

В области сильных полей параметр порядка

$$\eta = \left(\frac{\hbar V}{4B} \right)^{1/3}. \quad (144,9)$$

Легко проверить также, что в этом пределе теплоемкость C_p оказывается не зависящей от величины поля.

§ 145. Изменение симметрии при фазовом переходе второго рода

В изложенной в предыдущих параграфах теории мы рассматривали фазовый переход второго рода с некоторым определенным изменением симметрии тела, заранее предполагая такой переход возможным. Такая теория, однако, не позволяет дать ответа на вопрос о том, может ли в действительности произойти данное изменение симметрии путем перехода второго рода. Этой цели служит развиваемая в этом параграфе теория, исходящая из другой постановки задачи: задана определенная симметрия тела в самой точке перехода, и требуется выяснить, какова может быть симметрия по обе стороны этой точки.

Будем говорить, для определенности, о фазовых переходах, связанных с изменением структуры кристаллической решетки, т. е. изменением симметрии расположения атомов в ней. Пусть $\rho(x, y, z)$ есть (введенная в § 128) функция плотности, определяющая распределение вероятностей различных положений атомов в кристалле. Симметрия кристаллической решетки есть совокупность (группа) таких преобразований координат, по отношению к которым функция $\rho(x, y, z)$ инвариантна. Мы подразумеваем здесь, разумеется, полную симметрию решетки, включающую в себя как повороты и отражения, так и бесконечный (дискретный) набор всех возможных параллельных переносов (трансляций); другими словами, речь идет об одной из 230 пространственных групп.

Пусть G_0 — группа симметрии, которой обладает кристалл в самой точке перехода. Как известно из теории групп, произвольную функцию $\rho(x, y, z)$ можно представить в виде линейной комбинации некоторых функций $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, обладающих тем свойством, что при всех преобразованиях данной группы они преобразуются друг через друга. В общем случае число этих функций равно числу элементов группы, но при определенной симметрии самой разлагаемой функции ρ число функций φ_i может быть и меньшим.

Имея в виду это обстоятельство, представим функцию плотности кристалла $\rho(x, y, z)$ в виде суммы

$$\rho = \sum_i \eta_i \varphi_i,$$

где функции φ_i преобразуются друг через друга при всех преобразованиях группы G_0 . Матрицы этих преобразований осуществляют некоторое представление группы G_0 . Выбор функций φ_i не однозначен; вместо них самих можно взять, очевидно, любые их линейные комбинации. Как известно, можно всегда выбрать функции φ_i таким образом, чтобы они распались на ряд совокупностей, содержащих по возможности малое число функций, причем функции, входящие в состав каждой из них, при всех преобразованиях группы G_0 преобразуются только друг через друга. Матрицы преобразований функций, входящих в каждую из этих совокупностей, представляют собой неприводимые представления группы G_0 , а сами эти функции являются базисом этих представлений. Таким образом, можно написать:

$$\rho = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (145,1)$$

где n есть номер неприводимого представления, а i —номер функции в ее базисе. В дальнейшем мы будем считать функции $\varphi_i^{(n)}$ некоторым определенным образом нормированными.

Среди функций $\varphi_i^{(n)}$ всегда есть такая, которая сама по себе инвариантна по отношению ко всем преобразованиям группы G_0 (она осуществляет единичное представление группы). Другими словами, эта функция (которую мы обозначим как ρ_0) обладает симметрией G_0 . Обозначая остальную часть ρ как $\delta\rho$, мы можем написать:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho. \quad \delta\rho = \sum_n' \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (145,2)$$

где теперь из суммирования исключено единичное представление (это обстоятельство отмечено штрихом у знака суммы). Функция $\delta\rho$ обладает симметрией более низкой, чем симметрия G_0 , так как если $\delta\rho$ и остается инвариантной при некоторых преобразованиях этой группы, то во всяком случае не при всех. Заметим, что симметрия G функции ρ (совпадающая, очевидно, с симметрией $\delta\rho$) предполагалась, собственно говоря, с самого начала более низкой, чем симметрия G_0 : в противном случае во всей сумме (145,1) стоял бы всего один член—сама функция ρ , осуществляющая единичное представление¹⁾.

Поскольку физическая величина $\delta\rho$ вещественна и должна оставаться таковой при всех преобразованиях, то ясно, что говоря о неприводимых представлениях, мы должны подразумевать физически неприводимые представления, функции базиса которых могут быть выбраны вещественными (§ 135); соответственно этому функции $\varphi_i^{(n)}$ везде ниже предполагаются вещественными.

¹⁾ Для магнитных переходов вместо плотности $\rho(x, y, z)$ надо было бы рассматривать плотность токов $\mathbf{j}(x, y, z)$ в теле. В парамагнитной фазе $\mathbf{j}=0$, а по другую сторону точки перехода $\delta\mathbf{j}=\mathbf{j}$ мало.

Термодинамический потенциал Φ кристалла с функцией плотности ρ из (145,2) есть функция температуры, давления и коэффициентов $\eta_i^{(n)}$ (и зависит, естественно, от конкретного вида самих функций $\varphi_i^{(n)}$). Реально осуществляющиеся значения $\eta_i^{(n)}$ как функций от P и T определяются термодинамически из условий равновесия, т. е. условий минимальности Φ . Тем самым определится и симметрия G кристалла, так как ясно, что симметрия функции (145,2) с функциями $\varphi_i^{(n)}$, законы преобразования которых известны, определяется значениями коэффициентов в линейной комбинации последних.

Для того чтобы в самой точке перехода кристалл имел симметрию G_0 , необходимо, чтобы в этой точке обратились в нуль все величины $\eta_i^{(n)}$, т. е. чтобы было $\delta\rho = 0$, $\rho = \rho_0$. Поскольку изменение состояния кристалла при фазовом переходе второго рода непрерывно, то обращение $\delta\rho$ в нуль в точке перехода должно произойти непрерывным образом, а не скачком, т. е. коэффициенты $\eta_i^{(n)}$ должны обратиться в нуль, принимая вблизи точки перехода сколь угодно малые значения. Соответственно этому разложим потенциал $\Phi(P, T, \eta_i^{(n)})$ вблизи точки перехода в ряд по степеням $\eta_i^{(n)}$.

Предварительно заметим, что поскольку при преобразованиях группы G_0 функции $\varphi_i^{(n)}$ преобразуются друг через друга (в пределах базиса каждого неприводимого представления), то можно представлять эти преобразования таким образом, как будто преобразуются (по тому же закону) не функции $\varphi_i^{(n)}$, а коэффициенты $\eta_i^{(n)}$. Далее, поскольку термодинамический потенциал тела, очевидно, не может зависеть от выбора системы координат, то он должен быть инвариантным по отношению к любому преобразованию системы координат, в частности по отношению к преобразованиям группы G_0 . Поэтому разложение Φ по степеням $\eta_i^{(n)}$ должно содержать в каждом члене только инвариантную комбинацию величин $\eta_i^{(n)}$ соответствующей степени.

Из величин, преобразующихся согласно (не единичному) неприводимому представлению группы, нельзя составить линейный инвариант¹⁾. Инвариант же второго порядка существует для каждого представления только один — положительно определенная квадратичная форма из $\eta_i^{(n)}$, которую можно всегда привести к сумме квадратов.

Таким образом, начало разложения Φ имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_n' A^{(n)} \sum_i \eta_i^{(n)2}, \quad (145,3)$$

где $A^{(n)}$ — функции от P и T .

¹⁾ Противное означало бы, что в данном представлении содержится единичное, т. е. представление приводимо.

В самой точке перехода кристалл должен обладать симметрией G_0 , т. е. равновесию должны соответствовать значения величин $\eta_i^{(n)} = 0$. Очевидно, что Φ может иметь минимум при всех $\eta_i^{(n)} = 0$ только в том случае, если все $A^{(n)}$ неотрицательны.

Если бы в точке перехода все $A^{(n)} > 0$, то они были бы положительными и вблизи точки перехода, т. е. было бы все время $\eta_i^{(n)} = 0$, и никакого изменения симметрии вообще не произошло бы. Для того чтобы появились отличные от нуля $\eta_i^{(n)}$, необходимо, чтобы один из коэффициентов $A^{(n)}$ изменил знак; в самой точке перехода, следовательно, этот коэффициент должен обратиться в нуль¹⁾. (Одновременное обращение в нуль двух коэффициентов $A^{(n)}$ возможно только в изолированной точке в плоскости P, T . Такая точка является пересечением нескольких линий переходов второго рода.)

Таким образом, с одной стороны точки перехода все $A^{(n)} > 0$, а с другой стороны один из коэффициентов $A^{(n)}$ отрицателен. Соответственно этому с одной стороны от точки перехода всегда все $\eta_i^{(n)} = 0$, а с другой стороны появляются отличные от нуля $\eta_i^{(n)}$. Другими словами, мы переходим к результату, что с одной стороны от точки перехода кристалл обладает более высокой симметрией G_0 , которая сохраняется и в самой точке перехода, а по другую сторону точки перехода симметрия понижается, так что группа G есть подгруппа группы G_0 .

В результате изменения знака одного из $A^{(n)}$ появляются отличные от нуля $\eta_i^{(n)}$, относящиеся к соответствующему n -му представлению. Таким образом, кристалл с симметрией G_0 переходит в кристалл с плотностью $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, где

$$\delta\rho = \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)} \quad (145,4)$$

¹⁾ Строго говоря, это условие должно быть сформулировано более точно следующим образом. Коэффициенты $A^{(n)}$ зависят, конечно, от конкретного вида функций $\varphi_i^{(n)}$ — они представляют собой их квадратичные функционалы, зависящие, как от параметров, от P и T . По одну сторону точки перехода все эти функционалы $A^{(n)} \{ \varphi_i^{(n)}; P, T \}$ существенно положительны. Точка перехода определяется как точка, в которой (по мере постепенного изменения P или T) один из $A^{(n)}$ может обратиться в нуль:

$$A^{(n)} \{ \varphi_i^{(n)}; P, T \} \geq 0,$$

Обращению в нуль соответствует вполне определенный набор функций $\varphi_i^{(n)}$, которые могут быть в принципе определены путем решения соответствующей вариационной задачи. Это и будут те функции $\varphi_i^{(n)}$, которые определяют возникающее в точке перехода изменение $\delta\rho$. Подставив их в $A^{(n)} \{ \varphi_i^{(n)}; P, T \}$, мы получим уже просто функцию $A^{(n)}(P, T)$, для которой в точке перехода удовлетворяется условие $A^{(n)}(P, T) = 0$. После этого функции $\varphi_i^{(n)}$ можно уже считать заданными, что и предполагается везде в дальнейшем (учет же изменения $\varphi_i^{(n)}$ с P и T привел бы к поправочным членам более высокого порядка, чем интересующие нас здесь).

есть линейная комбинация функций базиса только одного (любого не единичного) из неприводимых представлений группы G_0 . Соответственно этому мы будем ниже опускать индекс n , указывающий номер представления, подразумевая всегда то из них, которое как раз возникает при рассматриваемом переходе.

Введем обозначения

$$\eta^2 = \sum_i \eta_i^2, \quad \eta_i = \eta \gamma_i \quad (145,5)$$

(так что $\sum_i \gamma_i^2 = 1$) и напомним разложение Φ в виде

$$\Phi = \Phi_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \\ + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \dots, \quad (145,6)$$

где $f_{\alpha}^{(3)}$, $f_{\alpha}^{(4)}$, ... — инварианты третьего, четвертого и т. д. порядков, составленные из величин γ_i ; в суммах по α столько членов, сколько можно составить из γ_i независимых инвариантов соответствующего порядка. В этом разложении термодинамического потенциала в точке перехода должен обратиться в нуль коэффициент A . Для того чтобы сама точка перехода являлась устойчивым состоянием (т. е. чтобы Φ обладало в этой точке минимумом при $\eta_i = 0$), должны обратиться в нуль члены третьего порядка, а члены четвертого порядка должны быть существенно положительными. Как уже было указано в предыдущем параграфе, линия (в плоскости P, T) фазовых переходов второго рода может существовать лишь при условии тождественного отсутствия членов третьего порядка в разложении Φ . Это условие можно сформулировать теперь как требование невозможности составления инвариантов третьего порядка из величин η_i , преобразующихся по данному неприводимому представлению группы G_0 ¹⁾.

Предполагая это условие выполненным, напомним разложение с точностью до членов четвертого порядка в виде

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T) \eta^2 + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i). \quad (145,7)$$

Поскольку член второго порядка не содержит γ_i , то эти величины определяются просто из условия минимальности членов

¹⁾ В терминах теории представлений это значит, что так называемый симметричный куб $[\Gamma^3]$ данного представления Γ не должен содержать в себе единичного представления. Для неприводимых (в буквальном смысле этого слова) представлений пространственных групп инвариантов третьего порядка может быть не более одного (доказательство этого утверждения см. *М. С. Шур, ЖЭТФ*, 51, 1260 (1966)). При объединении же двух представлений в одно физически неприводимое может возникнуть два инварианта третьего порядка.

четвертого порядка, т. е. коэффициента при η^4 в (145,7)¹⁾. Обозначив соответствующее минимальное значение этого коэффициента просто как $B(P, T)$ (оно должно быть, согласно сказанному выше, положительным), мы вернемся к разложению Φ в виде (143,3), и величина η определится из условия минимальности Φ как функции только от η так, как это было сделано в предыдущем параграфе. Найденные таким образом значения величин γ_i определяют симметрию функции

$$\delta\rho = \eta \sum_i \gamma_i \varphi_i, \quad (145,8)$$

т. е. симметрию G кристалла, возникающего при переходе второго рода из кристалла с симметрией G_0 ²⁾.

Совокупность величин η_i играет в излагаемом формализме роль параметра порядка, описывающего отклонение несимметричной фазы от симметричной. Мы видим, что в общем случае этот параметр многокомпонентен, причем отношения $\gamma_i = \eta_i/\eta$ определяют симметрию несимметричной фазы, а общий множитель η дает количественную меру отклонения при заданной симметрии.

Полученные условия, однако, сами по себе все еще недостаточны для возможности существования фазового перехода второго рода. Еще одно существенное условие выясняется, если обратиться к обстоятельству (от которого мы до сих пор намеренно отвлекались), связанному с классификационными свойствами представлений пространственных групп³⁾. Мы видели в § 134, что эти представления классифицируются не только по дискретному признаку (скажем, номеру малого представления), но и по значениям параметра k , пробегающего непрерывный ряд значений.

¹⁾ Может оказаться, что имеется всего один инвариант четвертого порядка $(\sum \eta_i^2)^2 = \eta^4$. В таком случае член четвертого порядка не зависит от величин γ_i и для определения последних надо обратиться к членам более высокого порядка, зависящим от γ_i . Учет членов более высоких порядков может оказаться нужным также и в некоторых случаях, когда минимизация зависящих от γ_i членов четвертого порядка обращает эти члены в нуль.

²⁾ В предыдущем параграфе мы рассматривали переход с заданным изменением симметрии. В терминах введенных здесь понятий можно сказать, что мы заранее предполагали величины γ_i имеющими заданные значения (так что функция $\delta\rho$ имела заданную симметрию). При такой постановке задачи отсутствие члена третьего порядка (в разложении (143,3)) не могло быть достаточным условием, обеспечивающим существование линии точек переходов второго рода, так как оно не исключает возможности наличия членов третьего порядка в общем разложении по нескольким γ_i (если данное неприводимое представление не одномерно). Например, если имеется три величины η_i и произведение $\eta_1\eta_2\eta_3$ инвариантно, то разложение Φ содержит член третьего порядка, между тем как при определенной симметрии функции $\delta\rho$, требующей равенства нулю одного или двух из γ_i , этот член обращается в нуль.

³⁾ Излагаемые ниже в этом параграфе результаты и примеры принадлежат *Е. М. Лифшицу* (1941).

Поэтому и коэффициенты $A^{(n)}$ в разложении (145,3) должны зависеть не только от дискретного номера n , но и от непрерывной переменной k .

Пусть фазовый переход связан с обращением в нуль (как функции от P и T) коэффициента $A^{(n)}(k)$ с определенным номером n и определенным значением $k = k_0$. Для того чтобы переход действительно мог произойти, необходимо, однако, чтобы $A^{(n)}$, как функция от k , имела при $k = k_0$ (тем самым для всех векторов звезды k_0) минимум, т. е. разложение $A^{(n)}(k)$ по степеням $k - k_0$ в окрестности k_0 не должно содержать линейных членов. В противном случае какие-то коэффициенты $A^{(n)}(k)$ заведомо обратятся в нуль раньше, чем $A^{(n)}(k_0)$, и переход рассматриваемого типа произойти не сможет. Удобная формулировка этого условия может быть получена, исходя из следующих соображений.

Значение k_0 определяет трансляционную симметрию функций φ_i , а тем самым и функции $\delta\rho$ (145,8), т. е. определяет периодичность решетки новой фазы. Эта структура должна быть устойчива по сравнению со структурами, соответствующими близким к k_0 значениям k . Но структура с $k = k_0 + \kappa$ (где κ — малая величина) отличается от структуры с $k = k_0$ пространственной «модуляцией» периодичности последней, т. е. появлением неоднородности на расстояниях ($\sim 1/\kappa$), больших по сравнению с периодами (размерами ячеек) решетки. Такую неоднородность можно описывать макроскопически, рассматривая параметры порядка η_i как медленно меняющиеся функции координат (в противоположность функциям φ_i , осциллирующим на межатомных расстояниях). Мы приходим, таким образом, к требованию устойчивости состояния кристалла по отношению к нарушению его макроскопической однородности¹⁾.

При пространственно непостоянных величинах η_i плотность термодинамического потенциала кристалла будет зависеть не только от самих η_i , но и от их производных по координатам (в первом приближении — от производных первого порядка). Соответственно этому вблизи точки перехода надо разложить Φ (единицы объема) по степеням как η_i , так и их градиентов $\nabla\eta_i$. Для того чтобы термодинамический потенциал (всего кристалла) мог быть минимален при постоянных η_i , необходимо, чтобы в этом разложении члены первого порядка по градиентам тождественно

¹⁾ Подчеркнем, однако, что в изложенных рассуждениях подразумевается, что речь идет о переходах, в которых симметрия менее симметричной фазы одинакова вдоль всей линии точек перехода, т. е. значение k_0 не зависит от температуры. Наряду с этой категорией фазовых переходов (к которым только и относится все сказанное ниже в этом параграфе), возможны также и переходы, в которых k_0 зависит от температуры, так что периодичность менее симметричной фазы меняется вдоль линии точек перехода. Такие переходы будут рассмотрены в другом томе этого Курса (том VIII) в связи с магнитными фазовыми переходами.

обращались в нуль (члены же, квадратичные по производным, должны быть существенно положительными; это обстоятельство, однако, не накладывает никаких ограничений на η_i , так как такая квадратичная форма существует для η_i , преобразующихся по любому из неприводимых представлений).

Из линейных по производным членов нас могут интересовать только члены, пропорциональные просто $\partial\eta_i/\partial x$, ..., и члены, содержащие произведения $\eta_i \partial\eta_k/\partial x$, ... Члены более высоких порядков, очевидно, несущественны. Минимальным должен быть термодинамический потенциал всего кристалла, т. е. интеграл $\int \Phi dV$ по всему объему. Но при интегрировании все полные производные в Φ дают постоянную, несущественную для определения минимума интеграла. Поэтому можно опустить все члены в Φ , пропорциональные просто производным от η_i . Из членов же с произведениями $\eta_i \partial\eta_k/\partial x$, ... можно опустить все симметричные комбинации

$$\eta_k \frac{\partial\eta_i}{\partial x} + \eta_i \frac{\partial\eta_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \eta_i \eta_k, \dots,$$

оставив только антисимметричные части

$$\eta_k \frac{\partial\eta_i}{\partial x} - \eta_i \frac{\partial\eta_k}{\partial x}, \dots \quad (145,9)$$

В разложение Φ могут войти только инвариантные линейные комбинации величин (145,9). Поэтому условие возможности фазового перехода состоит в отсутствии таких инвариантов.

Компоненты градиентов $\nabla\eta_i$ преобразуются как произведения компонент вектора на величины η_i . Поэтому разности (145,9) преобразуются как произведения компонент вектора на антисимметризованные произведения величин η_i . Следовательно, требование невозможности составления линейного скаляра из величин (145,9) эквивалентно требованию невозможности составления из антисимметризованных произведений

$$\chi_{ik} = \Phi_i \Phi'_k - \Phi_k \Phi'_i \quad (145,10)$$

комбинаций, преобразующихся как компоненты вектора (здесь Φ_i, Φ'_i — одни и те же функции базиса данного неприводимого представления, которые представляем себе взятыми в двух различных точках x, y, z и x', y', z' во избежание обращения разности тождественно в нуль¹⁾). Отмечая функции базиса

¹⁾ В терминах теории представлений это значит, что антисимметрический квадрат $\{\Gamma^2\}$ данного представления Γ не должен содержать в себе неприводимые представления, по которым преобразуются компоненты вектора.

представления двумя индексами $k\alpha$ (как в § 134), напомним разности (145,10) в виде

$$\chi_{k\alpha, k'\beta} = \Phi_{k\alpha}\Phi'_{k'\beta} - \Phi'_{k\alpha}\Phi_{k'\beta}, \quad (145,11)$$

где k, k', \dots — векторы одной и той же звезды.

Пусть вектор k занимает наиболее общее положение и не обладает никакой собственной симметрией. Звезда k содержит, по числу поворотных элементов группы, n векторов (или $2n$, если пространственная группа сама по себе не содержит инверсии), причем наряду с каждым k имеется отличный от него вектор $-k$. Соответствующее неприводимое представление осуществляется столькими же функциями Φ_k (по одной для каждого k , ввиду чего индекс α опускаем). Величины

$$\chi_{k, -k} = \Phi_k\Phi'_{-k} - \Phi'_{k}\Phi_{-k} \quad (145,12)$$

инвариантны по отношению к трансляциям. При воздействии же поворотных элементов эти n (или $2n$) величин преобразуются друг в друга, осуществляя представление соответствующей точечной группы (кристаллического класса) с размерностью, равной порядку группы. Но такое (так называемое регулярное) представление содержит в себе все неприводимые представления группы, в том числе и те, по которым преобразуются компоненты вектора.

Аналогичные рассуждения доказывают возможность составления вектора из величин $\chi_{k\alpha, -k\beta}$ и в случаях, когда группа вектора k содержит одну ось и проходящие через нее плоскости симметрии.

Эти рассуждения становятся, однако, неприменимыми, если группа вектора k содержит оси, пересекающиеся друг с другом или с плоскостями симметрии, или содержит инверсию (о таких группах будем говорить, что они обладают центральной точкой). В этих случаях вопрос о возможности составления вектора из величин (145,11) нуждается в специальном рассмотрении в каждом конкретном случае. В частности, такой вектор заведомо не может быть составлен, если группа k содержит инверсию (так что k и $-k$ эквивалентны), а каждому k в звезде отвечает всего по одной функции Φ_k : в этом случае не существует таких $\chi_{kk'}$, которые были бы инвариантны по отношению к трансляциям, как это во всяком случае должно было бы быть для компонент вектора.

Таким образом, сформулированное требование очень сильно ограничивает возможные изменения симметрии при фазовом переходе второго рода. Из всего бесконечного числа различных неприводимых представлений группы G_0 надо рассматривать лишь сравнительно небольшое число тех, для которых группа вектора k обладает центральной точкой.

Такую собственную симметрию могут иметь, разумеется, лишь векторы k , занимающие определенные исключительные положения в обратной решетке; их составляющие равны при этом определенным долям ($1/2, 1/3, 1/4$), основных периодов обратной решетки. Это значит, что изменение трансляционной симметрии кристалла (т. е. его решетки Бравэ) при фазовом переходе второго рода может состоять лишь в увеличении тех или иных из основных периодов в небольшое число раз. Исследование показывает, что в большинстве случаев возможное изменение решетки Бравэ заключается в удвоении периодов. Кроме того, в объемноцентрированных (ромбической, тетрагональной, кубической) и в кубической гранецентрированной решетках возможны изменения с учетверением некоторых периодов, а в гексагональной решетке — с утроением периода. Объем элементарной ячейки при этом может увеличиться в 2, 4, 8 раз; в гранецентрированной кубической решетке есть также случаи, увеличения в 16 и 32 раза, а в гексагональной — в 3 раза и 6 раз.

Разумеется, возможны переходы и без изменения решетки Бравэ (им соответствуют неприводимые представления с $k=0$). При этом изменение симметрии состоит в уменьшении числа поворотных элементов, т. е. меняется кристаллический класс¹⁾.

Отметим следующую общую теорему: фазовый переход второго рода может существовать для всякого изменения структуры, связанного с уменьшением вдвое числа преобразований симметрии (такое изменение может произойти либо путем увеличения вдвое элементарной ячейки при неизменном кристаллическом классе, либо путем уменьшения вдвое числа вращений и отражений при неизменной элементарной ячейке). Доказательство основано на том, что если группа G_0 имеет подгруппу G вдвое меньшего порядка, то среди неприводимых представлений G_0 во всяком случае имеется одномерное представление, осуществляемое функцией, инвариантной относительно всех преобразований подгруппы G и меняющей знак при всех остальных преобразованиях группы G_0 . Ясно, что в таком случае инварианты нечетных порядков отсутствуют, а величин типа (145, 11) из одной функции вообще нельзя составить.

Справедлива, по-видимому, также и следующая теорема: фазовые переходы второго рода не могут существовать для изменений структуры, связанных с уменьшением числа преобразований симметрии в три раза (благодаря наличию членов третьего порядка в разложении Φ).

Наконец, в качестве иллюстрации конкретных применений изложенной общей теории рассмотрим возникновение упорядо-

¹⁾ Возможные случаи такого рода — см. В. Л. Инденбом, Кристаллография 5, 115 (1960).

чения в сплавах, которые в неупорядоченном состоянии имеют объемноцентрированную кубическую решетку с атомами в вершинах и центрах кубических ячеек (как на рис. 61, б)¹). Задача заключается в определении возможных типов упорядочения (т. е., как говорят в кристаллографии, *сверхструктур*), которые могут возникнуть в такой решетке при фазовом переходе второго рода.

Для объемноцентрированной кубической решетки обратная решетка является гранцентрированной кубической. Выберем ребро кубической ячейки прямой решетки в качестве единицы длины. Тогда ребро кубической ячейки обратной решетки равно $2 \cdot 2\pi$. В этой обратной решетке следующие векторы \mathbf{k} обладают группами собственной симметрии с центральной точкой:

$$(a) (0, 0, 0) - O_h,$$

$$(b) (1/2, 1/2, 1/2) - O_h,$$

$$(c) (1/4, 1/4, 1/4), (-1/4, -1/4, -1/4) - T_d, \quad (145, 13)$$

$$(d) (0, 1/4, 1/4), (1/4, 0, 1/4), (1/4, 1/4, 0),$$

$$(0, 1/4, -1/4), (-1/4, 0, 1/4), (1/4, -1/4, 0) - D_{2h}.$$

Здесь указаны компоненты векторов \mathbf{k} вдоль ребер кубической ячейки обратной решетки (оси x, y, z), измеренные в долях этих ребер; для того чтобы получить векторы \mathbf{k} в выбранных выше единицах, надо умножить эти числа на $2 \cdot 2\pi = 4\pi$. В (145, 13) перечислены лишь неэквивалентные векторы, т. е. векторы каждой звезды \mathbf{k} .

Дальнейшее исследование очень упрощается благодаря тому, что для решения поставленного вопроса оказывается необходимым рассматривать не все малые представления. Дело в том, что мы интересуемся лишь теми возможными изменениями симметрии, которые могут быть реализованы возникновением сверхструктуры, т. е. упорядоченным расположением атомов по существующим в решетке узлам без их относительного смещения. В данном случае элементарная ячейка неупорядоченной решетки содержит всего один атом. Поэтому появление сверхструктуры может означать лишь возникновение неэквивалентности узлов различных ячеек. Это значит, что возникающее изменение функции распределения плотности $\delta\rho$ должно быть инвариантно относительно всех поворотных преобразований группы \mathbf{k} (без одновременной трансляции). Другими словами, допустимо только единичное малое представление. Соответственно этому в базисных функциях (134, 3) можно заменить u_a единицей.

Рассмотрим теперь поочередно перечисленные в (145, 13) звезды \mathbf{k} .

¹) Такая решетка относится к симморфной пространственной группе O_h^2 .

(а) Функция с $k=0$ обладает полной трансляционной инвариантностью. Другими словами, в этом случае элементарная ячейка не меняется, а поскольку каждая ячейка содержит всего по одному атому, то не может быть вообще никакого изменения симметрии.

(б) Этому k соответствует функция $\exp 2\pi i (x + y + z)$. Линейная комбинация (этой функции и функций, получающихся из нее при всех вращениях и отражениях), обладающая симметрией O_h группы k , есть

$$\varphi = \cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z. \quad (145, 14)$$

Симметрия возникающей фазы есть симметрия функции плотности $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, $\delta\rho = \eta\varphi^4$. Функция φ инвариантна относительно всех преобразований класса O_h и относительно трансляций вдоль любого ребра кубической ячейки, но не относительно трансляции на половину ее пространственной диагонали $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$. Поэтому упорядоченная фаза имеет простую кубическую решетку Бравэ с двумя неэквивалентными узлами в элементарной ячейке $(0 \ 0 \ 0)$ и $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, которые будут заняты различными атомами. Сплавы, которые могут быть вполне упорядочены по этому типу, относятся к составу АВ (как, например, упомянутый в § 142 сплав CuZn).

(с) Соответствующие этим векторам k функции, обладающие симметрией T_d , таковы:

$$\varphi_1 = \cos \pi x \cos \pi y \cos \pi z, \quad \varphi_2 = \sin \pi x \sin \pi y \sin \pi z. \quad (145, 15)$$

Из них можно составить два инварианта четвертого порядка: $(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)^2$ и $(\varphi_1^4 + \varphi_2^4)$. Поэтому разложение Φ (145,7) имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B_1\eta^4 + B_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4). \quad (145, 16)$$

Здесь надо различать два случая. Пусть $B_2 < 0$; тогда Φ как функция от γ_1, γ_2 при дополнительном условии $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 = 1$ имеет минимум при $\gamma_1 = 1, \gamma_2 = 0$. Функция $\delta\rho = \eta\varphi_1$ имеет симметрию класса O_h с гранецентрированной решеткой Бравэ, кубическая ячейка которой в восемь раз превышает по объему кубическую ячейку первоначальной решетки. Элементарная ячейка содержит четыре атома (а кубическая ячейка — 16 атомов). Поместив в эквивалентные узлы одинаковые атомы, найдем, что эта сверхструктура соответствует тройному сплаву состава ABC_2 с атомами в следующих положениях:

$$4A(0 \ 0 \ 0), \quad (0 \ 1/2 \ 1/2; C), \quad 4B(1/2 \ 1/2 \ 1/2), \quad (0 \ 0 \ 1/2; C), \\ 8C(1/4 \ 1/4 \ 1/4), \quad (3/4 \ 3/4 \ 3/4), \quad (1/4 \ 3/4 \ 3/4; C), \quad (1/4 \ 1/4 \ 3/4; C)$$

1) Это не означает, разумеется, что изменение $\delta\rho$ в реальном кристалле дается именно написанной функцией (145,14). В выражении (145,14) существенна только его симметрия.

(координаты атомов даны здесь в единицах длин ребер новой кубической ячейки, вдвое больших длин ребер первоначальной ячейки; см. рис. 65, а; знак \odot означает циклическую перестановку). Если атомы В и С идентичны, мы получим упорядоченную решетку с составом AB_3 .

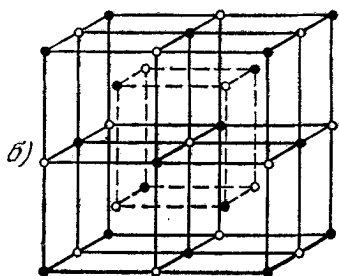
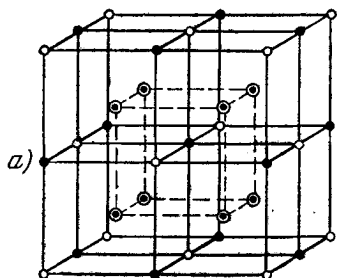


Рис. 65.

Пусть теперь $B_2 > 0$. Тогда Φ имеет минимум при $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 1/2$, так что $\delta\rho = \eta(\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$ (или $\delta\rho = \eta(\varphi_1 - \varphi_2)/\sqrt{2}$, что приводит к тому же результату)¹⁾. Эта функция имеет симметрию класса O_h с той же гранецентрированной решеткой Бравэ, что и в предыдущем случае, но лишь с двумя наборами эквивалентных узлов, которые могут быть заняты двумя родами атомов А и В:

$$8A(0\ 0\ 0), \quad (1/4\ 1/4\ 1/4),$$

$$(1/4\ 3/4\ 3/4; \odot), \quad (0\ 1/2\ 1/2; \odot),$$

$$8B(1/2\ 1/2\ 1/2), \quad (3/4\ 3/4\ 3/4),$$

$$(1/4\ 1/4\ 3/4; \odot), \quad (0\ 0\ 1/2; \odot)$$

(рис. 65, б).

(d) Этим векторам \mathbf{k} соответствуют следующие функции с требуемой симметрией D_{2h} :

$$\varphi_1 = \cos \pi(y - z), \quad \varphi_3 = \cos \pi(x - y), \quad \varphi_5 = \cos \pi(x - z),$$

$$\varphi_2 = \cos \pi(y + z), \quad \varphi_4 = \cos \pi(x + y), \quad \varphi_6 = \cos \pi(x + z).$$

Из них можно составить один инвариант третьего порядка и четыре инварианта четвертого порядка, так что разложение (145,6) принимает вид

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + A\eta^2 + C\eta^3 (\gamma_1\gamma_2\gamma_5 + \gamma_2\gamma_3\gamma_6 + \gamma_1\gamma_4\gamma_6 + \gamma_2\gamma_4\gamma_5) + B_1\eta^4 + \\ & + B_2\eta^4 (\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4 + \gamma_4^4 + \gamma_5^4 + \gamma_6^4) + B_3\eta^4 (\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_3^2\gamma_4^2 + \gamma_5^2\gamma_6^2) + \\ & + B_4\eta^4 (\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 + \gamma_3\gamma_4\gamma_5\gamma_6 + \gamma_1\gamma_2\gamma_5\gamma_6). \end{aligned}$$

Ввиду наличия кубических членов фазовый переход второго рода в этом случае невозможен. Для исследования возможности существования и свойств изолированных точек непрерывного пе-

¹⁾ Тот факт, что в обоих случаях γ_1 и γ_2 оказались просто числами — результат наличия лишь одного (зависящего от γ_1, γ_2) члена в Φ . При большем числе различных инвариантов четвертого порядка среди минимизирующих Φ наборов γ_i могли бы быть и зависящие от P, T .

перехода (см. § 150) надо было бы исследовать поведение функции Φ вблизи ее минимума; мы не станем останавливаться здесь на этом.

На данном примере мы видим, насколько жесткие ограничения накладывает термодинамическая теория на возможность фазовых переходов второго рода; так, в данном случае они могут существовать лишь для образования сверхструктур трех типов¹⁾.

Обратим внимание также и на следующее обстоятельство. В случае (с) (при $B_2 < 0$) фактическое изменение функции плотности $\delta\rho = \eta\varphi_1$ отвечает только одному из двух фигурирующих в термодинамическом потенциале (145, 16) параметров γ_1, γ_2 . Этим демонстрируется важная черта изложенной теории: при рассмотрении какого-либо конкретного изменения решетки при фазовом переходе второго рода может оказаться необходимым учитывать также и другие, «виртуально возможные» изменения.

§ 146. Флуктуации параметра порядка

Уже неоднократно указывалось, что самая точка фазового перехода второго рода является в действительности особой точкой для термодинамических функций тела. Физическая природа этой особенности состоит в аномальном возрастании флуктуаций параметра порядка, в свою очередь связанном с уже упоминавшейся пологостью минимума термодинамического потенциала вблизи точки перехода. Легко найти закон этого возрастания (в рамках рассматриваемой теории Ландау). При этом будем считать, что изменение симметрии при переходе описывается всего одним параметром η .

Минимальная работа, требуемая для вывода системы из равновесия при заданных постоянных значениях давления и температуры, равна изменению $\Delta\Phi_n$ ее термодинамического потенциала²⁾. Поэтому вероятность флуктуации при постоянных P и T :

$$\omega \propto \exp(-\Delta\Phi_n/T). \quad (146,1)$$

Будем обозначать в этом параграфе равновесное значение параметра η как $\bar{\eta}$. При малом отклонении от равновесия

$$\Delta\Phi_n = \frac{1}{2} (\eta - \bar{\eta})^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial \eta^2} \right)_{P, T}.$$

¹⁾ Дальнейшие примеры — см. *Е. М. Лифшиц*, ЖЭТФ 11, 255 269 (1941) (J. of Physics USSR, 6, 61, 251 (1942)).

²⁾ В этом параграфе термодинамический потенциал (Φ , а ниже Ω) для тела в целом отмечаем индексом «п», а буквы без индекса применяются для значений потенциалов, отнесенных к единице объема.