

Феноменологические модели фазовых переходов с многокомпонентными взаимодействующими параметрами порядка: построение и классификация методами теории особенностей

С. В. Павлов^{1, *}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и физики конденсированного состояния. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 29.02.2024; после доработки 27.03.2024; подписана в печать 01.04.2024)

Построены феноменологические модели фазовых переходов для двух взаимодействующих параметров порядка — однокомпонентного и двухкомпонентного. Построение проводилось исходя из числа управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических условий, методами эквивариантной теории катастроф (теории особенностей), учитывающей симметрию параметров порядка. Проведена классификация феноменологических моделей по числу управляющих параметров. Построены фазовые диаграммы моделей и рассчитана теоретическая температурная зависимость теплоемкости, которая показала удовлетворительное качественное соответствие с экспериментальной зависимостью в кристалле эльпасолита Rb_2KInF_6 .

PACS: 77.80.Vh. УДК: 537.9.

Ключевые слова: фазовые переходы, феноменологическая модель, взаимодействующие параметры порядка, теория катастроф, эквивариантные векторные поля, эльпасолиты.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.79.2430501](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2430501)

ВВЕДЕНИЕ

Многие перовскитоподобные кристаллы ABX_3 , ABX_4 и A_3BX_6 испытывают два или три последовательных фазовых перехода (ФП). Это обусловлено поворотами октаэдрических групп, приводящих с понижением симметрии к появлению сегнетоэлектрических и/или сегнетоэластических свойств.

Нарушение симметрии, называемое «наклонным или вращательным искажением» октаэдров, экспериментально наблюдается в кристаллах перовскита типа ABX_3 [1]. Типичным представителем этих соединений является трихлорат цезия свинца CsPbCl_3 , в котором была обнаружена последовательность трех ФП [2]: $O_h^1(\text{Pm}\bar{3}\text{m}) \rightarrow D_{4h}^5(\text{P}4/\text{mbm}) \rightarrow D_{2h}^{17}(\text{Cmcm}) \rightarrow C_{2h}^2(\text{P}2_1/\text{m})$. Теоретико-групповой анализ [3] с применением метода эффективного потенциала [4] показал, что термодинамический потенциал зависит от инвариантов двух взаимодействующих параметров порядка (ПП): однокомпонентного ξ , отвечающего мягкой моде R_{25} , и двухкомпонентного $(\eta_1\eta_2)$, соответствующего моде M_3 . Целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) состоит из трех инвариантов: $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$, $I_2 = \eta_1^2\eta_2^2$, $I_3 = \xi^2$ и соответствует группе составного ПП (L -группе [4] или I -группе [5]) $L = D_{4h}$.

Соединения с кристаллической структурой типа эльпасолита $\text{A}_2^+\text{B}^{3+}\text{C}^+\text{Hal}_6$ (A и C — одновалентные металлы; B — трехвалентные металлы;

$\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с пространственной группой $O_h^5(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$ имеют широкое практическое применение в качестве лазерных [6], магнитных [7] и полупроводниковых материалов. Большинство кристаллов семейства испытывают последовательные ФП в тетрагональную, а затем в орторомбическую или моноклинную сингонии. Теоретико-групповой анализ показывает [8], что последовательные ФП $O_h^5(\text{Fm}\bar{3}\text{m}) \rightarrow C_{4h}^5(\text{I}4/\text{m}) \rightarrow C_{2h}^5(\text{P}2_1/\text{c})$ индуцируются по неприводимым представлениям (НП) τ_9 высокосимметричной фазы Γ -точки и X -точки зоны Бриллюэна с волновыми векторами $\mathbf{k}_{11} = 0$ и $\mathbf{k}_{10} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$ соответственно. При этом по $\tau_9(\mathbf{k}_{11})$ индуцируется ФП из высокосимметричной фазы в тетрагональную с возникновением компоненты $(\xi 00)$ трехкомпонентного ПП, НП $\tau_9(\mathbf{k}_{10})$ ассоциируется с ФП в моноклинную сингонию с возникновением двух компонент $(\eta_1\eta_2 0000)$ шестикомпонентного ПП. Применение метода эффективного потенциала [4] позволяет сделать вывод, что эта последовательность ФП описывается неравновесным термодинамическим потенциалом, зависящим от тех же трех базисных инвариантов, что и трихлорат цезия свинца.

Целью настоящей работы является построение, исследование и классификация феноменологических моделей, описывающих последовательности ФП в перовскитоподобных соединениях с группой симметрии ПП $L = D_{4h}$ с использованием методов эквивариантной теории катастроф (теории особенностей), а также сопоставление теоретических и экспериментальных температурных зависимостей теплоемкости в кристаллах.

* E-mail: swcusp@mail.ru

1. МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Феноменологические модели последовательных ФП с группой симметрии ПП $L = D_{4h}$ исследовались в работах [1, 3, 9–13]. При этом использовался традиционный метод построения — разложение неравновесного термодинамического потенциала $\Phi(I_1, I_2, I_3)$ в ряд по степеням ПП, точнее, по степеням базисных инвариантов с учетом степеней всех ПП до четвертой [9], шестой [3, 10–12], восьмой [13] и десятой [1] степеней. Такой метод корректно применим только для одного однокомпонентного ПП: учет членов четвертой степени описывает ФП второго рода, добавление члена шестой степени позволяет описать ФП первого рода и приводит к появлению на фазовой диаграмме трикритической точки. В разложении до восьмой и более высоких степеней однокомпонентного ПП на фазовой диаграмме добавляются линии изоструктурных ФП, оканчивающиеся концевыми критическими точками типа жидкость–пар [4, 5].

Применение этого метода для многокомпонентных и взаимодействующих ПП может привести к потере структурной устойчивости модели — появлению линий безгистерезисных ФП первого рода [5] или линий изоструктурных ФП, не оканчивающиеся критической точкой типа жидкость–пар [14] и т.д. Для устранения подобных парадоксальных, нефизичных результатов учитываются члены более высокого порядка в разложении термодинамического потенциала (см., напр., [5]). Однако такой путь приводит, вообще говоря, к качественно новой феноменологической модели с другой топологией фазовой диаграммы и ни в коей мере не устраняет парадоксов, возникших в ранее исследуемой модели.

Подход, основанный на применении методов теории особенностей (теории катастроф) имеет ряд преимуществ. Во-первых, он не требует малости ПП. Во-вторых, модели, построенные этими методами, являются структурно устойчивыми. Это означает адекватное описание физических свойств системы вблизи точки ФП при заданном числе управляющих параметров, а также гарантирует от появления нефизичных, структурно неустойчивых результатов. В-третьих, феноменологические коэффициенты в моделях разделяются на два типа: управляющие параметры, зависящие от внешних термодинамических условий (температуры, давления, химпотенциалов примесей и др.), и так называемые модули, которые не зависят от внешних условий на термостате и только определяют топологию фазовой диаграммы модели. Варьирование модулей может привести к нефизичным результатам, как уже отмечалось выше. Наконец, в-четвертых, этот метод позволяет классифицировать феноменологические модели по числу управляющих параметров для каждой конкретной L -группы. В общих чертах задачу построения феноменологических моделей методами теории катастроф можно изложить следующим образом.

Пусть дана некоторая система, на которую, вообще говоря, могут быть наложены условия симметрии. Свойства системы описываются гладкой функцией F , явный вид которой неизвестен, но известно, что функция зависит от n переменных (ПП) и m внешних параметров, варьируемых в эксперименте. Нужно найти отрезок ряда Тейлора функции F , с помощью которого можно адекватно описать свойства системы вблизи точки или точек ФП, которые математически являются вырожденными критическими точками функции F , для данного числа внешних управляющих параметров. Решение таких задач — одна из основных целей теории катастроф.

Схема решения сформулированной выше задачи может быть такой. Разложим функцию F в формальный ряд Тейлора (не обязательно сходящийся) в вырожденной критической точке [15–17] $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, \dots, x_{0n})$, $\det \left\| \frac{d^2\Phi}{dx_{0i}dx_{0j}} \right\| = 0$, за которую без ограничения общности можно принять точку ноль. Поскольку F зависит от m внешних термодинамических параметров, то от них также зависят коэффициенты разложения. Поэтому можно подобрать такие значения внешних параметров, при которых ровно m коэффициентов разложения при наименьших степенях обращаются в нуль. При этом свойства функции, как правило, изменяются. Далее, возможна такая гладкая нелинейная замена переменных, которая позволяет удалить последние члены разложения более высоких степеней (бесконечный «хвост» ряда Тейлора), а оставшиеся члены будут определять свойства функции F в точке \mathbf{x}_0 . Они называются ростком функции F .

Следовательно, росток находится между начальными членами, которые исключаются с помощью управляющих параметров и которые в теории катастроф называются деформацией и последними членами (т.е. бесконечным «хвостом»), которые удаляются в результате гладкой замены переменных. Именно росток вместе с начальными членами разложения, т.е. деформацией, определяют свойства системы с m внешними управляющими параметрами и n переменными в окрестности точки \mathbf{x}_0 .

Чтобы определить конкретный вид деформации, росток функции подвергается действию эквивариантных векторных полей [18, 19] — дифференциальных операторов, сохраняющих симметрию термодинамической системы

$$U_k = \sum_{i,m} (\nabla_i I_k \nabla_i I_m) \frac{\partial}{\partial I_m}, \quad (1)$$

где $\nabla_i I_k = \frac{\partial I_k}{\partial x_i}$. Действие этих полей на «хвост» ряда Тейлора определяет члены, не существенные в модели с данным числом управляющих параметров, так называемый идеал [17–19]. Оставшиеся слагаемые представляет собой нормальную форму функции, которая и является феноменологической моделью для данного числа управляющих параметров.

Подробно алгоритм построения феноменологических моделей ФП изложен в работах [18–21], он также широко применяется различными авторами в построении и исследовании структурно устойчивых моделей [22–34].

Для построения простейшей феноменологической модели с двумя управляющими параметрами с группой ПП $L = D_{4h}$ проведем разложение неравновесного термодинамического потенциала $\Phi(I_1, I_2, I_3)$ в формальный ряд по степеням базисных инвариантов:

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_2 + b_1 I_3 + a_3 I_1^2 + a_4 I_2^2 + b_2 I_3^2 + \dots$$

и подействуем эквивариантными векторными полями, построенными по формуле (1) на «хвост» ряда Тейлора. Эквивариантные векторные поля для данной L -группы имеют вид:

$$U_1 = I_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} + I_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2}, \quad (2)$$

$$U_2 = I_2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} + I_1 I_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2}, \quad (3)$$

$$U_3 = I_3 \frac{\partial}{\partial \xi}. \quad (4)$$

Уравнения (2)–(4) можно записать в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 & I_2 & 0 \\ I_2 & I_1 I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \\ \frac{\partial}{\partial \eta_2} \\ \frac{\partial}{\partial \xi} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Из (5) видно, что матрица 3×3 — блочно-диагональная, следовательно, группа $L = D_{4h}$ приводима: $D_{4h} = C_{4v} \oplus C_i$. Следует особо отметить, что здесь речь идет именно о группах ПП, а не о кристаллографических группах, которым они изоморфны.

Следовательно, модель с $L = D_{4h}$ с двумя управляющими параметрами можно представить в виде, стандартном для взаимодействующих ПП: $\Phi = \Phi(\eta) + \Phi(\xi) + \Phi(\eta\xi)$, где $\Phi(\eta) = a_1 I_1 + \mu_1 I_2 + I_1^2$ — структурно устойчивая модель для $L = C_{4v}$ [19, 21], $\Phi(\xi) = b_1 \xi^2 + \xi^4$ — потенциал Ландау для однокомпонентного ПП, а третье слагаемое содержит мономы $I_1^\alpha I_2^\beta I_3^\gamma$, при этом α, β и γ подбираются таким образом, чтобы мономы не попали в градиентный идеал I_∇ [17–19]. Здесь и далее термодинамический потенциал записывается в безразмерной математической форме, при этом коэффициенты при высших степенях равны единице. В размерном физическом потенциале для обеспечения глобальной минимальности термодинамического потенциала они должны быть положительными и их варьирование не меняет топологию фазовой диаграммы.

Полученная таким образом модель с двумя управляющими параметрами имеет вид в пространстве базисных инвариантов

$$\Phi = a_1 I_1 + I_1^2 + b_1 I_3 + I_3^2 + \mu_1 I_2 + \mu_2 I_1 I_3 + \mu_3 I_2 I_3$$

или в пространстве ПП

$$\Phi = a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + (\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + b_1 \xi^2 + \xi^4 + \mu_1 \eta_1^2 \eta_2^2 + \mu_2 (\eta_1^2 + \eta_2^2) \xi^2 + \mu_3 \eta_1^2 \eta_2^2 \xi^2 \quad (6)$$

В формуле (6) a_1 и b_1 управляющие параметры, $\mu_1 - \mu_3$ — модули, роль которых более подробно будет обсуждаться в следующем разделе.

Заметим, что в модели (6) присутствуют все члены второго и четвертого порядков, но только одно слагаемое шестого порядка. В этом одно из отличий построения методами теории особенностей, когда алгоритм определения деформации точно показывает, какие члены разложения существенны, а какие нет для данного числа управляющих параметров. Другими словами, здесь добавление слагаемых шестого порядка либо не меняет топологию фазовой диаграммы, либо приводит к модели с другим, большим числом управляющих параметров, когда эти слагаемые могут оказаться существенными.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ И АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Феноменологические модели с симметрией ПП, отвечающей L -группе $L = D_{4h}$, допускают существование восьми различных фаз (см. табл. 1): высокосимметричной кубической, тетрагональной, четырех ромбических и двух моноклинных. В модели с двумя управляющими параметрами (6), кроме высокосимметричной фазы (000), реализуются фазы $(\eta 00)$, (00ξ) , $(\eta 0\xi)$ или $(\eta\eta 0)$, (00ξ) , $(\eta\eta\xi)$.

Таблица 1. Фазы, реализующиеся в феноменологических моделях с $L = D_{4h}$

№	Фаза	Сингония	Параметры порядка
1	(000)	Кубическая	$\eta_1 = \eta_2 = \xi = 0$
2	(00ξ)	Тетрагональная	$\eta_1 = \eta_2 = 0, \xi \neq 0$
3	(η00)	Ромбическая	$\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0, \xi = 0$
4	(ηη0)	Ромбическая	$\eta_1 = \eta_2 \neq 0, \xi = 0$
5	(η0ξ)	Ромбическая	$\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0, \xi \neq 0$
6	(ηηξ)	Ромбическая	$\eta_1 = \eta_2 \neq 0, \xi \neq 0$
7	(η ₁ η ₂ 0)	Моноклинная	$\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0, \xi = 0$
8	(η ₁ η ₂ ξ)	Моноклинная	$\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0, \xi \neq 0$

Фазовый переход из высокосимметричной фазы в низкосимметричную $(\eta 00)$ или $(\eta\eta 0)$ происходит в точке $a_1 = 0$ в зависимости от значения модуля μ_1 . Самая низкосимметричная фаза $(\eta_1 \eta_2 \xi)$ в модели (6) не реализуется. Фазовый переход в фазу $(\eta 00)$ или в фазу $(\eta\eta 0)$ происходит при разных

значениях модуля μ_1 . Воспользуемся этим простым примером, чтобы показать, как модуль μ_1 стратифицирует фазовую диаграмму модели (6), то есть разбивает на области (страты), в каждом из которых либо реализуется переход в ту или другую фазу, либо фазовый переход отсутствует. Для этого найдем равновесные значения компонент параметра порядка модели (6) из уравнений состояния:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = 2a_1\eta_1 + 2\mu_1\eta_1\eta_2^2 + 2\mu_2\eta_1\xi^2 + 2\mu_3\eta_1\eta_2^2\xi^2 + 4(\eta_1^2 + \eta_2^2)\eta_1 = 0, \quad (7a)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} = 2a_1\eta_2 + 2\mu_1\eta_1^2\eta_2 + 2\mu_2\eta_2\xi^2 + 2\mu_3\eta_1^2\eta_2\xi^2 + 4(\eta_1^2 + \eta_2^2)\eta_2 = 0, \quad (7b)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = 2b_1\xi + 2\mu_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)\xi + 2\mu_3\eta_1^2\eta_2^2\xi + 4\xi^3 = 0 \quad (7c)$$

и условий устойчивости фаз:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1^2} = 2a_1 + 2\mu_1\eta_2^2 + 2\mu_2\xi^2 + 2\mu_3\eta_2^2\xi^2 + 12\eta_1^2 + 4\eta_2^2 \geq 0, \quad (8a)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2^2} = 2a_1 + 2\mu_1\eta_1^2 + 2\mu_2\xi^2 + 2\mu_3\eta_1^2\xi^2 + 12\eta_2^2 + 4\eta_1^2 \geq 0, \quad (8b)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} = 2b_1 + 2\mu_2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + 2\mu_3\eta_1^2\eta_2^2 + 12\xi^2 \geq 0, \quad (8c)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \xi} = 4\mu_2\eta_1\xi + 4\mu_3\eta_1\eta_2^2\xi, \quad (8d)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} = 4\mu_1\eta_1\eta_2 + 4\mu_3\eta_1\eta_2\xi^2 + 8\eta_1\eta_2, \quad (8e)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2 \partial \xi} = 4\mu_2\eta_2\xi + 4\mu_3\eta_1^2\eta_2\xi, \quad (8f)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2^2} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \geq 0, \quad (8g)$$

$$\det \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1^2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \xi} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2^2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2 \partial \xi} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \xi} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2 \partial \xi} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \end{vmatrix} \geq 0. \quad (8h)$$

Решение уравнений (7) предполагает существование шести фаз на фазовой диаграмме:

- фаза (000): $\eta_1 = \eta_2 = 0, \xi = 0$;
- фаза (00 ξ): $\eta_1 = \eta_2 = 0, \xi \neq 0$;
- фаза (η 00): $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0, \xi = 0$;
- фаза (η 0 ξ): $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0, \xi \neq 0$;

- фаза ($\eta\eta$ 0): $\eta_1 = \eta_2 \neq 0, \xi = 0$;
- фаза ($\eta\eta\xi$): $\eta_1 = \eta_2 \neq 0, \xi \neq 0$.

Подставляя эти решения в (8), найдем условия устойчивости фаз. Фаза (000) устойчива при $a_1 > 0$ и $b_1 > 0$ для любых значений модуля μ_1 , а также $\mu_2 > 0$ и $\mu_3 > 0$.

На фазовой диаграмме модели (6) фазы (η 00) и ($\eta\eta$ 0) не могут сосуществовать, поскольку топологию фазовой диаграммы определяет величина модуля μ_1 . Из уравнений состояния (7) следует, что в фазе (η 00) $\eta_1 = \sqrt{-\frac{a_1}{2}}, \eta_2 = 0, \xi = 0$. Из условий устойчивости следует, что она реализуется при $a_1 \leq 0$, гессиан (8h) равен $a_1^2\mu_1 \geq 0$, откуда следует, что фаза (η 00) существует при $\mu_1 \geq 0$. В фазе ($\eta\eta$ 0) $\eta_1 = \eta_2 = \sqrt{-\frac{a_1}{\mu_1+4}}, \xi = 0$, при этом гессиан (8h) $\frac{16a_1^2\mu_1}{\mu_1+4} \geq 0$ при $\mu_1 \in (-4; 0)$. Для остальных значений μ_1 потенциал (6) не является структурно устойчивым.

Иными словами, модель с двумя управляющими параметрами не описывает фазовый переход между фазами (η 00) и ($\eta\eta$ 0). Фазовые диаграммы модели (6) для различных значений модуля μ_1 приведены на рис. 1.

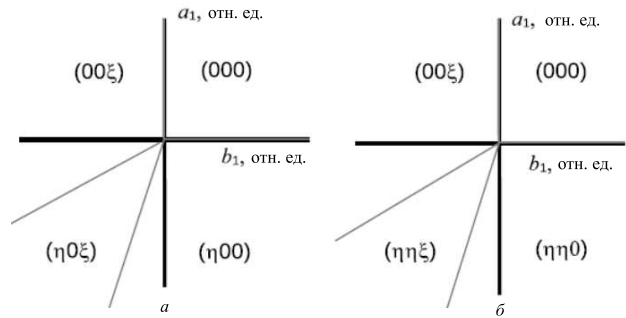


Рис. 1. Фазовые диаграммы модели (6) для различных значений модуля μ_1 : а — $\mu_1 = 1$, б — $\mu_1 = -1$

Одним из преимуществ построения феноменологических моделей методами теории катастроф является возможность провести их классификацию по числу управляющих параметров для данной группы ПП, то есть L -группы. В табл. 2 представлены модели для $L = D_{4h}$ — двух взаимодействующих ПП, один из которых двухкомпонентный, второй — однокомпонентный. В первом столбце табл. 2 указано число управляющих параметров моделей, во втором — феноменологические модели Φ , соответствующие данному числу управляющих параметров, записанные в безразмерной математической форме, в третьем указана кратность μ вырожденной критической точки, которой является точка ФП. Величина μ определяет максимальное число невырожденных критических точек на фазовых диаграммах моделей, на которые распадается исходная вырожденная критическая точка в нуле при изменении управляющих параметров.

Таблица 2. Феноменологические модели с $L = D_{4h}$

с	Φ	μ
2	$a_1 I_1 + \mu_1 I_2 + b_1 I_3 + \mu_2 I_1 I_3 + \mu_3 I_2 I_3 + I_1^2 + I_3^2$	6
4	$a_1 I_1 + b_1 I_3 + b_2 I_3^2 + c_1 I_1 I_3 + \mu_1 I_2 + \mu_2 I_2 I_3 + \mu_3 I_1 I_3^2 + \mu_4 I_2 I_3^2 + I_1^2 + I_3^3$	9
3	$a_1 I_1 + a_2 I_2 + b_1 I_3 + \mu_1 I_2^2 + \mu_2 I_1 I_3 + \mu_3 I_2 I_3 + \mu_4 I_2^2 I_3 + I_1^2 + I_3^3$	8
6	$a_1 I_1 + a_2 I_2 + b_1 I_3 + b_2 I_3^2 + c_1 I_1 I_3 + c_2 I_2 I_3 + \mu_1 I_2^2 + \mu_2 I_1 I_3^2 + \mu_3 I_2 I_3^2 + \mu_4 I_2^2 I_3 + \mu_5 I_2^2 I_3^2 + I_1^2 + I_3^3$	12

Число модулей в модели, называемое модальностью m , связано с кратностью μ и коразмерностью семейства функций простым соотношением [17, 18]

$$\mu = m + c + 1.$$

Некоторые модели, построенные методами теории катастроф, могут совпадать с моделями, построенными традиционным методом простого разложения в ряд Тейлора. Однако есть существенное отличие. Не все феноменологические коэффициенты в термодинамическом потенциале зависят от параметров, варьируемых в эксперименте. Как уже отмечалось выше, варьирование модулей может привести к появлению на фазовой диаграмме модели парадоксальных нефизичных результатов.

На рис. 2 схематично представлены сечения фазовой диаграммы модели с шестью управляющими параметрами. Как видно из рисунка, эта модель описывает все возможные низкосимметричные фазы.

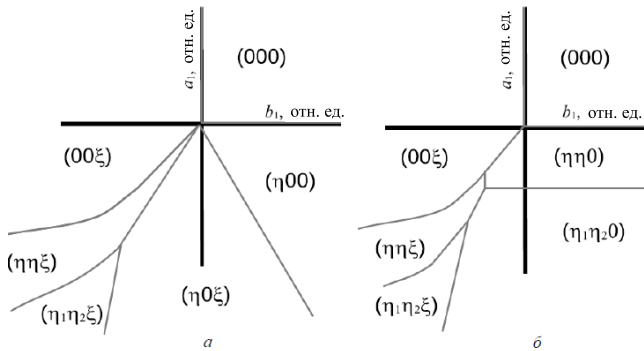


Рис. 2. Сечения фазовой диаграммы модели с шестью управляющими параметрами (табл. 2). Знаки феноменологических коэффициентов; $a - a_2 > 0, c_1 < 0, b_2 < 0, c_2 < 0, \mu_1 > 0, \mu_2 > 0, \mu_3 < 0, \mu_4 < 0, \mu_5 > 0$; $b - a_2 < 0, c_1 > 0, b_2 < 0, c_2 < 0, \mu_1 > 0, \mu_2 > 0, \mu_3 < 0, \mu_4 < 0, \mu_5 > 0$

В рамках модели с тремя управляющими параметрами рассчитана теоретическая зависимость аномальной части теплоемкости и сопоставлена с экспериментальными данными эльпасолита Rb_2KInF_6 [35]. Это соединение при комнатной температуре имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии $O_h^5(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$ и испыты-

вает два последовательных фазовых перехода — в тетрагональную фазу с симметрией $C_{4h}^5(I4/m)$ при $T_{c1} = 283 \text{ K}$, затем в моноклинную фазу с симметрией $C_{2h}^5(P2_1/c)$ при температуре $T_{c2} = 264 \text{ K}$.

Аномальная часть теплоемкости рассчитывается по формуле

$$C_p = -2T(a'_1(\eta_1 \frac{\partial \eta_1}{\partial T} + \eta_2 \frac{\partial \eta_2}{\partial T}) + b'_1 \xi \frac{\partial \xi}{\partial T})$$

в предположении, что коэффициенты a_1 и b_1 в термодинамическом потенциале линейно зависят от температуры $a_1 = a'_1(T/T_1 - 1)$ и $b_1 = b'_1(T/T_2 - 1)$. Здесь T — абсолютная температура, $a'_1 > 0$ и $b'_1 > 0$ не зависят от температуры. Частные производные компонент ПП определяются посредством дифференцирования уравнений состояния (7) по температуре и последующего решения линейной системы из трех уравнений, неизвестными в которой являются производные ПП по температуре. Аналитический расчет крайне затруднителен, поэтому теоретическая зависимость теплоемкости от температуры определялась с помощью компьютерной программы Maple. Эта зависимость приведена на рис. 3.

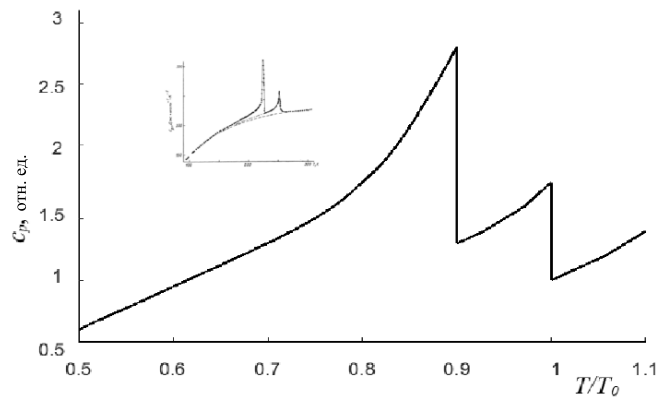


Рис. 3. Теоретическая температурная зависимость аномальной части теплоемкости, рассчитанная по модели с тремя управляющими параметрами. На вставке — экспериментальные данные эльпасолита Rb_2KInF_6 [35]

На вставке приведены экспериментальные результаты аномальной части теплоемкости в Rb_2KInF_6 по данным работы [35]. Как видно из рис. 3, теоретическая кривая теплоемкости удовлетворительно описывает данные эксперимента. Заметим, что аналогичные аномалии

физических свойств наблюдаются также в других эльпасолитах, в частности в Rb_2KScF_6 [36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория особенностей дифференцируемых отображений (теория катастроф) закрывает пробел в математическом аппарате феноменологической теории фазовых переходов. Строгие математические и конструктивные методы, основанные на теоремах, позволяют строить структурно устойчивые модели, и это особенно актуально для многокомпонентных и взаимодействующих параметров порядка. Сама постановка задачи для построения струк-

турно устойчивых моделей достаточно проста и состоит из двух пунктов: а) знание ЦРБИ; б) задание числа управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических условий. Феноменологические коэффициенты моделей делятся на два типа: на управляющие параметры, зависящие от внешних условий, и на модули — не зависящие от внешних условий и только определяющие топологический тип фазовой диаграммы. Классификация моделей фазовых переходов по симметрии параметра порядка и числу управляющих параметров позволяет использовать готовые структурно устойчивые модели с разной степенью сложности и размерности фазовых диаграмм в зависимости от числа управляющих параметров (температуры, давления, хипотенциалов примесей и т.д.).

- [1] *Ri K.S., Xu C., Jang K. O. et al.* // *Physica B.* **424**. 20. (2013).
- [2] *Fujii Y., Heshino S., Yamada Y., Shirane G.* // *Phys. Rev.* **B9**, N 10. 4549. (1974).
- [3] *Ларин Е.С.* // ФТТ. **26**, № 10. 3019. (1984).
- [4] *Гуфан Ю.М.* // Структурные фазовые переходы. М., 1982.
- [5] *Изьомов Ю.А., Сыромятников В.Н.* // Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984.
- [6] *Tanzer P.A., Duan C.-K., Jia G., Cheng B.-M.* // *J. Solid State Chem.* **188**. 105. (2012).
- [7] *Sosman L.P., Yokaichiya F., Bordallo H.N.* // *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, N 14. 2210. (2009).
- [8] *Sevryukov R.G., Safonov I.N., Molokeev M.S., Misyul S.V.* // *J. of Siberian Federal University, Mathematics & Physics.* N9(1), 108. (2016).
- [9] *Спиваков А. А.* // Труды пятого международного молодёжного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)». 2016. **2**, С. 181.
- [10] *Dmitriev V.P., Kuznetsov A.Yu., Bandilet O. et al.* // *Phys. Rev. B.* **70**, N 1. 014104. (2004).
- [11] *Torgashev V.I., Dvorak V., Smutny F.* // *Phys. Stat. Sol. (b).* **126**, N 2. 459. (1984).
- [12] *Polomska M.* // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* **74**, N 4. 409. (2001).
- [13] *Сафонов И. Н.* // Сборник материалов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектив Свободный-2015», посвященной 70-летию Великой Победы. Красноярск, Сибирский федеральный университет, 15-25 апреля 2015 г. Красноярск, 2015. С. 42.
- [14] *Galam S., Hatch D.M.* // *Phys. Rev. B.* **34**, N 11. 7813. (1986).
- [15] *Постон Т., Стюарт И.* // Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980.
- [16] *Гилмор Р.* // Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984.
- [17] *Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М.* // Особенности дифференцируемых отображений. М.: МЦНМО, 2009.
- [18] *Кутьбин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В.* // УФН. **161**, № 6. 109. (1991).
- [19] *Павлов С.В.* // Методы теории катастроф в феноменологии фазовых переходов. М.: Инфра-М. 2020.
- [20] *Павлов С.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 2. 62. (2016). (*S. V. Pavlov* // *Moscow Univ. Phys. Bull.* **71**, N 2. 202 (2016)).
- [21] *Павлов С.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 5. 37. (2016). (*S. V. Pavlov* // *Moscow Univ. Phys. Bull.* **71**, N 5. 508 (2016)).
- [22] *Прохоров А.Н., Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. и др.* // ДАН СССР. **277**, № 6. 1369. (1984).
- [23] *Гуфан Ю.М., Урушадзе Г.Г., Широков В.Б.* // ДАН СССР. **277**, № 6. 1365. (1984).
- [24] *Шамшин А.П. Изотова Т.М., Матюшкин Э.В., Десятиченко А.В.* // Изв. РАН, сер. физ. **68**, № 7. 945. (2004).
- [25] *Борлаков Х.Ш., Борлаков А.Х., Шаймиев Р.Ш.* // Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. № 1. 38. (2011).
- [26] *Таланов В.М., Широков В.Б., Иванов В.В., Таланов М.В.* // Кристаллография. **58**, № 1. 101. (2013).
- [27] *Li L., Kim I., Jang K., Ri K., Cha J.* // *J. Appl. Phys.* **114**. 034104. (2013).
- [28] *Talanov V. M., Shirokov V. B., Ivanov V. V., Talanov M. V.* // *Crystallography Reports.* **60**. N 1. 101. (2015).
- [29] *Talanov M.V., Shirokov V.B., Talanov V.M.* // *Physical Chemistry Chemical Physics.* **18**. N 15. 10600. (2016).
- [30] *Kim I.H., Kim I.H., Jang K.O. et al.* // *Phase. Transit.* **91**, N 12. 1189. (2018).
- [31] *Jang K.O., Kim I.H., Kim I.H. et al.* // *Nanoceramics.* Available at SSRN 3659802. <https://ssrn.com/abstract=3659802> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3659802>
- [32] *Kim I.H., Jang K.O., Kim I.H., Li L.* // *Phase. Transit.* **91**, N 3. 239. (2018).
- [33] *Jang K.O., Kim I.H., Kim I.H., Im S.G. et al.* // *Phase Transitions.* **93**, N 5. 439. (2020).
- [34] *Kim I.H., Kim I.H., Im S. G., Jang K.O.* // *Physica B: Condensed Matter.* **639**. 15 August. 413961. (2022).
- [35] *Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В. и др.* // ФТТ. **34**, № 11. 3493. (1992).
- [36] *Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В. и др.* // ФТТ. **34**. № 7. 2185. (1992).

Phenomenological Models of Phase Transitions with Multicomponent Interacting Order Parameters: Construction and Classification by Methods of Singularity Theory

S. V. Pavlov

*Department of of General Physics and Condensed Matter Physics, Faculty of Physics,
Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia
E-mail: swcusp@mail.ru*

Phenomenological models of phase transitions for two interacting order parameters, one-component and two-component, are constructed. The construction was carried out based on the number of control parameters depending on external thermodynamic conditions by methods of the equivariant catastrophe theory (singularity theory), taking into account the symmetry of the order parameters. The classification of phenomenological models according to the number of control parameters is carried out. Phase diagrams of the models are constructed and the theoretical temperature dependence of the heat capacity is calculated, which shows a satisfactory qualitative correspondence with the experimental dependence in the Rb_2KInF_6 elpasolite crystal

PACS: 77.80.Bh.

Keywords: phase transitions, phenomenological model, interacting order parameters, catastrophe theory, equivariant vector fields, elpasolites.

Received 29 February 2024.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 3. Pp. .

Сведения об авторе

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