3. Волынский И. С. Описание минералов, т. III. Госгеолиздат, 1949.
4. Бетехтин А. П. «Изв. АН СССР», сер. геология, № 3, 1949.
5. Эдуард В. Девис. Магнитное обогащение железных руд. М. — Л., 1932. Гос. научно-техническое горное изд-во.
6. Hägg G. The Spinels and the Cubic Sodiumtungsten Bronzes as New Examples of Structures with vacant Lattice Points. «Nature», 135, 1935.
7. Поваренных А. С. ДАН СССР, новая серия, 81, № 6, 1951.
8. Neel L. Some Theoretical Aspects of Rock Magnetism. Advences in Physics, 4, 14, 1955.

Поступила в редакцию
19.2 1969 г.

Кафедра
физики Земли

УДК 548.536

В. В. ГАЛЬЦЕВ, В. К. СЕМЕНЧЕНКО

О ПРИВЕДЕНИИ К ДИАГОНАЛЬНОМУ ВИДУ ДЕТЕРМИНАНТА УСТОЙЧИВОСТИ АНИЗОТРОПНЫХ ФАЗ

В теории термодинамической устойчивости [1—4], главным приложением которой являются анализ и классификация фазовых переходов, основную роль играет детерминант устойчивости D_y, состоящий из вторых частных производных внутренней энергии системы U по обобщенным термодинамическим кооординатам x_i. Фазовые переходы связаны с поведением D_y [5—9], характеризующим устойчивость термодинамического равновесия системы относительно всех внешних воздействий на нее. Поэтому точный подсчет D_y играет определяющую роль при анализе типа фазового перехода. Для простых систем вычисление D_y не представляет особых трудностей, но его подсчет для анизотропных сред весьма сложен. В случае простой (однокомпонентной) анизотропной системы постоянной массы, находящейся под воздействием температуры, механических напряжений σ_{ij} и электрического поля $\vec{E}$, для дифференциала ее внутренней энергии единицы объема U имеем

$$dU = T\,dS + \hat{\sigma}\,d\hat{\varepsilon} + \vec{E}\,d\vec{D}/4\pi = T\,dS + \sigma_{ij}\,d\varepsilon_{ij} + E_i\,d\mathscr{D}_i, \tag{1}$$

где S — энтропия единицы объема системы; $\hat{\varepsilon}$ — тензор механических деформаций; $\vec{D}/4\pi = \vec{\mathscr{D}}$ — вектор электрической индукции; $i,\ j = 1,\ 2,\ 3$. Поэтому

$$D_y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\hat{\varepsilon},\vec{D}} & \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_{S,\vec{D}} & \left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{D}_i}\right)_{S,\hat{\varepsilon}} \\ \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial S}\right)_{\hat{\varepsilon},\vec{D}} & \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}}\right)_{S,\vec{D}} & \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \mathscr{D}_k}\right)_{S,\hat{\varepsilon}} \\ \left(\frac{\partial E_i}{\partial S}\right)_{\hat{\varepsilon},\vec{D}} & \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{jk}}\right)_{S,\vec{D}} & \left(\frac{\partial E_i}{\partial \mathscr{D}_j}\right)_{S,\hat{\varepsilon}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{T}{C^{\hat{\varepsilon},\vec{D}}} & \delta_{ij}^{\vec{D}} & q_i^{\hat{\varepsilon}} \\ \delta_{ij}^{\vec{D}} & c_{ijkl}^{S,\vec{D}} & h_{ijk}^{S} \\ q_i^{\hat{\varepsilon}} & h_{ijk}^{S} & 4\pi\beta_{ij}^{S,\hat{\varepsilon}} \end{vmatrix}, \tag{2}$$

Здесь $C^{\hat{\varepsilon},\vec{D}}$ — теплоемкость механически и электрически зажатого кристалла; $c_{ijkl}^{S,\vec{D}}$ — адиабатические коэффициенты упругости электрически зажатого кристалла; $\beta_{ij}^{S,\hat{\varepsilon}}$ — компоненты тензора адиабатической диэлектрической «непроницаемости» механически зажатого кристалла; $\delta_{ij}^{\vec{D}}$ — обратные значения коэффициентов теплового расширения при $\vec{D}=\text{const}$; h_{ijk}^{S} — адиабатические пьезоэлектрические коэффициенты; $q_i^{\hat{\varepsilon}}$ — обратные значения пироэлектрических коэффициентов механически зажатого кристалла. D_y является, детерминантом 10-го порядка, и вычисление его действительно сложно, так как требует большого количества экспериментальных данных. Однако D_y, представляющий собой якобиан, может быть приведен к диагональному виду [10]. В случае n переменных число преобразований $D_y^{(n)}$ к диагональному виду равно $n!$ В нашем случае существует, сл., 10! преобразований $D_y^{(10)}$. Но, разбив 10 пар переменных на три группы (S, $\varepsilon_{ij}, \mathscr{D}_i$) или ($T$, σ_{ij}, E_i), мы получим лишь $3!=6$ преобразований $D_y^{(10)}$, таких, при которых все коэффициенты, описывающие главные эффекты в кристаллах, измеряются при постоянстве S (или T), всех компонент тензора $\widehat{\varepsilon}$ (или всех компонент тензора $\widehat{\sigma}$) и всех компонент вектора $\vec{D}$ (или вектора $\vec{E}$), например $C^{\widehat{\varepsilon},\vec{D}}$, $C^{\widehat{\sigma},\vec{D}}$, $C^{\widehat{\varepsilon},\vec{E}}$, и т. д. Коэффициентов же типа $C^{\varepsilon_{ij},\sigma_{kl}\vec{D}}$ или $C^{\varepsilon_{ij},\sigma_{kl}D_i,E_j}$ мы не рассматриваем. Ниже приведены указанные преобразования:

$$D_y^{(10)} = \frac{\partial(T,\widehat{\sigma},\vec{E})}{\partial(S,\widehat{\varepsilon},\vec{D})} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\widehat{\varepsilon},\vec{D}} \prod_{\alpha=1}^{6}\left(\frac{\partial\sigma_\alpha}{\partial\varepsilon_\alpha}\right)_{T,\vec{D}} \prod_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial E_i}{\partial D_i}\right)_{T,\widehat{\sigma}} =$$

$$= (4\pi)^3\frac{T}{C^{\widehat{\varepsilon},\vec{D}}}\prod_{\alpha=1}^{6} c_{\alpha\alpha}^{T,\vec{D}}\prod_{i=1}^{3}\beta_{ii}^{T,\widehat{\sigma}} \tag{3}$$

(в этом выражении, как и везде ниже, суммирования по повторяющимся индексам α и i нет. Под знаком Π подразумевается произведение соответствующих коэффициентов. Для упругих коэффициентов $c_{\alpha\alpha}$ использована двухиндексная запись);

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3\frac{T}{C^{\widehat{\varepsilon},\vec{D}}}\prod_{\alpha=1}^{6} c_{\alpha\alpha}^{T,\vec{E}}\prod_{i=1}^{3}\beta_{ii}^{T,\widehat{\varepsilon}}; \tag{4}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3\frac{T}{C^{\widehat{\sigma},\vec{D}}}\prod_{\alpha=1}^{6} c_{\alpha\alpha}^{S,\vec{D}}\prod_{i=1}^{3}\beta_{ii}^{T,\widehat{\sigma}}; \tag{5}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3\frac{T}{C^{\widehat{\sigma},\vec{E}}}\prod_{\alpha=1}^{6} c_{\alpha\alpha}^{S,\vec{D}}\prod_{i=1}^{3}\beta_{ii}^{S,\widehat{\sigma}}; \tag{6}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3\frac{T}{C^{\widehat{\varepsilon},\vec{E}}}\prod_{\alpha=1}^{6} c_{\alpha\alpha}^{T,\vec{E}}\prod_{i=1}^{3}\beta_{ii}^{S,\widehat{\varepsilon}}; \tag{7}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3\frac{T}{C^{\widehat{\sigma},\vec{E}}}\prod_{\alpha=1}^{6} c_{\alpha\alpha}^{S,\vec{E}}\prod_{i=1}^{3}\beta_{ii}^{S,\widehat{\varepsilon}}. \tag{8}$$

Например, для класса $6mm$ гексагональной системы, для которого

$$D_y^{(10)} = \begin{vmatrix} T/C^{\widehat{\varepsilon},\vec{D}} & \delta_1^{\vec{D}} & \delta_1 & \delta_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & q_3^{\widehat{\varepsilon}} \\ \delta_1 & c_{11}^{S,\vec{D}} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{31} \\ \delta_1 & c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{31} \\ \delta_3 & c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{33} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 & 0 & h_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & h_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{15} & 0 & 4\pi\beta_{11}^{S,\widehat{\varepsilon}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h_{15} & 0 & 0 & 0 & 4\pi\beta_{11} & 0 \\ q_3^{\widehat{\varepsilon}} & h_{31}^{S} & h_{31} & h_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4\pi\beta_{33} \end{vmatrix}, \tag{9}$$

детерминант устойчивости определяется одним из следующих шести выражений:

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3 \frac{T}{C^{\hat{\varepsilon},\vec{D}}} (c_{11}^{T,\vec{D}})^2 c_{33}^{T,\vec{D}} (c_{44}^{T,\vec{D}})^2 \frac{c_{11}^{T,\vec{D}} - c_{12}^{T,\vec{D}}}{2} (\beta_{11}^{T,\hat{\sigma}})^2 \beta_{33}^{T,\hat{\sigma}}; \tag{10}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3 \frac{T}{C^{\hat{\varepsilon},\vec{D}}} (c_{11}^{T,\vec{E}})^2 c_{33}^{T,\vec{E}} (c_{44}^{T,\vec{E}})^2 \frac{c_{11}^{T,\vec{E}} - c_{12}^{T,\vec{E}}}{2} (\beta_{11}^{T,\hat{\varepsilon}})^2 \beta_{33}^{T,\hat{\varepsilon}}; \tag{11}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3 \frac{T}{C^{\hat{\sigma},\vec{D}}} (c_{11}^{S,\vec{D}})^2 c_{33}^{S,\vec{D}} (c_{44}^{S,\vec{D}})^2 \frac{c_{11}^{S,\vec{D}} - c_{12}^{S,\vec{D}}}{2} (\beta_{11}^{T,\hat{\sigma}})^2 \beta_{33}^{T,\hat{\sigma}}; \tag{12}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3 \frac{T}{C^{\hat{\sigma},\vec{E}}} (c_{11}^{S,\vec{D}})^2 c_{33}^{S,\vec{D}} (c_{44}^{S,\vec{D}})^2 \frac{c_{11}^{S,\vec{D}} - c_{12}^{S,\vec{D}}}{2} (\beta_{11}^{S,\hat{\sigma}})^2 \beta_{33}^{S,\hat{\sigma}}; \tag{13}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3 \frac{T}{C^{\hat{\varepsilon},\vec{E}}} (c_{11}^{T,\vec{E}})^2 c_{33}^{T,\vec{E}} (c_{44}^{T,\vec{E}})^2 \frac{c_{11}^{T,\vec{E}} - c_{12}^{T,\vec{E}}}{2} (\beta_{11}^{S,\hat{\varepsilon}})^2 \beta_{33}^{S,\hat{\varepsilon}}; \tag{14}$$

$$D_y^{(10)} = (4\pi)^3 \frac{T}{C^{\hat{\sigma},\vec{E}}} (c_{11}^{S,\vec{E}})^2 c_{33}^{S,\vec{E}} (c_{44}^{S,\vec{E}})^2 \frac{c_{11}^{S,\vec{E}} - c_{12}^{S,\vec{E}}}{2} (\beta_{11}^{S,\hat{\varepsilon}})^2 \beta_{33}^{S,\hat{\varepsilon}}. \tag{15}$$

Для подсчета $D_y^{(10)}$ можно использовать любое из выражений (3)—(8), а для класса $6mm$ — любое из (10)—(15).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Д. В. Термодинамические работы. М.— Л., ГИТТЛ, 1950.
2. Семенченко В. К. «Журн. физ. химии», 21, 1461, 1947.
3. Семенченко В. К. «Журн. физ. химии», 31, 1420, 1957.
4. Семенченко В. К. «Изв. АН СССР», химия, 111, 2048, 1959.
5. Семенченко В. К. «Журн. физ. химии», 34, 1649, 1960.
6. Семенченко В. К. «Журн. физ. химии», 35, 2448, 1961.
7. Семенченко В. К. «Коллоидный журнал», 24, 323, 1962.
8. Семенченко В. К. «Кристаллография», 9, 611, 1964.
9. Семенченко В. К. «Термодинамика и кинетика фазовых переходов. Минск, Изд-во АН БССР, 1964.
10. Семенченко В. К. «Журн. физ. химии», 9, 2386, 1967.

Поступила в редакцию
11.4 1969 г.

Кафедра
физики кристаллов