной и той же системе неравенств между коэффициентами соответствует различным количественным соотношениям между ними при фиксированных их знаках.

Двухкомпонентный параметр порядка. Модель η^4 . Особенности фазовых переходов, обусловленные двухкомпонентным параметром порядка $\eta = (\eta_1, \eta_2)$, можно изучить на примере системы с потенциалом вида:

$$\Phi = r(\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1(\eta_1^4 + \eta_2^4) + u_2\eta_1^2\eta_2^2. \quad (109)$$

Это наиболее простой и в то же время достаточно общий потенциал, который может возникнуть при описании фазового перехода, идущего по двумерному НП многих пространственных групп G .

Заметим, что здесь два инварианта высшего (4-го) порядка. Инвариант второго порядка всегда один (если мы рассматриваем фазовый переход по одному НП), так как квадратичная форма из переменных ξ_i всегда может быть приведена надлежащим выбором переменных к сумме квадратов компонент параметра порядка. Один коэффициент r перед квадратичным инвариантом, будучи функцией T , при смене своего знака и дает этот единственный переход. При построении инвариантов методом ЦРБИ видно, что в более высоких степенях обычно существует два или даже более инвариантов одного и того же порядка, как, например, в данном примере. В качестве инварианта 4-го порядка мы могли бы здесь выбрать тривиально возможный инвариант $(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2$, который просто является квадратом инварианта 2-го порядка. А в качестве второго инварианта 4-го порядка можно при этом взять, скажем, $\eta_1^4 + \eta_2^4$. В (109), однако, выбраны в качестве "независимых" просто

другая пара инвариантов. От такого другого выбора не зависит ни один получаемый результат.

В отличие от однокомпонентного параметра порядка, в данном случае может возникать не одна, а несколько диссимметричных фаз, различающихся по симметрии G_d . Эти фазы отвечают различным решениям нелинейных уравнений $\partial\Phi/\partial\eta_i = 0$. В данном случае условие экстремума имеет вид системы двух уравнений:

$$\Phi'_{\eta_1} = 2\eta_1(r + 2u_1\eta_1^2 + u_2\eta_2^2) = 0; \quad \Phi'_{\eta_2} = 2\eta_2(r + 2u_1\eta_2^2 + u_2\eta_1^2) = 0. \quad (110)$$

Как было сказано на с. 13, возможным диссимметричным фазам соответствуют различные типы коэффициентов смешивания мод релевантного НП. Поскольку коэффициенты смешивания являются параметрами порядка, то симметрия фаз определяется типом решения (η_1, η_2) уравнений минимизации. В нашем примере, кроме исходной фазы, где $\eta_1 = 0, \eta_2 = 0$, возможны три диссимметричные фазы, которые сразу можно задать как качественно (а значит и по симметрии) различные типы решений:

$$1) (\eta, 0); \quad 2) (\eta, \eta); \quad 3) (\eta_1, \eta_2). \quad (III)$$

Символ (η_1, η_2) означает, что $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$. Исходную фазу, как и раньше, будем обозначать 0.

Здесь следует сказать, что априорное (т.е. до решения уравнений минимизации, которые могут оказаться сложными) перечисление всех различных по симметрии типов решений – это самостоятельная симметрийная задача, которая решается на основе систематического и полного перечисления всех подгрупп группы G , которые могут стать группами симметрии G_d диссимметричной фазы. К настоящему времени составлены полные таблицы подгрупп всех пространственных (и точечных) групп. Здесь мы не будем рассматривать эти чисто групповые задачи.

Выигрыш в расчетах состоит в том, что мы не решаем систем нелинейных уравнений $\partial\Phi/\partial\eta_i = 0$ в их общем виде. Повторная подстановка же типов решений сильно их упрощает (кроме решения самого общего типа). Уравнения $\partial\Phi/\partial\eta_i = 0$ после подстановки в них типа решения относятся уже к одной вполне определенной диссимметричной фазе и носят название уравнений состояния этой фазы.

Легко видеть, что система уравнений (II0) не имеет решения типа (η_1, η_2) , в чем легко убедиться, составляя разность уравнений (II0). Можно далее доказать, что такая фаза (общего типа или, что то же самое, наимизшей собственной симметрии G_2) появится как решение при учете инвариантов более высоких степеней. В рассматриваемой же модели η^4 для рассмотрения остаются лишь две фазы I и 2.

Фаза I. Уравнение состояния здесь одно:

$$r + 2u_1\eta^2 = 0, \quad (\text{II2})$$

откуда находим $\eta^2 = -\frac{r}{2u_1}$, так что параметр порядка веществен при выполнении одного из условий:

$$r > 0, u_1 < 0 \quad \text{или} \quad r < 0, u_1 > 0. \quad (\text{II3})$$

Найдем область устойчивости фазы I, для чего вычислим вторые производные потенциала, составим из них определитель и потребуем положительности этого определителя и его главных миноров:

$$\Phi''_{\eta\eta} = 2(r + 6u_1\eta_1^2 + u_2\eta_2^2), \quad \Phi''_{\eta_1\eta_2} = \Phi''_{\eta_2\eta_1} = 4u_2\eta_1\eta_2, \quad (\text{II4})$$

$$\Phi''_{\eta_2\eta_2} = 2(r + 6u_1\eta_2^2 + u_2\eta_1^2).$$

Подставив решение $(\eta, 0)$, напишем условие устойчивости фазы I в виде:

$$2(r + 6u_1\eta^2) > 0, \quad \begin{vmatrix} 2(r + 6u_1\eta^2) & 0 \\ 0 & 2(r + u_2\eta^2) \end{vmatrix} > 0, \quad (\text{II5})$$

из которого следуют два неравенства:

$$r + 6u_1\eta^2 > 0, \quad r + u_2\eta^2 > 0.$$

Если подставить сюда выражение для η^2 , определив его из уравнения состояния (II2), то получим:

$$r < 0, \quad r \frac{2u_1 - u_2}{2u_1} > 0. \quad (\text{II6})$$

Совокупность условий устойчивости (II6) и вещественности (II3) дает окончательный ответ: фаза I имеет область реализации:

$$r < 0, u_1 > 0, \quad 2u_1 - u_2 < 0 \quad (\text{II7})$$

- см. рис.15. Совершенно аналогично получаем область реализации фазы 2:

$$r < 0, u_1 > 0, \quad -2u_1 < u_2 < 2u_1. \quad (\text{II8})$$

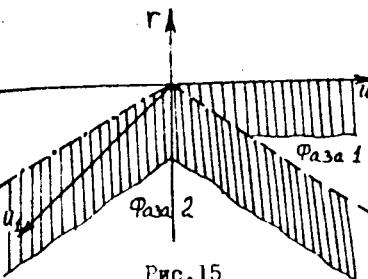


Рис.15

Дальнейший анализ показывает, что модель η^4 не описывает фазовый переход между диссимметричными фазами I и 2, т.е. не дает уравнения истинной границы между ними.

Здесь следует сделать замечание общего характера. Фазовый переход между двумя диссимметричными фазами - это уже переход иного типа: параметр порядка отличен от нуля по обе стороны точки перехода, группы симметрии G_1 и G_2 , будучи подгруппами группы G исходной фазы, не находятся в подгрупповом соотношении друг с другом. В общем случае такой переход является сильным переходом I рода. Его примерами могут быть реконструктивные структурные переходы, переориентационные магнитные и др.

Однако выражение для неравновесного термодинамического потенциала Φ исходной фазы содержит, оказывается, в себе возможность для описания как всех переходов из исходной фазы в любую диссимметричную, так и переходы между диссимметричными фазами. Для этого необходимо лишь учесть в Φ инварианты достаточного порядка.

Учет инвариантов более высокого порядка, как в случае однокомпонентного, так и в случае многокомпонентного параметра порядка приводит к сходным эффектам: появляются линии переходов I рода между исходной и низкосимметричной фазами, появляется возможность описания переходов между диссимметричными фазами, появляются изоструктурные переходы и т.д., но зато сложнее становится и сам теоретический анализ.

Специфика многокомпонентности проявляется в том, что число низкосимметричных фаз возрастает. Правда, в сильно обрезанных моделях типа η^4 или η^6 не удается описать их все, найденные решения соответствуют лишь самым высокосимметричным из диссимметричных фаз. Но продолжение разложения Φ до более высоких инвариантов увеличивает число диссимметричных фаз, доводя его рано или поздно до максимально возможного числа, лимитируемого из подгрупповых соображений.

Надо признать, однако, что возрастание числа инвариантов автоматически увеличивает и число феноменологических параметров теории (коэффициентов при инвариантах), что снижает ценность самой теории. Именно поэтому феноменологическую теорию часто называют теорией фазовых переходов II рода. Действительно, в теории Ландау с потенциалом $\Phi = g\eta^2 + u\eta^4$ имеется лишь два параметра, но она описывает переход II рода, и через эти два параметра выражаются экспериментально измеряемые величины (параметр порядка, теплоемкость, восприимчивость). Такая теория сохраняет свою "предсказательную силу". Продолжая разложение до инвариантов более высокого порядка, мы получаем возможность описания и переходов I рода (близких ко II, но число параметров не должно быть слишком велико, иначе предсказательная ценность теории исчезает и мы имеем лишь аппроксимацию экспериментальных кривых).

Таким образом, исследование потенциалов с высокими степенями инвариантов имеет смысл далеко не количественный, а лишь качественный, что, однако, бывает важно для построения правильной "топологии" фазовых диаграмм, перечисления всех точек ветвления на ней, а это возможно сделать лишь тогда, когда получаемые уравнения содержат все типы фаз, т.е. все решения, допускаемые симметрией исходной фазы и списками подгрупп группы G .

При исследовании термодинамического потенциала и построении фазовых диаграмм приходится иметь дело с решением систем нелинейных уравнений: 1) уравнений состояния $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_i} = 0$ в пределах фиксированного типа решения, 2) уравнений устойчивости $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_i^2} = 0$ опять-таки для заданного типа решения, 3) уравнений равенства энергий соседствующих фаз $\Phi_1(\eta_i) = \Phi_2(\eta_i)$, 4) уравнений, выражющих положительную определенность формы $\Phi(\eta_i)$. Наибольшие усилия требуются для отыскания границ устойчивости фаз, для чего требуется совместное решение уравнений состояния и уравнений устойчивости, т.е. надо находить общие корни полиномов Φ'_i и их производных $\Phi''_{i,k}$. Здесь появляются общие теоремы алгебры полиномов, и задача сводится к вычислению дискриминантов полиномов и результатантов высоких порядков, т.е. определителей, составленных из коэффициентов полинома $\Phi'(\eta_i)$ и его производной $\Phi''(\eta_i)$. С применением

этих алгебраических методов можно ознакомиться, например, по книге [3].

Там же можно найти и изложение многих других вопросов, которые не вошли в данное пособие, например: рассмотрение систем с двумя взаимодействующими параметрами порядка (два квадратичных инварианта с разными коэффициентами, обращающимися в нуль при разных критических температурах), роль инвариантов 3-го порядка (они всегда отсутствуют при магнитных переходах, но могут быть при описании структурных переходов), фазовые переходы во внешних полях, проблема правильного выбора исходной фазы и смысл фундаментального понятия прафазы, т.е. реальной или гипотетической прародительницы всех диссимметричных фаз, присутствующих на фазовой диаграмме. Кроме того, в книге [3] можно найти исследование некоторых стандартных термодинамических потенциалов, которые наиболее часто встречаются в физических задачах.

Из текста данного пособия видно, какую большую роль при анализе фазовых переходов в твердых телах играет симметрия кристаллов, теория групп симметрии кристаллов и неприводимых представлений точечных и пространственных групп. В этом отношении можно рекомендовать для предварительного изучения пособия [5] и [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп.- Киев: Изд. АН СССР, 1961.
2. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков.-М.: Атомиздат, 1981.
3. Изюмов Ю.А., Сиромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов.-М.: Наука, 1984.
4. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики.-М.: Наука, 1976.
5. Найш В.Е. Теория симметрии кристаллов: Учеб.пособие. - Свердловск: УрГУ, 1986.
6. Найш В.Е. Практикум по теории групп: Метод.пособие.-Свердловск: УрГУ, 1983.