

УДК 537.9

ПОСТРОЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ КАТАСТРОФ

© 2019 г. С. В. Павлов*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия*

**E-mail: swcusp@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Методами теории катастроф с использованием эквивариантных векторных полей, учитывающих симметрию термодинамической системы, построены феноменологические модели фазовых переходов для двух- и трехкомпонентных параметров порядка. Проведена классификация моделей по числу управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических условий. Построены фазовые диаграммы некоторых моделей и рассчитаны теоретические температурные зависимости тепловых свойств. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показало удовлетворительное качественное соответствие.

DOI: 10.1134/S0367676519090199

ВВЕДЕНИЕ

Феноменологическая теория фазовых переходов должна быть полностью основана на строгих математических методах. Теория групп позволяет на основе знания группы высокосимметричной фазы кристалла G_0 перечислить все низкосимметричные фазы, в которые возможен фазовый переход, и для каждой фазы определить размерность параметров порядка. С помощью теории инвариантов вычисляются инвариантные комбинации компонент параметра порядка (базисные инварианты), от которых зависит термодинамический потенциал. Но для определения фазовых диаграмм и нахождения зависимостей физических свойств от внешних воздействий – температуры, давления и т.п. вблизи точек фазового перехода – нужно переходить к модельным представлениям. Любая физическая модель есть упрощенная версия физической системы, сохраняющая ее основные и главные черты. А основные черты термодинамической системы, испытывающей фазовый переход, – глобальная минимальность и структурная устойчивость. Для обеспечения термодинамической устойчивости системы потенциал не должен допускать бесконечно больших флуктуаций параметра порядка, приводящих к бесконечному выигрышу в энергии. Для этого требуется, чтобы термодинамический потенциал имел глобальный минимум при конечных значениях параметра порядка. Понятие структурной устойчи-

вости для феноменологии фазовых переходов является одним из важнейших, поскольку в разряд физических явлений можно отнести лишь те, которые обладают достаточной повторяемостью в эксперименте. Значит, феноменологическая модель, описывающая свойства такой системы, должна быть структурно устойчива.

Явный вид термодинамического потенциала согласно теории Ландау [1] задается в виде конечного отрезка разложения в степенной ряд по инвариантным комбинациям параметров порядка. Глобальная минимальность обеспечивается тем, что члены высших степеней в разложении имеют четные степени и положительные коэффициенты. Условие структурной устойчивости всегда выполняется только в случае одного однокомпонентного параметра порядка. Для многокомпонентных параметров порядка структурную устойчивость моделей обеспечить удастся далеко не всегда.

Применение методов теории катастроф делает возможным построение структурно устойчивых феноменологических моделей. При этом исходными данными служат только знание целого рационального базиса инвариантов (ЦРБИ) и число управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических величин (температуры, давления, химпотенциалов примесей и т.д.). И самое главное, такая постановка задачи позволяет проводить классификацию феноменологических моделей по числу управляющих параметров для дан-

ного набора базисных инвариантов. Целью данной работы является начало проведения такой классификации на основе построения структурно устойчивых моделей методами эквивариантной теории катастроф.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Алгоритм построения феноменологических моделей методами теории катастроф с использованием эквивариантных векторных полей подробно изложен в работах [2, 3], поэтому затронем только ключевые моменты.

Представим термодинамический потенциал в окрестности точки фазового перехода, которая является вырожденной критической точкой [4, 5], в формальный ряд по степеням параметра порядка

$$\Phi(\bar{\eta}) = \sum_{q=1}^{\infty} a_q(\alpha_1, \dots, \alpha_m) \bar{\eta}^q, \quad (1)$$

где $\bar{\eta} = (\eta_1, \dots, \eta_n)$ – параметр порядка, a_q – феноменологические коэффициенты, α_i – внешние термодинамические управляющие параметры, $q = (q_1, \dots, q_n)$, $q_i = \deg \eta_i$.

Подходящей гладкой заменой переменных

$$\bar{\eta} = \bar{\xi} + V(\bar{\xi}), \quad (2)$$

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

$\frac{\partial V}{\partial \bar{\xi}} \Big|_{\bar{\xi}=0} = 0$ для малых $\bar{\xi}$, причем функция $V(\bar{\xi})$ также представима в виде формального ряда с неопределенными пока коэффициентами. Подставляя (2) в (1), разложим Φ в ряд по $V(\bar{\xi})$ и учтем только линейный член:

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

Если рассмотреть в (3) слагаемые степени k , то можно подобрать такие коэффициенты ряда $V(\bar{\xi})$, 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 параметра порядка. В конструктивном методе первые члены разложения (1) подбором параметров

α_i на основании теоремы о неявной функции [6] обращаются в нуль. Оставшиеся члены ряда (1) разбиваются на однородные или квазиоднородные части $F = f_0 + f_1 + f_2 + \dots$ степеней $N, N+1, N+2, \dots$ и на однородную или квазиоднородную часть наименьшей степени действуют эквивариантные векторные поля

$$V_k = \sum_i \nabla_i J_k \frac{\partial}{\partial \eta_i}, \quad \text{где } \nabla_i J_k = \frac{\partial J_k}{\partial \eta_i}. \quad (4)$$

В результате находим члены ряда, принадлежащие градиентному идеалу $V_k f_0 \in I_{\nabla f_0}$. Если при этом не получаем конечной локальной алгебры, то процедуру повторяем 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 мономерами низших степеней и определяют топологию фазовой диаграммы для данного ЦРБИ и числа управляющих параметров.

Можно рассматривать эквивариантные векторные поля, зависящие только от базисных инвариантов [2, 3]:

$$U_k = \sum_{m,i} (\nabla_i J_k \nabla_i J_m) \frac{\partial}{\partial J_m}, \quad (5)$$

где J_k – инварианты из ЦРБИ, $\nabla_i J_k = \frac{\partial J_k}{\partial \eta_i}$, η_i – компоненты параметра порядка. Получившиеся в результате полиномы $U_k f_0, U_k f_1, \dots$ есть образующие градиентного идеала $I_{\nabla F}$ и факторалгебра $Q = \Phi / I_{\nabla F}$ определяет искомую феноменологическую модель.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ С ДВУХКОМПОНЕНТНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА

Базисные инварианты, от которых зависит термодинамический потенциал, однозначно определяются с помощью так называемой L -группы – группы, содержащей все различные матрицы неприводимого представления, по которому происходит фазовый переход [7]. Для двухкомпонентного параметра порядка L -группы изоморфны точечным (не обязательно кристаллографическим) группам симметрии C_{nv} и C_n ($n = 3, 4, 6, \dots$).

Базисные инварианты для групп $L = C_n$ представимы в общем виде:

$$J_1 = \eta \eta^*, \quad J_2 = \frac{1}{2} (\eta^n + \eta^{*n}),$$

где $\eta = \eta_1 + i\eta_2$, $\eta^* = \eta_1 - i\eta_2$, η_1 и η_2 – компоненты параметра порядка. Эквивариантные вектор-

ные поля в пространстве параметра порядка определяются по формулам (4):

$$V_1 = 2\eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} + 2\eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2}, \quad V_2 = \frac{n}{2} \times \left[\left(\eta^{n-1} + \eta^{*n-1} \right) \frac{\partial}{\partial \eta_1} + i \left(\eta^{n-1} - \eta^{*n-1} \right) \frac{\partial}{\partial \eta_2} \right],$$

а в пространстве базисных инвариантов – по формулам (5):

$$U_1 = 4J_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + 2nJ_2 \frac{\partial}{\partial J_2}, \quad U_2 = 2nJ_2 \frac{\partial}{\partial J_1} + n^2 J_1^{n-1} \frac{\partial}{\partial J_2}. \quad (6)$$

Для дальнейших расчетов удобно произвести замену переменных $(\eta_1, \eta_2) \rightarrow (r, \varphi)$: $\eta = re^{i\varphi}$. Тогда $J_1 = r^2, J_2 = r^n \cos n\varphi$.

Рассмотрим в качестве примера построение феноменологической модели с группой симметрии параметра порядка $L = C_{6v}$ с тремя управляющими параметрами. В этом случае ЦРБИ для двухкомпонентного параметра порядка имеет вид

$$J_1 = r^2, \quad J_2 = r^6 \cos 6\varphi,$$

и эквивариантные векторные поля в пространстве базисных инвариантов определяются по формуле (6) с $n = 6$:

$$U_1 = 4J_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + 12J_2 \frac{\partial}{\partial J_2}, \quad U_2 = 12J_2 \frac{\partial}{\partial J_1} + 36J_1^5 \frac{\partial}{\partial J_2}. \quad (7)$$

Разложим термодинамический потенциал в ряд по степеням базисных инвариантов и выделим слагаемые, однородные по степеням параметра порядка. Тогда

$$F = \underbrace{a_1 J_1}_2 + \underbrace{a_2 J_1^2}_4 + \underbrace{a_3 J_1^3 + a_4 J_1^4}_6 + \underbrace{a_5 J_1^4 + a_6 J_1 J_2}_8 + \dots \quad (8)$$

Под фигурными скобками указаны степени слагаемых по компонентам параметра порядка. Подходящим подбором параметров, варьируемых в эксперименте, можно положить $a_1 = a_2 = a_3 = 0$ (такой подбор гарантируется теоремой о невязной функции [6]). Тогда из (8) следует, что однородная часть наименьшей степени шесть $f_0 = J_2$. Подействуем на нее эквивариантными векторными полями (7):

$$U_1 f_0 = 12J_2 \in I_{\nabla f_0}, \quad U_2 f_0 = 36J_1^5 \in I_{\nabla f_0}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что все мономы $J_1^{k_1} J_2^{k_2}$ с $k_1 \geq 0, k_2 > 1$, а также с $k_1 \geq 5, k_2 \geq 0$ принадлежат идеалу, и безразмерный математический термодинамический потенциал с тремя управляющими параметрами имеет вид:

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + J_2 + b_1 J_1^4. \quad (10)$$

Последнее слагаемое в модели (10) не попало в градиентный идеал $I_{\nabla F}$ и коэффициент b_1 в этом слагаемом не является управляющим параметром. В теории катастроф и теории особенностей дифференцируемых отображений такие коэффициенты называются модулями [2, 3, 6]. Модули отличаются от управляющих параметров тем, что не зависят от внешних термодинамических параметров и определяют только бифуркационный тип фазовой диаграммы. Этот результат не может быть получен без применения методов теории катастроф. В данном случае $b_1 > 0$, что необходимо для обеспечения глобальной минимальности феноменологической модели (10).

Аналогичным образом строятся и другие феноменологические модели. Как видно из данного примера, для построения потребовалось только знание группы симметрии параметра порядка, определяющее ЦРБИ системы, и число управляющих параметров, варьируемых в эксперименте.

Построение феноменологических моделей фазовых переходов методами теории катастроф позволяет провести классификацию термодинамических потенциалов по числу управляющих параметров. В табл. 1–3 представлены феноменологические модели с двухкомпонентными параметрами порядка. Базисные инварианты имеют вид $J_1 = r^2, J_2 = r^n \cos n\varphi$ ($n = 3, 4, 6$), при этом $\eta_1 = r \cos \varphi, \eta_2 = r \sin \varphi$. Коэффициенты a_i в таблицах – управляющие параметры, b_i – модули.

В табл. 1–3 в первом столбце указано число управляющих параметров моделей, во втором – феноменологические модели F , соответствующие данному числу управляющих параметров, записанные в безразмерной математической форме, в третьем указана кратность μ вырожденной критической точки, которой является точка фазового перехода. Кратность указывает максимальное число особых точек [8] на фазовых диаграммах моделей, на которые распадается вырожденная критическая точка при изменении управляющих параметров.

Некоторые модели, представленные в таблицах, внешне совпадают с моделями, построенными традиционным методом простого разложения в ряд Тейлора [9, 10]. Однако есть два существенных отличия. Во-первых, в теории катастроф разложение проводится в формальный, то есть, не обязательно сходящийся ряд Тейлора и не требу-

Таблица 1. Феноменологические модели с $L = C_{3v}$

| c | F | μ |
|-----|--|-------|
| 1 | Нет модели | |
| 2 | $a_1J_1 + a_2J_2 + J_1^2 + b_1J_2^2$ | 4 |
| 3 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_1^2 + J_1J_2 + b_1J_2^2 + J_1^3$ | 5 |
| 4 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_1^2 + a_4J_1J_2 +$ $+ b_1J_1^2 + b_2J_1^3J_2 + J_2^2 + J_1^4$ | 7 |
| 5 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_1^2 + a_4J_1J_2 +$ $+ a_5J_1^3 + J_2^2 + b_1J_1^4 + b_2J_1^5$ | 8 |

Таблица 2. Феноменологические модели с $L = C_{4v}$

| c | F | μ |
|-----|---|-------|
| 1 | $a_1J_1 + J_1^2 + b_1J_2$ | 3 |
| 2 | $a_1J_1 + a_2J_2 + J_1^2 + b_1J_2^2$ | 4 |
| 3 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_1^2 + b_1J_1J_2 + J_1^3 + b_2J_2^2 + J_1^4$ | 6 |
| 4 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_1^2 + a_4J_1J_2 +$ $+ J_1^3 + b_1J_2^2 + b_2J_1J_2^2$ | 7 |
| 5 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_1^2 + a_4J_1J_2 + a_5J_1^3 +$ $+ J_2^2 + J_1^4 + b_1J_1^2J_2 + b_2J_1^5 + b_3J_1^6 + b_4J_2^3$ | 10 |

ющий малости параметра порядка. Во-вторых, не все феноменологические коэффициенты в термодинамическом потенциале зависят от параметров, варьируемых в эксперименте. В ряде работ последних лет [11–13] методы эквивариантной теории катастроф успешно применяются для построения феноменологических моделей фазовых переходов.

Фазовые диаграммы моделей с одним управляющим параметром одномерны и содержат одну вырожденную критическую точку фазового перехода из высокосимметричной фазы (00) в низкосимметричную ($\eta 0$) или ($\eta \eta$). Перенормировкой параметра порядка и феноменологических коэффициентов можно показать [14], что феноменологические модели в этом случае сводятся к потенциалу Ландау для одного однокомпонентного параметра порядка. У моделей с двумя управляющими параметрами двумерные фазовые диаграммы. Примечательно, что эти модели для $L = C_{3v}$ и $L = C_{4v}$ не только имеют одинаковый вид в пространстве базисных инвариантов

$$\Phi = a_1J_1 + a_2J_2 + J_1^2 + b_1J_2^2, \quad (11)$$

(различие только в инвариантах J_2), но и сходную топологию фазовых диаграмм. Потенциалы (11) описывают все возможные фазы, присущие моделям с данной симметрией параметра порядка. Для $L = C_{3v}$ это фазы I. (00), II. ($\eta 0$), III. ($-\eta 0$), IV. ($\eta_1 \eta_2$) (рис. 1а), модель с $L = C_{4v}$ описывает фазы I. (00), II. ($\eta 0$), III. ($\eta \eta$), IV. ($\eta_1 \eta_2$) (рис. 1б). Отрезки парабол в верхней полуплоскости являются границами фазовых переходов 1-го рода, полукубические параболы в полуплоскости $a_1 < 0$ — границы фазовых переходов 2-го рода в низкосимметричную фазу ($\eta_1 \eta_2$). Точка 0 (начало координат) на фазовой диаграмме — тетракритическая точка, в которой сходятся границы всех четырех фаз, то есть кратность этой точки равна $\mu = 4$ (см. табл. 1 и 2).

Таблица 3. Феноменологические модели с $L = C_{6v}$

| c | F | μ |
|-----|--|-------|
| 1 | $a_1J_1 + J_1^2 + b_1J_2$ | 3 |
| 2 | $a_1J_1 + a_2J_1^2 + J_1^3 + J_2 + b_1J_1J_2$ | 4 |
| 3 | $a_1J_1 + a_2J_1^2 + a_3J_1^3 + J_2 + b_1J_1^4$ | 5 |
| 4 | $a_1J_1 + a_2J_1^2 + a_3J_1^3 + a_4J_2 +$ $+ J_1^4 + J_1J_2 + b_1J_1^5 + b_2J_1^6$ | 7 |
| 5 | $a_1J_1 + a_2J_1^2 + a_3J_1^3 + a_4J_2 +$ $+ a_5J_1^4 + J_1J_2 + b_1J_1^5 + b_2J_2^2$ | 8 |

Целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) для групп $L = C_n$ ($n = 3, 4, 6, \dots$) двухкомпонентного параметра порядка содержит три инварианта

$$J_1 = \eta \eta^*, \quad J_2 = \frac{1}{2}(\eta^n + \eta^{*n}),$$

$$J_3 = \frac{i}{2}(\eta^{*n} - \eta^n),$$

где $\eta = \eta_1 + i\eta_2$, $\eta^* = \eta_1 - i\eta_2$, η_1 и η_2 — компоненты параметра порядка. В переменных r и φ : $\eta = re^{i\varphi}$, $\eta_1 = r \cos \varphi$, $\eta_2 = r \sin \varphi$ и инварианты $J_1 = r^2$, $J_2 = r^n \cos n\varphi$, $J_3 = r^n \sin n\varphi$. Группы $L = C_n$ непорождены отражениями, поэтому базисные инварианты не являются независимыми и связаны сизигией $J_1^n = J_2^2 + J_3^2$.

Результат классификации термодинамических потенциалов с симметрией параметра порядка, описываемой группами $L = C_3$ и $L = C_4$ приведен в табл. 4 и 5. Обозначения те же, что и в табл. 1–3, причем $J_1 = r^2$, $J_2 = r^n \cos n\varphi$, $J_3 = r^n \sin n\varphi$, $\eta_1 = r \cos \varphi$, $\eta_2 = r \sin \varphi$ ($n = 3, 4$).

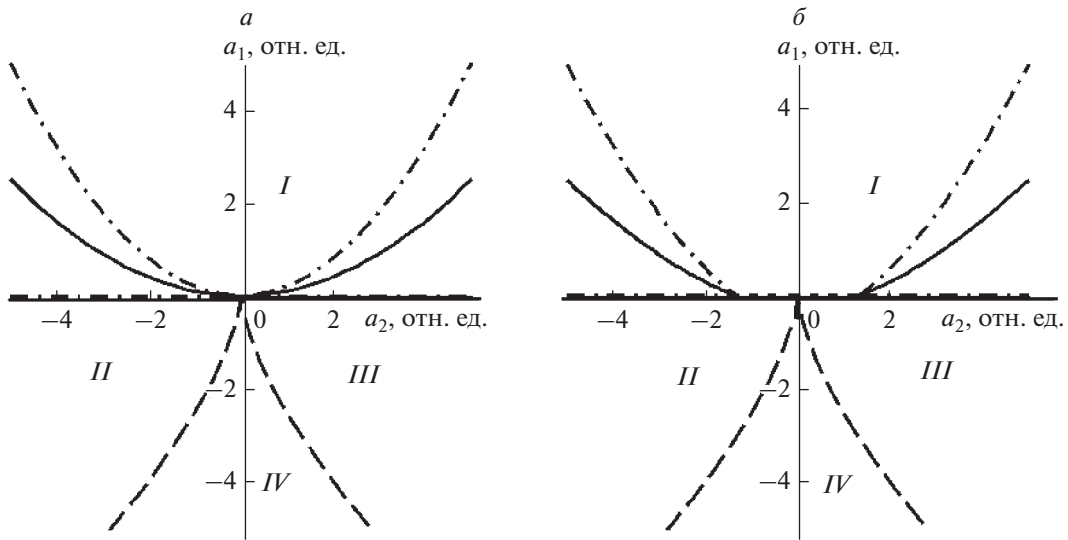


Рис. 1. Фазовые диаграммы моделей с $L = C_{3v}$ (а) и $L = C_{4v}$ (б). Сплошные линии – границы фазовых переходов первого рода, штриховые – границы фазовых переходов второго рода, штрихпунктирные линии – границы равновесия фаз.

Анализ моделей, приведенных в таблицах, показывает, что термодинамический потенциал с одним управляющим параметром заменой переменных и перенормировкой феноменологических коэффициентов сводится к потенциалу Ландау 4-й степени [1] и описывает только один фазовый переход второго рода в точке $a_1 = 0$. На фазовой диаграмме модели с двумя управляющими параметрами присутствует только трикритическая точка, разделяющая линии фазовых переходов первого и второго рода. Для описания последовательности структурных фазовых переходов нужно использовать, по крайней мере, модель с тремя управляющими параметрами. Такая мо-

дель с $L = C_4$ применена в работе [15] для описания фазовых переходов в вольфрамите рубидия–диспрозия $RbDy(WO_4)_2$.

В размерной физической форме термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}a_1r^2 + \frac{1}{4}a_2r^4 \cos 4\varphi + \frac{1}{4}a_3r^4 \sin 4\varphi + \frac{1}{4}b_1r^4 + \frac{1}{8}b_2r^8 \cos^2 4\varphi. \tag{12}$$

Здесь Φ_0 – часть термодинамического потенциала, не зависящая от параметра порядка, $a_1 - a_3$ – феноменологические коэффициенты, являющиеся управляющими параметрами, причем $a_1 = a'_1(T - T_c)$, $T_c = 9$ К, коэффициенты $b_1 > 0$ и $b_2 > 0$.

Учет в модели только членов четвертой степени приводит к структурно неустойчивым результатам, в частности, к появлению на фазовой диаграмме безгистерезисного фазового перехода первого рода

Таблица 4. Феноменологические модели с $L = C_3$

| c | F | μ |
|-----|---|-------|
| 1 | Нет модели | |
| 2 | Нет модели | |
| 3 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_3 + J_1^2 + b_1J_2^2$ | 5 |
| 4 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_3 + a_4J_1^2 + J_1J_2 + b_1J_1J_3 + b_2J_1^3$ | 6 |
| 5 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_3 + a_4J_1^2 + a_5J_1J_2 + J_1J_3 + b_1J_2^2 + b_2J_1^3$ | 8 |
| 6 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_3 + a_4J_1^2 + a_5J_1J_2 + a_6J_1J_3 + J_1^3 + b_1J_2^2 + b_2J_2J_3 + b_3J_1^4$ | 10 |

Таблица 5. Феноменологические модели с $L = C_4$

| c | F | μ |
|-----|---|-------|
| 1 | $a_1J_1 + J_1^2 + b_1J_3$ | 3 |
| 2 | $a_1J_1 + a_2J_2 + J_1^2 + b_1J_3$ | 4 |
| 3 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_3 + J_1^2 + b_1J_2^2$ | 5 |
| 4 | $a_1J_1 + a_2J_2 + a_3J_3 + a_4J_1^2 + J_1^3 + b_1J_1J_2 + b_2J_1J_3 + J_1^4 + b_3J_2^2 + b_4J_3^2 + b_5J_1J_2^2$ | 10 |

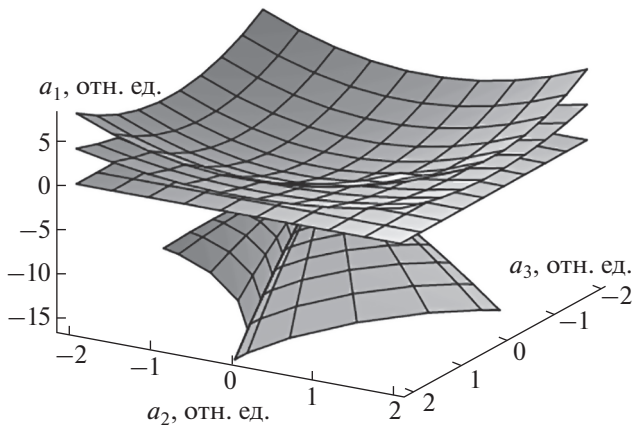


Рис. 2. Фазовая диаграмма модели (12).

[16]. Добавление в (12) членов шестой степени не меняет топологию фазовой диаграммы.

Модель (12) описывает две устойчивые фазы: высокосимметричную с $r = 0, \varphi = 0$ ($\eta_1 = \eta_2 = 0$) и низкосимметричную с $r \neq 0, \varphi \neq 0$ ($\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$).

Фазовая диаграмма модели приведена на рис. 2. Область высокосимметричной фазы (00) при $a_1 > 0$ отделена от области низкосимметричной фазы ($r \varphi$) границами фазовых переходов первого и второго рода. На плоскости $a_1 = 0$ окружность $a_2^2 + a_3^2 = b_1^2$ представляет собой геометрическое место трикритических точек, разделяющих области фазового перехода второго рода при $a_2^2 + a_3^2 < b_1^2$ и фазового перехода первого рода при $a_2^2 + a_3^2 > b_1^2$. Низкосимметричная фаза реализуется в нижнем полупространстве ($a_1 < 0$), при этом в конусе, имеющем в основании астроиду, сосуществуют две изоморфные фазы. Изоморфный фазовый переход первого рода происходит на поверхности, соединяющей противоположные ребра конуса, которые являются линиями критических точек типа жидкость–пар. Уравнение, определяющее бифуркационную поверхность изоморфных фазовых переходов, можно записать в параметрическом виде:

$$\begin{aligned} a_1 &= -3b_1r^2 + b_3r^6 \sin 8\varphi + b_2r^6 \cos^2 4\varphi - b_2r^6, \\ a_2 &= r^4 (b_3 \sin 4\varphi + 2b_3 \sin 4\varphi \cos^2 4\varphi + \\ &+ b_2 \cos^3 4\varphi), \quad a_3 = r^4 (-b_2 \sin 4\varphi \cos^2 4\varphi + \\ &+ b_2 \sin 4\varphi + 2b_3 \cos^3 4\varphi - 3b_3 \cos 4\varphi), \end{aligned}$$

где r и φ рассматриваются как параметры.

Двумерное сечение фазовой диаграммы в координатах $a_1 - a_2$ ($a_3 = \text{const}$) изображено на рис. 3.

Штрих-пунктирная линия $a_1 = 0$ при $a_2^2 < b_1^2 - a_3^2$ определяет границу фазового перехода второго рода, отрезки парабол – границы фазового перехода пер-

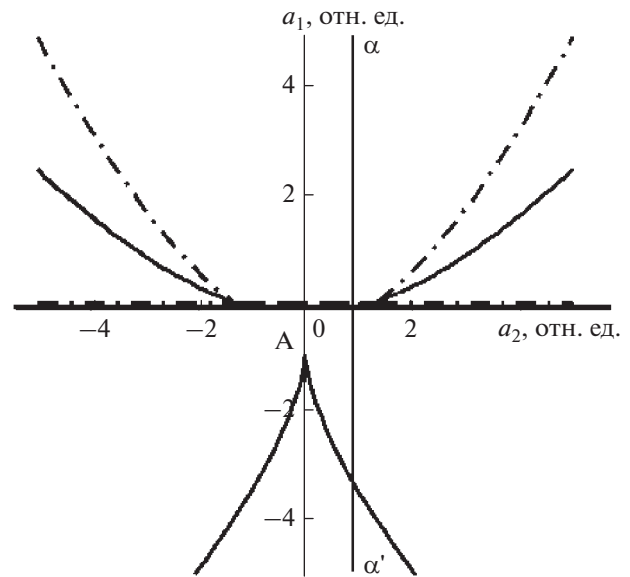


Рис. 3. Двумерное сечение фазовой диаграммы модели (12). Обозначения те же, что и на рис. 1, А – конечная критическая точка типа жидкость–пар.

вого рода. Прямая $a_1 = 0$ при $a_2^2 > b_1^2 - a_3^2$ и отрезки полукубической параболы $4(a_2 + 1)^3 + 27b_2a_1^2 = 0$ – границы равновесия фаз. Полукубическая парабола с концевой точкой А типа жидкость–пар является линией изоморфных фазовых переходов. Поскольку в модели (12) от температуры зависит только один коэффициент $a_1 = a_1'(T - T_c)$, термодинамический путь $\alpha\alpha'$ на фазовой диаграмме является прямой, параллельной оси a_1 (рис. 3). Если при этом он проходит на расстоянии от оси, удовлетворяющем условию $a_2^2 < b_1^2 - a_3^2$, то пересекает линию фазовых переходов второго рода и линию изоморфных фазовых переходов. Таким образом, на температурных зависимостях физических свойств существуют две аномалии, соответствующие фазовым переходам второго и первого рода при понижении температуры. Причем фазовый переход первого рода в данной модели является изоморфным, то есть при этом переходе не меняется пространственная симметрия кристалла.

На основе модели (12) рассчитана теоретическая кривая теплоемкости и сопоставлена с экспериментальными результатами в $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ (рис. 4).

Теоретические значения, обозначены на рис. 4 кружками, крестики – экспериментальные результаты работы [17]. Как видно, сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает удовлетворительное качественное соответствие.

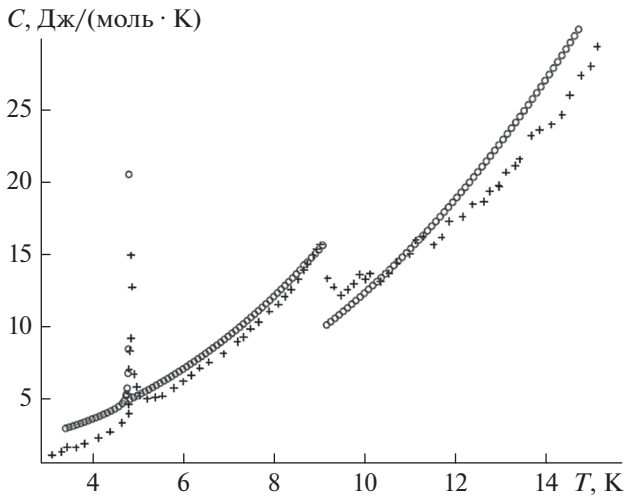


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости в $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$. Крестики – экспериментальные данные работы [17], кружки – теоретические значения, рассчитанные по модели (12).

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ С ТРЕХКОМПОНЕНТНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА

Базисные инварианты трехкомпонентных параметров порядка определяются по симметрии L -групп, изоморфных точечным группам тетраэдра и куба. Здесь приведены результаты классификации моделей с параметрами порядка для двух групп: $L = T_d$ и $L = O_h$.

В случае $L = T_d$ ЦРБИ представим в виде:

$$\begin{aligned} J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, & J_2 &= \eta_1\eta_2\eta_3, \\ J_3 &= \eta_1^2\eta_2^2 + \eta_2^2\eta_3^2 + \eta_1^2\eta_3^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь J_1, J_2, J_3 , – базисные инварианты, η_1, η_2, η_3 – компоненты параметра порядка.

Разложим термодинамический потенциал в ряд по степеням базисных инвариантов и выделим слагаемые, однородные по степеням параметра порядка:

$$\begin{aligned} F &= \underbrace{a_1 J_1}_2 + \underbrace{a_2 J_2}_3 + \underbrace{a_3 J_3 + a_4 J_1^2}_4 + \\ &+ \underbrace{a_5 J_1 J_2}_5 + \underbrace{a_6 J_1^3 + a_7 J_2^2 + a_8 J_1 J_3}_6 + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Под фигурными скобками указаны степени слагаемых по компонентам параметра порядка.

Пусть число управляющих параметров $c = 2$. Тогда подбором параметров, варьируемых в эксперименте, можно положить $a_1 = a_2 = 0$. Из (14) следует, что однородная часть наименьшей четвертой степени $f_0 = a_4 J_1^2 + J_3$. Так как потенциал

задается в безразмерной математической форме, можно положить $a_3 = 1$.

Эквивариантные векторные поля в пространстве базисных инвариантов определяются подстановкой инвариантов (13) в формулу (5):

$$\begin{aligned} U_1 &= 2J_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + 3J_2 \frac{\partial}{\partial J_2} + 4J_3 \frac{\partial}{\partial J_3}, \\ U_2 &= 3J_2 \frac{\partial}{\partial J_1} + 2J_3 \frac{\partial}{\partial J_2} + 2J_1 J_2 \frac{\partial}{\partial J_3}, \\ U_3 &= 4J_3 \frac{\partial}{\partial J_1} + 2J_1 J_2 \frac{\partial}{\partial J_2} + (3J_2^2 + 4J_1 J_3) \frac{\partial}{\partial J_3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Пододействуем на f_0 эквивариантными векторными полями (15):

$$\begin{aligned} U_1 f_0 &= 4a_4 J_1^2 + 4J_3 \in I_{\nabla f_0}, \\ U_2 f_0 &= 2(3a_4 + 1)J_1 J_2 \in I_{\nabla f_0}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$U_3 f_0 = 4J_1 J_3 (2a_4 + 1) + 3J_2^2 \in I_{\nabla f_0}.$$

Из (16) следует, что моном $J_1 J_2$ лежит в идеале $I_{\nabla f_0}$, а мономы J_1^2 и J_3 , а также $J_1 J_3$ и J_2^2 сравнимы по идеалу. Используя то обстоятельство, что если $U_k f_0$ лежит в идеале, то и $J_p^n U_k f_0$ также принадлежит идеалу, умножим $U_3 f_0$ на J_2 и убедимся, что J_2^3 также лежит в идеале, поскольку моном $J_1 J_2$ – один из образующих идеала:

$$\begin{aligned} J_2 U_3 f_0 &= 4J_1 J_2 J_3 (2a_4 + 1) + \\ &+ 3J_2^3 \in I_{\nabla f_0} \Rightarrow J_2^3 \in I_{\nabla f_0}. \end{aligned}$$

Аналогично находятся остальные мономы, являющиеся образующими идеала. В итоге получаем конечную факторалгебру из мономов, составляющих слагаемые модели с двумя управляющими параметрами:

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_2 + J_3 + b_1 J_1^2 + b_2 J_1^3 + b_3 J_2^2. \quad (17)$$

В модели (17) появились слагаемые степени выше четвертой. Коэффициенты при этих слагаемых b_i являются модулями и определяют бифуркационный тип фазовой диаграммы, а вместе с управляющими параметрами и кратность вырожденной критической точки.

Подобным образом строятся модели с другим числом управляющих параметров. Эти модели для $L = T_d$ ($\bar{4}3m$) представлены в классификационной табл. 6. Обозначения те же, что и в предыдущих таблицах. Коэффициенты a_i в табл. 6 – управляющие параметры, b_i – модули.

Все возможные симметрично неэквивалентные фазы, описываемые термодинамическими потенциалами с группой симметрии параметра порядка $L = T_d$ ($\bar{4}3m$), следующие [18]: фаза 1 высокосимметричная, $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$; фаза 2, $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 \neq 0$ (в ней сосуществуют две антиизоструктурные фазы: 2A (η, η, η); $\eta > 0$ и 2B ($-\eta, \eta, \eta$);

$\eta > 0$); фаза 3, $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = \eta_3 = 0$; фаза 4, $\eta_1 = \eta_2 \neq \eta_3$, в которой сосуществуют также две антиизоструктурные фазы: 4А (η_1, η_1, η_3); $\eta_1 > 0, \eta_3 > 0$ и 4В ($-\eta_1, \eta_1, \eta_3$); $\eta_1 > 0, \eta_3 > 0$; фаза 5, $\eta_1 \neq \eta_2 \neq \eta_3 \neq 0$ – наиболее низкосимметричная (трехпараметрическая) фаза.

Анализ фазовых диаграмм моделей, приведенных в классификационной табл. 6, показал, что модель с одним управляющим параметром описывает один фазовый переход из фазы 1 в фазу 2. Заменой параметра порядка и перенормировкой феноменологических коэффициентов эта модель сводится к катастрофе типа сборки [4]. В модели с двумя управляющими параметрами ($c = 2$) реализуются кроме высокосимметричной фазы 1 также фазы 2, 3 и 4. Модель с тремя управляющими параметрами в размерной физической форме

$$\Phi = \alpha_1 J_1 + \alpha_2 J_1^2 + \beta_1 J_2 + \beta_2 J_2^2 + \gamma_1 J_3 + \gamma_2 J_3^2 + \delta_{23} J_2 J_3, \tag{18}$$

где $J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, J_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3, J_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_3^2$ – базисные инварианты, описывает все низкосимметричные фазы.

Типичные двумерные сечения фазовой диаграммы модели (18) в координатах $\beta_1 - \alpha_1$ для различных значений этих коэффициентов представлены на рис. 5.

В рамках модели (18) рассчитана теоретическая зависимость аномальной части теплоемкости и сопоставлена с экспериментальными данными теплоемкости в GaV_4S_8 [19, 20]. Это соединение имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии $F\bar{4}3m$ и при низких температурах испытывает два последовательных фазовых перехода – в ромбоэдрическую фазу с симметрией $R3m$ (фаза 2) при $T_{C1} = 44$ К, затем в орторомбическую фазу 3 с симметрией $Imm2$ ($T_{C2} = 13$ К). Между группами

Таблица 6. Феноменологические модели с $L = T_d(\bar{4}3m)$

| c | F | μ |
|-----|---|-------|
| 1 | $a_1 J_1 + J_2 + b_1 J_1^2$ | 3 |
| 2 | $a_1 J_1 + a_2 J_2 + J_3 + b_1 J_1^2 + b_2 J_1^3 + b_3 J_2^2$ | 6 |
| 3 | $a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_3 + J_1^2 + b_1 J_2^2 + b_2 J_3^2 + b_3 J_2 J_3$ | 7 |
| 4 | $a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + a_4 J_3 + J_1 J_2 + b_1 J_1^3 + b_2 J_1^4 + b_3 J_1^5 + b_4 J_2^2 + b_5 J_3^2$ | 10 |

$R3m$ и $Imm2$ нет соотношения группа–подгруппа, однако они обе являются подгруппами исходной высокотемпературной фазы и именно в таком порядке располагаются на двумерном сечении фазовой диаграммы модели (18) для термодинамического пути aa' (см. рис. 5а).

Температурная зависимость аномальной части теплоемкости приведена на рис. 6. Крестиками на рисунке обозначены экспериментальные результаты аномальной части теплоемкости в GaV_4S_8 , вычисленные по данным работы [19]. Как видно на рис. 6, теоретическая кривая теплоемкости качественно удовлетворительно описывает данные эксперимента. Заметим, что аналогичные аномалии физических свойств наблюдаются также в твердых растворах $\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{V}_4\text{S}_8$ [20].

Рассмотрим феноменологическую модель с трехкомпонентным параметром порядка (η_1, η_2, η_3) , симметрией параметра порядка $L = O_h$ и с числом управляющих параметров $c = 2$. В этом случае ЦРБИ состоит из трех инвариантов:

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, J_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4, J_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2. \tag{19}$$

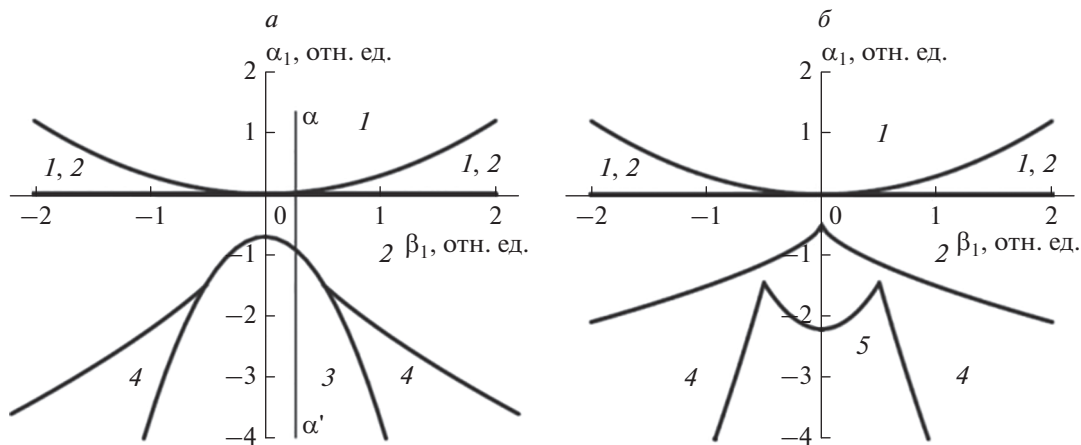


Рис. 5. Типичные сечения фазовой диаграммы модели (18) в координатах $\beta_1 - \alpha_1$ при различных значениях феноменологических коэффициентов: а – $\alpha_2 = \beta_2 = \gamma_1 = \gamma_2 = \delta_{23} = 1$; б – $\alpha_2 = \beta_2 = \gamma_2 = 1, \gamma_1 = \delta_{23} = -1$.

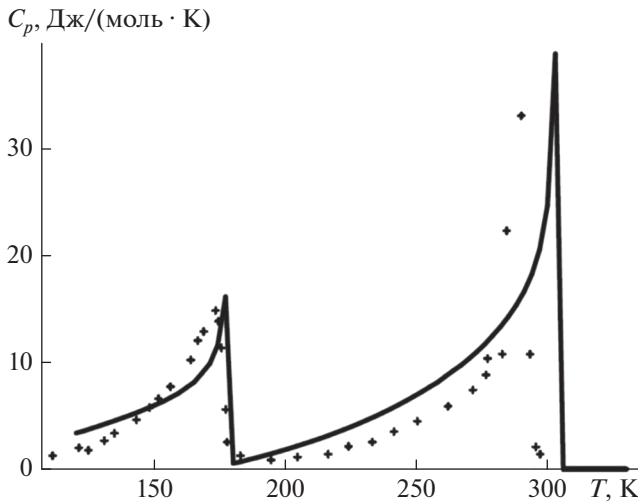


Рис. 6. Температурные зависимости аномальной части теплоемкости в GaV_4S_8 . Крестики – экспериментальные данные работы [19], кривая – теоретическая зависимость, рассчитанная по модели (18).

Здесь J_1, J_2, J_3 – базисные инварианты, η_1, η_2, η_3 – компоненты параметра порядка.

Разложим термодинамический потенциал в ряд по степеням базисных инвариантов и выделим слагаемые, однородные по степеням параметра порядка. Тогда:

$$F = \underbrace{a_1 J_1}_2 + \underbrace{a_2 J_2 + a_3 J_1^2}_4 + \underbrace{a_4 J_3 + a_5 J_1^3 + a_6 J_1 J_2}_6 + \dots (20)$$

Под фигурными скобками указаны степени слагаемых по компонентам параметра порядка.

Поскольку $c = 2$, то подбором параметров, варьируемых в эксперименте, можно положить $a_1 = a_2 = 0$. Тогда из (20) следует, что однородная часть наименьшей четвертой степени $f_0 = a_3 J_1^2$.

Таблица 7. Феноменологические модели с $L = O_h(m\bar{3}m)$

| c | F | μ |
|-----|--|-------|
| 1 | $a_1 J_1 + J_1^2 + b_1 J_2 + b_2 J_3 + b_3 J_1^3$ | 5 |
| 2 | $a_1 J_1 + a_2 J_2 + J_1^2 + b_1 J_2^2 + b_2 J_3 + b_3 J_1^3 + b_4 J_2 J_3$ | 7 |
| 3 | $a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + J_1^3 + b_1 J_3 + b_2 J_1 J_2 + b_3 J_1^4 + b_4 J_1 J_3 + b_5 J_1^5 + b_6 J_2 J_3 + b_7 J_1^6 + b_8 J_1^4 J_2 + b_9 J_2^3 + b_{10} J_3^2$ | 14 |

Так как потенциал задается в безразмерной математической форме, можно положить $a_3 = 1$.

Эквивариантные векторные поля в пространстве базисных инвариантов определяются подстановкой инвариантов (19) в формулу (5)

$$\begin{aligned} U_1 &= J_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + 2J_2 \frac{\partial}{\partial J_2} + 3J_3 \frac{\partial}{\partial J_3}, \\ U_2 &= 2J_2 \frac{\partial}{\partial J_1} + (J_1 J_2 + 3J_3) \frac{\partial}{\partial J_2} + 2J_1 J_3 \frac{\partial}{\partial J_3}, \\ U_3 &= 3J_3 \frac{\partial}{\partial J_1} + 2J_1 J_3 \frac{\partial}{\partial J_2} + J_2 J_3 \frac{\partial}{\partial J_3}. \end{aligned} \quad (21)$$

Действуя на f_0 эквивариантными векторными полями (21), можно найти мономы, являющиеся образующими идеала по схеме, описанной ранее. Конечная факторалгебра из мономов, составляющих слагаемые модели с двумя управляющими параметрами, имеет вид:

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_2 + J_1^2 + b_1 J_2^2 + b_2 J_3 + b_3 J_1^3 + b_4 J_2 J_3. \quad (22)$$

Коэффициенты b_i , как и раньше, являются модулями. Подобным образом строятся модели с другим числом управляющих параметров. Эти модели для $L = O_h(m\bar{3}m)$ представлены в классификационной табл. 7.

Анализ фазовых диаграмм показывает, что модель с двумя управляющими параметрами описывает все возможные фазы, реализуемые в монокристаллах и пьезокерамике со структурой типа перовскита.

Как показывает теоретико-групповой анализ, существует 7 возможных фаз, описываемых термодинамическими потенциалами с группой симметрии параметра порядка $L = O_h(m\bar{3}m)$, которые имеют следующий вид [21]: кубическая $Pm\bar{3}m$ (C) $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$; тетрагональная $P4mm$ (T) $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = \eta_3 = 0$; орторомбическая $Amm2$ (O) $\eta_1 = \eta_2 \neq 0, \eta_3 = 0$; ромбоэдрическая $R3m$ (R) $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 \neq 0$; моноклинная Cm (M1) $\eta_1 = \eta_2 \neq \eta_3$; моноклинная Pm (M2) $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0, \eta_3 = 0$; триклинная $P1$ (Tr) $\eta_1 \neq \eta_2 \neq \eta_3 \neq 0$.

Исследование фазовых диаграмм термодинамических потенциалов из классификационной табл. 7, проведенное методом компьютерного моделирования, показало, что модель с одним управляющим параметром описывает один фазовый переход из высокосимметричной кубической фазы в одну из низкосимметричных, в зависимости от соотношения феноменологических коэффициентов. В модели с двумя управляющими параметрами ($c = 2$) реализуются все низкосимметричные фазы.

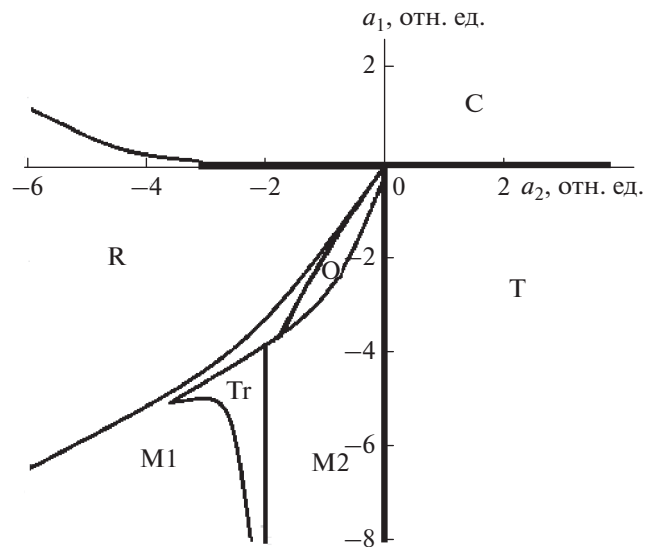


Рис. 7. Фазовая диаграмма модели (22). Обозначения см. в тексте.

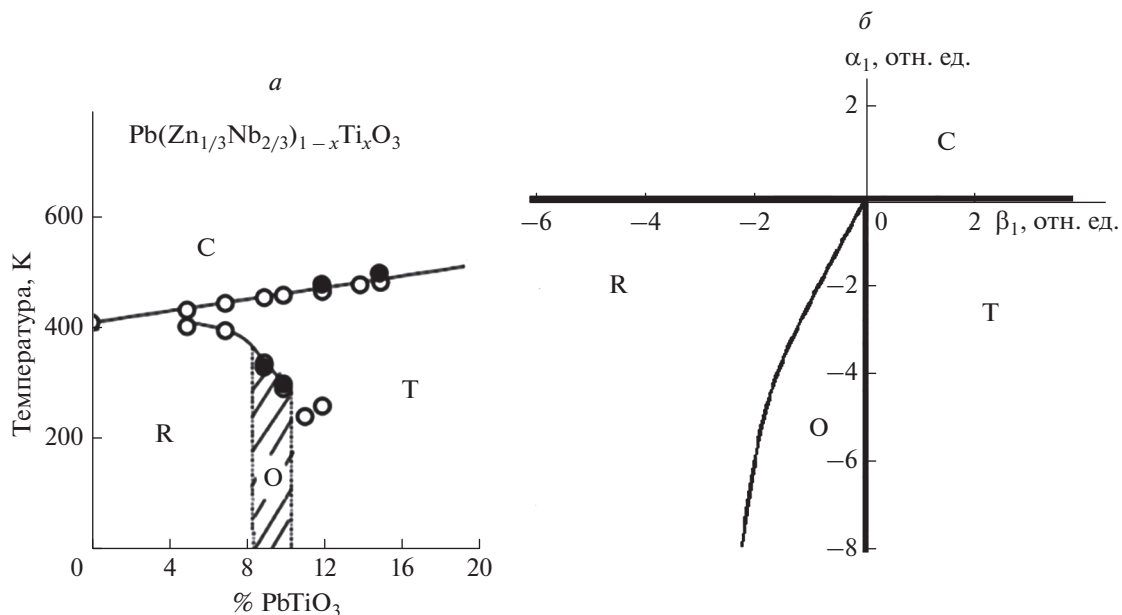


Рис. 8. Экспериментальная x - T фазовая диаграмма твердого раствора цинконитрата свинца, легированного титаном свинца [22], (а) и теоретическая фазовая диаграмма (б), построенная по модели (22).

Сечение фазовой диаграммы модели (22) в координатах β_1 - α_1 представлено на рис. 7. Из рисунка видно, что фазовая диаграмма модели с двумя управляющими параметрами, построенная методами теории катастроф, содержит все возможные фазы перовскитоподобных кристаллов.

Фазовые диаграммы модели, построенные методами теории катастроф, при различных значениях феноменологических коэффициентов и экспериментальные фазовые диаграммы x - T твердых растворов цинконитрата, легированных титаном свинца, $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) и магнониобата свинца-титаната

свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) приведены на рис. 8 и 9. Как видно из рисунков, экспериментальные и теоретические фазовые диаграммы топологически эквивалентны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория катастроф с применением эквивариантных векторных полей позволяет строить феноменологические модели фазовых переходов для многокомпонентных и взаимодействующих параметров порядка, причем эти модели структурно устойчивы и имеют более компактный вид по сравнению с моделями, построенными тради-

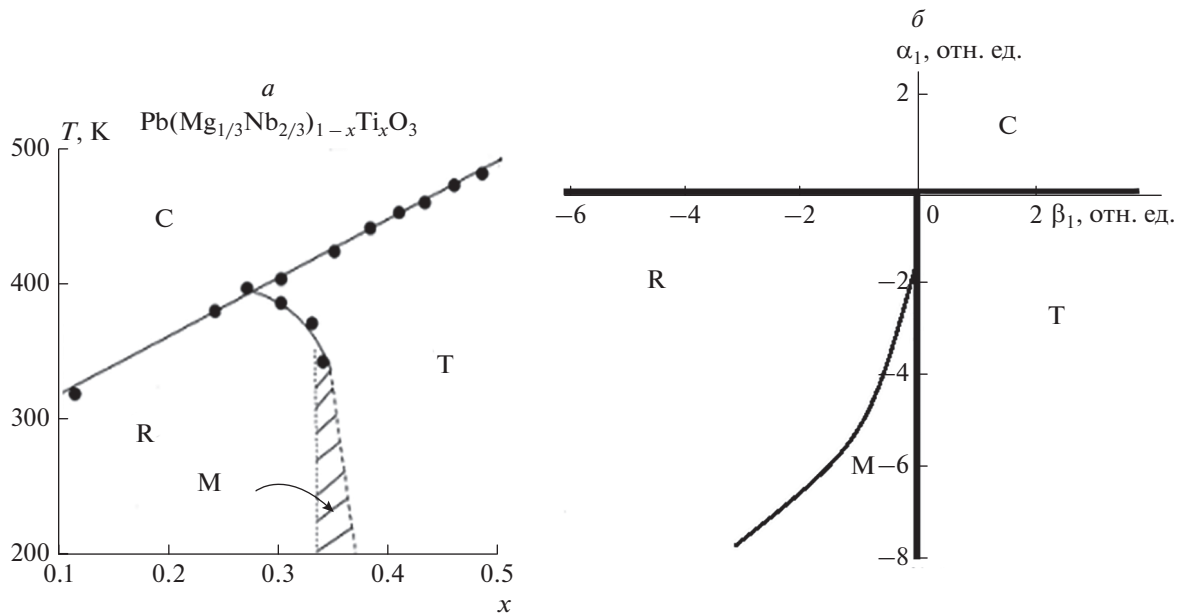


Рис. 9. Экспериментальная x - T фазовая диаграмма магнионобата свинца—титаната свинца [23] (а) и теоретическая фазовая диаграмма (б), построенная по модели (22).

ционным методом. Классификация моделей по числу управляющих параметров выявляет все возможные виды термодинамических потенциалов для данной симметрии параметров порядка. Исследование фазовых диаграмм моделей позволяет проследить эволюцию появления и топологию низкосимметричных фаз в зависимости от числа управляющих параметров, варьируемых в эксперименте, а также провести сопоставление с имеющимися экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов. Собр. трудов. Т. 1. М.: Наука, 1967. 510 с.
2. Кутын Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В. // УФН. 1991. Т. 161. № 6. С. 109; Kut'in E.I., Lorman V.L., Pavlov S.V. // Sov. Phys. — Uspekhi. 1991. V. 34. № 10. P. 497.
3. Павлов С.В. // Методы теории катастроф в исследованиях фазовых переходов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 104 с.
4. Постон Т., Стюарт И. // Теория катастроф и ее применения. М.: Мир, 1980. 607 с.
5. Широков В.Б. // Вестник Южного науч. центра. 2012. Т. 8. № 2. С. 3.
6. 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. 304 с.
7. Гуфан Ю.М. // Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
8. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1567.
9. Гуфан Ю.М., Сахненко В.П. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 5. С. 1909; Gufan Yu.M., Sakhenko V.P. // Sov. Phys. JETP. V. 36. № 5. 1973. P. 1009.
10. Муковнин А.А., Таланов В.М. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 1920; Mukovnin A.A., Talanov V.M. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 12. P. 1785.
11. Шамишин А.П., Изотова Т.М., Матюшкин Э.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 945; Shamshevin A.P., Izotova T.M., Matyushkin E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2004. V. 68. № 7. P. 1061.
12. Таланов В.М., Широков В.Б., Торгашев В.И. и др. // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 34. С. 822.
13. Kim I., Jang K., Li L. // Phase Transitions. 2018. V. 91. № 3. P. 239.
14. Павлов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2016. № 2 С. 62; Pavlov S.V. // Moscow Univer. Phys. Bull. 2016. № 2. P. 202.
15. Павлов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2017. № 6. С. 74; Pavlov S.V. // Moscow Univer. Phys. Bull. 2017. V. 72. № 6. P. 569.
16. Galam S., Hatch D.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 11. P. 7813.
17. Дьяконов В.П., Маркович В.И., Коварский А.В. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 12. С. 2221; D'yakonov V.P., Markovich V.I., Kovarskii V.L. et al. // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. № 12. P. 2017.
18. Mukovnin A.A., Talanov V.M. // Sol. St. Comm. 2014. V. 182. № 1. P. 1.
19. Ruff E., Widmann S., Lunkenheimer P. et al. // Sci. Adv. 2015. V. 1. № 10. Art. № e1500916
20. Bichler D., Slavik H., Johrendt D. // Zeitschrift fur Naturforschung B. 2009. V. 64. № 8. P. 915.
21. Sergienko I.A., Gufan Yu.M., Urazhdin S. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 14. Art. № 144104.
22. La-Orauttapong D., Noheda B., Ye Z.-G. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 14. Art. № 144101.
23. Ye Z.-G., Noheda B., Dong M. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 18. Art. № 184114.