

Классификация феноменологических моделей фазовых переходов с двумя параметрами порядка методами теории катастроф: $L = C_{2v}$

С. В. Павлов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра общей физики и физики конденсированного состояния.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: swcusp@mail.ru

Статья поступила 10.05.2017, подписана в печать 05.02.2018.

Проведена классификация феноменологических моделей фазовых переходов для двух однокомпонентных взаимодействующих параметров порядка методами эквивариантной теории катастроф. Построение моделей проводится не простым разложением термодинамического потенциала в ряд по степеням параметров порядка, а на основе числа управляющих параметров, зависящих от термодинамических параметров, варьируемых в эксперименте (температура, давление, химпотенциалы примесей и т. д.). Модели с группой симметрии параметров порядка $L = C_{2v}$ классифицируются по числу управляющих параметров от 2 до 5. Получена также бесконечная серия феноменологических моделей с биквадратным взаимодействием параметров порядка.

Ключевые слова: фазовые переходы, феноменологическая модель, теория катастроф, эквивариантные векторные поля.

УДК: 537.9. PACS: 77.80.Bh.

Введение

Задача построения феноменологических моделей фазовых переходов (ФП) в рамках современной теории естественным образом распадается на две задачи — угловую и радиальную [1]. В угловую задачу входит нахождение различных характеристик системы, определяемых только трансформационными свойствами параметра порядка (ПП) и не зависящих от конкретного вида термодинамического потенциала: определение всех возможных низкосимметричных фаз, перечисление числа доменов в каждой фазе и т. д. Геометрически точное и окончательное решение угловой задачи в феноменологической теории ФП позволило получить введение целого ряда таких понятий, как пространство компонент ПП, называемое ε -пространством, группа различных матриц представления (L -группа), по которой преобразуются компоненты ПП. Важным для дальнейшего рассмотрения является целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) — минимальное количество инвариантных комбинаций компонент ПП, от которых зависит термодинамический потенциал

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

где η_i — компоненты ПП, n — размерность представления, m — число инвариантов в базисе [1, 2].

Решением радиальной задачи является нахождение величины равновесного значения ПП, для чего необходимо знать конкретный вид термодинамического потенциала. Но это можно сделать, только используя модельные предположения.

Существуют два метода построения феноменологических моделей ФП. Первый основан на разложении термодинамического потенциала в степенной ряд по ПП вплоть до слагаемых $2n$ -й степени

($n > 1$). Второй метод использует для построения теории катастроф (теорию особенностей дифференцируемых отображений [3–5]), рассматривая точку ФП как вырожденную критическую точку функции термодинамического потенциала Φ , в которой $d\Phi = d^2\Phi = 0$. Этот метод имеет целый ряд преимуществ, главными из которых являются следующие. Во-первых, теория катастроф гарантирует построение структурно устойчивых моделей. Во-вторых, исходными данными служат только знание симметрии ПП, т. е. базисных инвариантов, от которых зависит термодинамический потенциал, и число параметров, варьируемых в эксперименте. В теории катастроф это управляющие параметры, являющиеся, по существу, феноменологическими коэффициентами. Более того, теория катастроф разделяет феноменологические коэффициенты на зависящие от внешних условий и на не зависящие от них. Последние называются модулями и определяют топологически различные области фазовой диаграммы моделей. В-третьих, постановка задачи для данной L -группы, т. е. группы симметрии ПП, позволяет проводить классификацию феноменологических моделей по числу параметров, варьируемых в эксперименте (температуры, давления, химпотенциалов примесей и т. д.), т. е. фактически по числу управляющих параметров. Начало такой классификации для двух эффективно однокомпонентных ПП положено в [6]. В работе [7] проведена классификация моделей с двухкомпонентным ПП для групп $L = C_{nv}$ ($n = 3, 4, 6$) с числом управляющих параметров от 1 до 6.

1. Построение феноменологических моделей фазовых переходов методами теории катастроф

Алгоритм построения феноменологических моделей методами теории катастроф с использованием

эквивариантных векторных полей подробно изложен в работах [8, 9], поэтому затронем только ключевые моменты.

Представим термодинамический потенциал в окрестности точки ФП, которая является вырожденной критической точкой [10–12], в формальный ряд по степеням ПП:

$$\Phi(\boldsymbol{\eta}) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k(\alpha_1, \dots, \alpha_m) \boldsymbol{\eta}^k, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\eta} = (\eta_1, \dots, \eta_n)$ — ПП, α_i — внешние термодинамические управляющие параметры, $k = (k_1, \dots, k_n)$, $k_i = \text{deg } \eta_i$.

Подходящей гладкой заменой переменных

$$\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\xi} + \mathbf{V}(\boldsymbol{\xi}) \quad (2)$$

можно удалить члены ряда, не влияющие на топологию фазовой диаграммы. При этом ряд (2) должен обеспечивать взаимно однозначную замену переменных, что выполняется при условии $\det \left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right) \neq 0$.

Это можно сделать, считая, что $\left. \frac{\partial V}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0$ для малых $\boldsymbol{\xi}$, причем функция $\mathbf{V}(\boldsymbol{\xi})$ также представима в виде формального ряда с неопределенными пока коэффициентами. Подставляя (2) в (1), разложим Φ в ряд по $\mathbf{V}(\boldsymbol{\xi})$ и учтем только линейный член:

$$\Phi(\boldsymbol{\xi} + \mathbf{V}(\boldsymbol{\xi})) = \Phi(\boldsymbol{\xi}) + \frac{\partial \Phi}{\partial \boldsymbol{\xi}} \mathbf{V}(\boldsymbol{\xi}). \quad (3)$$

Если рассмотреть в (3) слагаемые степени k , то можно подобрать такие коэффициенты ряда $\mathbf{V}(\boldsymbol{\xi})$, которые обратят в нуль все слагаемые этой степени. При этом появятся новые слагаемые, которые перенормируют оставшиеся коэффициенты ряда Φ . Повторяя процедуру для степени $k+1$ и выше, получаем итерационный процесс устранения всех степеней выше k .

Однако такой процесс при всей его прозрачности трудоемок и не учитывает симметрии ПП. В конструктивном методе первые члены разложения подбором параметров α_i на основании теоремы о неявной функции [3, 4] обращаются в нуль. Оставшиеся члены ряда (1) разбиваются на однородные

или квазиоднородные части $F = f_0 + f_1 + f_2 + \dots$ и на квазиоднородную часть наименьшей степени действуют эквивариантные векторные поля

$$V_k = \sum_i \nabla_i J_k \frac{\partial}{\partial \eta_i}, \quad \nabla_i J_k = \frac{\partial J_k}{\partial \eta_i}.$$

В результате находятся члены ряда, принадлежащие градиентному идеалу $V_k f_0 \in I_{\nabla f_0}$. Если при этом не получается конечная локальная алгебра, то процедура повторяется для полей V_{k1} , которые определяются как линейные комбинации операторов V_k , причем $V_{k1} f_0 = 0$ и $V_{k1} f_1 \in I_{\nabla f_1}$. Такой итерационный процесс дает в результате конечную локальную алгебру, которая вместе с мономами низших степеней и определяет топологию фазовой диаграммы для данного ЦРБИ и числа управляющих параметров.

В данной работе рассмотрена классификация моделей с двумя взаимодействующими однокомпонентными ПП ξ и η , не сопряженными по симметрии, т. е. для группы $L = C_{2v}$ с ЦРБИ из двух инвариантов $J_1 = \xi^2$, $J_2 = \eta^2$. Число управляющих параметров варьируется от $c = 2$ до $c = 5$, за исключением бесконечной серии с числом управляющих параметров $c = p + q - 2$ (при этом $p > 1$ и $q > 1$ — наибольшие показатели степеней слагаемых J_1 и J_2 в феноменологических моделях). Эта серия приведена в нижней строке классификационной таблицы.

В первом столбце таблицы указано число управляющих параметров c , во втором — термодинамический потенциал в безразмерной математической форме, соответствующий данному числу управляющих параметров, причем b_i — модули. В третьем столбце приведено число невырожденных критических точек μ , на которые распадается вырожденная критическая точка. Наконец, в последнем столбце приведены ссылки на источники, в которых исследованы фазовые диаграммы данных моделей. Так, в работах [1, 2, 13, 14] исследованы фазовые диаграммы моделей из бесконечной серии с $(p, q) = (2, 2), (2, 3), (2, 4), (3, 3), (3, 4)$, а также применительно к ФП в перовскитоподобных оксидах марганца [15], бетаин фосфатах [16], арсенидах марганца [17] и в некоторых соединениях, испытывающих ФП металл–диэлектрик [18]. В [19, 20]

Феноменологические модели с $L = C_{2v}$

c	Φ	μ	Литература
2	$a_1 J_1 + a_2 J_2 + J_1^2 + b_1 J_1 J_2 + J_2^2$	4	[1, 13]
3	$a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + J_1^3 + b_1 J_1 J_2 + J_2^2$	5	[1, 13]
4	$a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + a_4 J_1 J_2 + J_1^3 + b_1 J_1^2 J_2 + J_2^2$	6	[21]
5	$a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + a_4 J_1^3 + a_5 J_1 J_2 + b_1 J_1^2 J_2 + J_2^2 + J_1^4 + b_2 J_1^3 J_2$	8	[19]
5	$a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + a_4 J_1 J_2 + a_5 J_2^2 + J_1^3 + b_1 J_1^2 J_2 + b_2 J_1 J_2^2 + b_3 J_1^2 J_2^2 + J_2^3$	9	[22]
$p + q - 2$	$\Phi_1(J_1) + \Phi_2(J_2) + J_1^p + b J_1 J_2 + J_2^q$, $\Phi_1(J_1) = \sum_{k=1}^{p-1} a_k J_1^k, \quad \Phi_2(J_2) = \sum_{k=1}^{q-1} b_k J_2^k, \quad p \geq 2, q \geq 2$	$p + q$	[1, 13, 14, 22]

одна из моделей с числом управляющих параметров $c = 5$ рассмотрена применительно к несобственным ФП в одноосных сверхпроводниках. В работе [21] модель с $c = 4$ используется для описания квазисобственного сегнетоэлектрического ФП в минерале лавсоните. Феноменологическая модель из бесконечной серии с $(p, q) = (2, 4)$ применена в [22] для описания фазовых T - x -диаграмм твердых растворов изоморфных соединений $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ (МАРВВ) и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ (МАРСВ).

2. Фазовые диаграммы моделей

Из анализа уравнений состояния моделей, представленных в таблице, следует, что все они описывают четыре различные по симметрии фазы: I. $\eta = 0$, $\xi = 0$. II. $\eta \neq 0$, $\xi = 0$. III. $\eta = 0$, $\xi \neq 0$. VI. $\eta \neq 0$, $\xi \neq 0$.

Рассмотрим модель с двумя управляющими параметрами. Термодинамический потенциал в безразмерной математической форме имеет вид

$$\Phi = a_1 J_1 + a_2 J_2 + J_1^2 + b_1 J_1 J_2 + J_2^2,$$

или в пространстве ПП

$$\Phi = a_1 \eta^2 + a_2 \xi^2 + \xi^4 + b_1 \xi^2 \eta^2 + \eta^4. \quad (4)$$

Здесь a_1 и a_2 — варьируемые параметры, b_1 — модуль.

Равновесные значения ξ и η определяются из условия $d\Phi = 0$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} &= 2a_1 \eta + 2b_1 \xi^2 \eta + 4\eta^3 = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} &= 2a_2 \xi + 4\xi^3 + 2b_1 \xi \eta^2 = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Условия устойчивости термодинамического потенциала

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 \geq 0. \quad (6)$$

Совместное решение (5) и (6) определяет существование у системы, описываемой моделью (4), четырех устойчивых фаз:

- I. $\eta = 0, \xi = 0$ ($a_1 > 0, a_2 > 0$);
- II. $\eta^2 = -\frac{a_1}{2}, \xi = 0$ ($a_1 < 0, 2a_1 > b_1 a_2$);
- III. $\eta = 0, \xi^2 = -\frac{a_2}{2}$ ($a_2 < 0, 2a_2 > b_1 a_1$);
- IV. $\eta^2 = \frac{b_1 a_2 - 2a_1}{4 - b_1^2}, \xi^2 = \frac{b_1 a_1 - 2a_2}{4 - b_1^2}$
($b_1 a_2 > 2a_1, b_1 a_1 > 2a_2, b_1^2 < 4$).

Фазовая диаграмма модели (4) изображена на рис. 1. Фаза I имеет границу $a_1 = 0$ и $a_2 = 0$, фаза II — $a_1 = 0$ и $2a_1 = b_1 a_2$, фаза III — $a_1 = 0$ и $2a_2 = b_1 a_1$, фаза IV лежит между прямыми $2a_1 = b_1 a_2$ и $2a_2 = b_1 a_1$. Модель описывает только ФП второго рода. При этом на модуль накладывается условие $b_1^2 < 4$ (рис. 1, а). При $b_1^2 = 4$ модель неустойчива, а при $b_1^2 > 4$ модель не описывает фазу IV и топология фазовой диаграммы, как видно из рис. 1, б, отличается от топологии фазовой диаграммы с $b_1^2 < 4$. Это является характерным примером того, что модули в феноменологических моделях играют особую роль по сравнению с управляющими параметрами.

В модели с тремя управляющими параметрами

$$\Phi = a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + J_1^3 + b_1 J_1 J_2 + J_2^2 \quad (7)$$

появляются границы ФП первого рода (рис. 2). И здесь, как и в предыдущем случае, в зависимости от значения модуля топология фазовых диаграмм

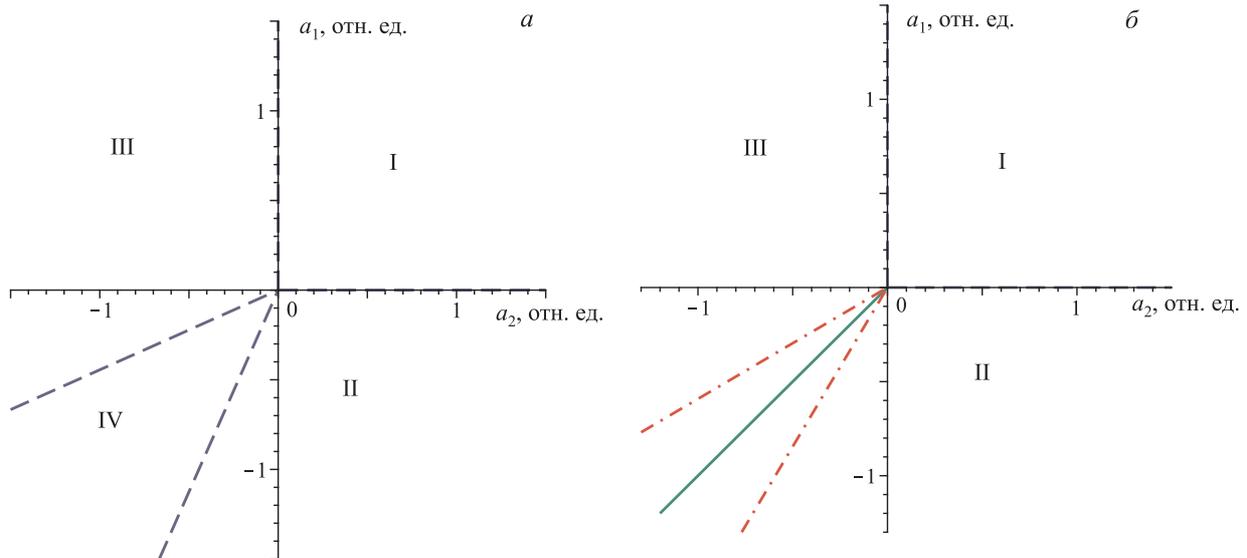


Рис. 1. Фазовая диаграмма модели (4): а — $b_1^2 < 4$, б — $b_1^2 > 4$. Штриховые линии — границы фазовых переходов второго рода, сплошные — границы фазовых переходов первого рода, штрихпунктирные — границы равновесия фаз

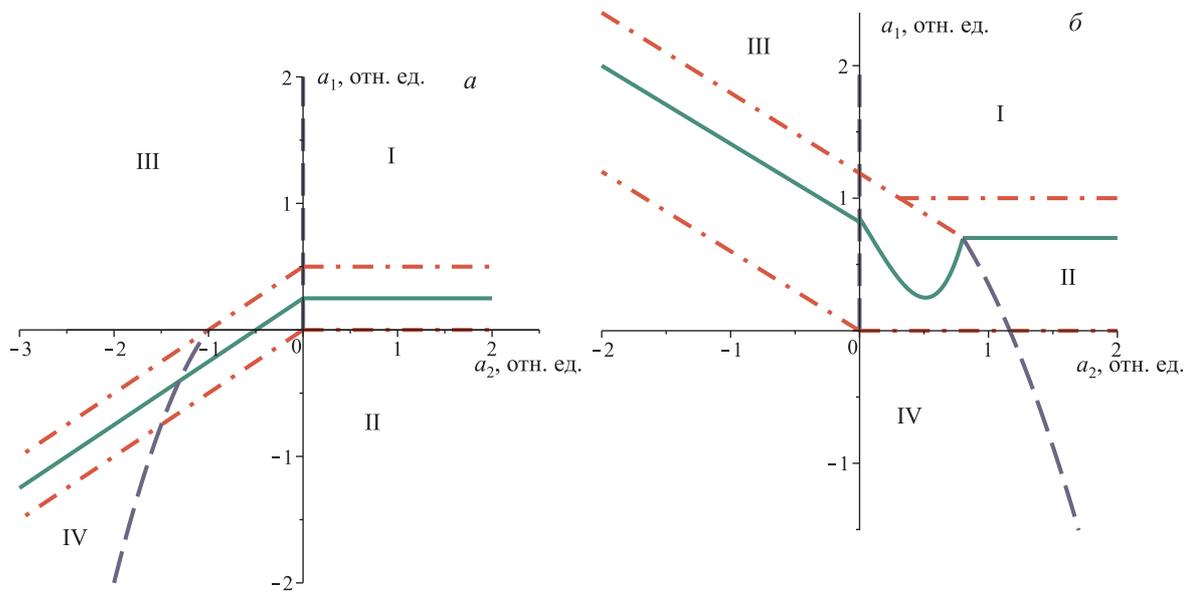


Рис. 2. Фазовая диаграмма модели (7): а — $b_1 > 0$, б — $b_1 < 0$. Штриховые линии — границы фазовых переходов второго рода, сплошные — границы фазовых переходов первого рода, штрихпунктирные — границы равновесия фаз

различна: при $b_1 < 0$ возникает граница фаз I–IV (рис. 2, б). Подробное исследование моделей с двумя взаимодействующими ПП проведено в работах Ю. М. Гуфана и др. [1, 13]. Отметим лишь то, что линии изоморфных ФП на фазовых диаграммах моделей появляются только при $p = 4$ или $q = 4$ [14].

Заключение

Применение для построения феноменологических моделей ФП методов теории катастроф с использованием эквивариантных векторных полей позволяет проводить классификацию моделей по числу управляющих параметров для данной симметрии ПП. На основе такого применения построены и классифицированы все феноменологические модели с двумя однокомпонентными взаимодействующими ПП и с числом управляющих параметров $c \leq 5$, а также бесконечная серия моделей с биквадратной связью между ПП. В перспективе дальнейших исследований возможно проведение подобной классификации для других L -групп и исследование фазовых диаграмм моделей с целью прослеживания эволюции особых точек (мультикритических точек, концевых точек изоморфных ФП и т. п.).

Список литературы

1. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982.
2. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. (Izyumov Yu.A., Syromyatnikov V.N. Phase Transitions and Crystal Symmetry. Kluwer Academic Publisher, 1990.)
3. Арнольд В.И. // УМН. 1975. **30**, № 5. С. 3. (Arnold V.I. // Russian Mathematical Surveys. 1975. **30**, N 5. P. 1.)

4. Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М. Особенности дифференцируемых отображений. Т. 1. Классификация критических точек, каустик и волновых фронтов. М.: Наука, 1982. (Arnold V.I., Gusein-Zade S.M., Varchenko A.N. Singularities of Differentiable Maps. 1. The Classification of Critical Sets, Caustics and Wave Fronts. Birkhäuser; Boston; Basel; Stuttgart, 1985.)
5. Арнольд В.И. Теория катастроф. М.: Наука, 1990. (Arnold V.I. Catastrophe Theory. Springer-Verlag, 2004.)
6. Изотова Т.М., Шамшин А.П., Матюшкин Э.В. // Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных и прикладных научных задач. Сессия ИВТН-2004: Сб. материалов. М.: 2004. http://www.ivtn.ru/2004/physmath/enter/r_pdf/dp04_30.pdf.
7. Павлов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2016. № 5. С. 37. (Pavlov S.V. // Moscow University Phys. Bull. 2016. N 5. P. 508.)
8. Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В. // УФН. 1991. **161**. № 6. С. 109. Kut'in E.I., Lorman V.L., Pavlov S.V. // Soviet Physics — Uspekhi. 1991. **34**, N 10. P. 497.)
9. Павлов С.В. Методы теории катастроф в исследованиях фазовых переходов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993.
10. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее применения. М.: Мир, 1980. (Poston T., Stewart I. Catastrophe Theory and Its Applications. Pitman, 1978.)
11. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984. (Gilmore R. Catastrophe Theory for Scientists and Engineers. A Wiley-interscience publication. John Wiley & Sons, 1981.)
12. Широков В.Б. // Вестник Южного научного центра. 2012. **8**, № 2. С. 3.
13. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. // ФТТ. 1980. **22**, № 2. С. 463.
14. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. // ФТТ. 1987. **29**, № 1. С. 8.
15. Asamitsu A., Moritomo Y., Kumai R. et al. // Phys. Rev. B. 1996. **54**, N 3. P. 1716.

16. Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Свиначев Ф.Б. и др. // ФТТ. 2016. **58**, № 7. С. 1351. (*Balashova E.V., Krichetsov B.B., Svinarev F.B.* et al. // *Phys. Solid State*. 2016. **58**, N 7. P. 1397.)
17. Асадов С.К., Завадский Э.А., Каменев В.И. и др. // ФТТ. 2000. **42**, № 9. С. 1649. (*Asadov S.K., Zavadskii E.A., Kamenev V.I.* et al. // *Phys. Solid State*. 2000. **42**, N 9. P. 1696.)
18. *Dmitriev V.P., Kuznetsov A.Yu., Bandilet O.* et al. // *Phys. Rev. B*. 2004. **70**, N 1. P. 014104.
19. Гуфан Ю.М., Сергиенко И.А., Кривицкий О.В. и др. // Кристаллография. 1997. **42**, № 4. С. 581. (*Guġan Yu.M., Sergienko I.A., Krivitskii O.V.* et al. // *Crystallography Reports*. 1997. **42**, N 4. P. 525.)
20. *Garg A., Chent D.-C.* // *Phys. Rev. B*. 1994. **49**, N 1. P. 479.
21. Павлов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 2. С. 46. (*Pavlov S.V.* // *Moscow University Phys. Bull.* 2013. **68**, N 2. P. 139.)
22. Кладенок Л.А. Дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону, 2004.

Classification of the phenomenological models of phase transitions with two interacting order parameters using the catastrophe theory: $L = C_{2v}$

S. V. Pavlov

Department of General Physics and Condensed Matter Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: swcusp@mail.ru.

The phenomenological models of phase transitions for two one-component interacting order parameters have been classified using the methods of the equivariant catastrophe theory. The models have been constructed based on the number of control parameters, which depend on the thermodynamic parameters varied in experiments (temperature, pressure, chemical potentials of impurities, etc.), rather than by simple expansion of the thermodynamic potential in series of order-parameter powers. The models with the order-parameter symmetry group $L = C_{2v}$ are classified in terms of the number of control parameters from two to five. An infinite series of the phenomenological models with biquadratic interaction of the order parameters was also obtained.

Keywords: phase transitions, phenomenological model, catastrophe theory, equivariant vector fields.

PACS: 77.80.Bh.

Received 10 May 2017.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **72**, No. 3. Pp. 329–333.

Сведения об авторе

Павлов Сергей Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-11-28, e-mail: swcusp@mail.ru.