

УДК 544.015.32

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСПАДА ТЕТРАКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

А. А. Муковнин, В. М. Таланов

Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия

forever_young@inbox.ru

PACS 86.60.-S; 61.50.Ks

В рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода для термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований S_{3V} ($3m$), приведены результаты анализа распада мультикритической точки. Получены условия распада мультикритической точки, перечислены возможные типы «дочерних» фазовых диаграмм. В качестве иллюстраций приведено несколько рассчитанных фазовых диаграмм. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фазовые переходы, фазовые диаграммы, мультикритические точки, неавтономные фазы, неавтономное состояние вещества, наноструктуры.

1. Введение

В физической химии твердого тела сложилась парадоксальная ситуация. Для описания фазовых превращений существуют две независимые друг от друга теории — классическая термодинамика Гиббса [1] и теория фазовых превращений второго рода Ландау [2, 3]. Эти теории исходят из разных посылок, используют различный научный понятийный аппарат. В последние десятилетия открыто большое число разнообразных классов веществ, «склонных» к фазовым переходам второго рода (непрерывным) и так называемым превращениям первого рода, «близким» ко второму (квазинепрерывным). Эти превращения сопровождаются спонтанным появлением у вещества качественно новых свойств, отсутствовавших в исходной фазе. Происхождение этих свойств обусловлено изменениями структуры кристалла. Поэтому фазовые превращения второго рода, традиционно изучаемые физическими науками, перестали быть «экзотическими» явлениями и для физической химии твердого тела. Возникла потребность в теоретических подходах, обобщающих термодинамику Гиббса и термодинамику Ландау [4-7]. Следует отметить, что перспективными в определенном плане подходами, сближающими вышеуказанные концепции могут быть подходы, рассматривающие химические составляющие вещества и химические потенциалы как тензорные величины [8–11], а подрешетки кристаллов, как неавтономные фазы [11, 12]. При этом, развиваемая в [11] концепция неавтономного состояния вещества, предложенная в [13, 14] и активно использовавшаяся в дальнейшем для описания как статического, так и динамического поведения систем, в том числе наноразмерных [11, 15–36], имеет, по-видимому, более широкую область применения, особенно в физике и химии конденсированных веществ.

Одно из уникальных физико-химических явлений, имеющих важное значение для термодинамики, состоит в следующем. В рамках теории фазовых превращений второго рода и первого рода, «близкого» ко второму, прогнозируется существование на фазовых диаграммах так называемых особых «N-фазных точек». Эти точки принципиально отличны от

многофазных точек на обычных фазовых диаграммах, изучаемых в рамках термодинамики Гиббса, аномальным характером поведения физических свойств веществ в их окрестности. В своих работах Л.Д. Ландау впервые привёл двумерные фазовые диаграммы, на которых в плоскости двух управляющих параметров (температуры, давления, концентраций компонентов и т.д.) в окрестности особой точки соприкасаются N фаз, где $N > 3$, при этом «нарушается» правило фаз Гиббса [37, 38]. На рисунках работ [2] (с. 241, 248), [3] (с. 539, 540) представлены диаграммы с $N = 4, 5$. Эти результаты Л.Д. Ландау впоследствии были воспроизведены во многих фундаментальных теоретических расчетах при анализе различных типов термодинамических потенциалов (см., например, обзоры [38-41]) и было установлено, что эти особые « N -фазные» точки в терминах классической термодинамики Гиббса являются мультикритическими точками. Следует отметить, что общепринятой номенклатуры мультикритических точек не существует, хотя для некоторых из них установились определенные названия (бикритическая, трикритическая, тетракритическая и др.). Симметрия термодинамической системы обуславливает появление мультикритических точек на фазовых диаграммах меньшей размерности, чем размерность фазовых диаграмм в классической термодинамике Гиббса, не учитывающей симметрию системы. В табл. 1 представлены примеры некоторых химических веществ, на фазовых диаграммах которых надежно экспериментально доказано существование мультикритических точек.

ТАБЛИЦА 1. Системы твёрдых растворов, содержащие особую « N -фазную» точку ($N = 4$)

Система	кр.	кр., К	Структурный тип	Литература
$\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2+x}\text{O}_4$	0.275	130	Шпинель	[43]
$\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$	0.23	140	Шпинель	[44]
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$	0.88	300	Шпинель	[45]
$\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1.81	180	Шпинель	[46]
$\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$	0.1	308	Перовскит	[47]
$\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$	0.15	333	Перовскит	[47]
$\text{Ba}_{1-x}\text{Hf}_x\text{TiO}_3$	0.15	333	Перовскит	[47]
$\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	1.88	133	Перовскит	[47]
$\text{Nb}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x$	0.15	?	β -W	[48]

В предыдущих исследованиях было показано, что никакого нарушения правила фаз Гиббса в этих случаях нет [5-7]. Фазовые переходы второго рода выделяют в пределах одной фазы области, отличающиеся своими симметрично-структурными характеристиками, описываемые одним фундаментальным уравнением фазы. Для различения областей одной и той же фазы и вводится параметр порядка (в общем случае многокомпонентный), обладающий определёнными трансформационными (симметричными) свойствами.

Мультикритические точки при теоретических расчетах получаются при строго определённых соотношениях между коэффициентами модельного термодинамического потенциала Ландау. При нарушении этих соотношений происходит их распад, сопровождающийся трансформацией фазовой диаграммы, в обычные, изучаемые классической термодинамикой, фазовые диаграммы [41, 48]. Поэтому можно предположить, что диаграммы Ландау являются своеобразными метадиаграммами, из которых проистекает все многообразие фазовых диаграмм. Впервые явление распада мультикритической точки отмечено при изучении термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований $3m$ (C_{3v}) [41]. Потенциал с такой симметрией описывает фазовые превращения в интерметаллидах, пероксидах, шпинелях, гранатах и т.д. [41]. В данном сообщении мы

приведем результаты полного анализа распада мультикритической точки для случая термодинамического потенциала Φ с симметрией $3m$ (C_{3v}).

2. Анализ термодинамического потенциала

Ограничим наш анализ потенциалом Φ шестой степени по компонентам параметра порядка:

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + I_2^2 + \delta_1 I_1 I_2, \quad (1)$$

где I_1 и I_2 — инварианты, составленные из двух компонент η_1 и η_2 параметра порядка:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2. \quad (2)$$

Возможные типы фаз определяются типами решений системы необходимых условий минимума Φ как функции η_1 и η_2 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = 2\eta_1\Phi_1 + 3(\eta_1^2 - \eta_2^2)\Phi_2 = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} = 2\eta_2\Phi_1 - 6\eta_1\eta_2\Phi_2 = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где

$$\Phi_1 \equiv \frac{\partial \Phi}{\partial I_1} = \alpha_1 + 2\alpha_2 I_1 + 3\alpha_3 I_1^2 + \delta_1 I_2, \quad \Phi_2 \equiv \frac{\partial \Phi}{\partial I_2} = \beta_1 + 2I_2 + \delta_1 I_1. \quad (4)$$

Можно показать, что возможны следующие симметрично неэквивалентные типы решений системы (3) [41]:

1. $\eta_1 = \eta_2 = 0$ — высокосимметричная, нульпараметрическая фаза (I).
2. $\eta_1 = -\frac{2\Phi_1}{3\Phi_2} \neq 0$, $\eta_2 = 0$ — однопараметрические фазы, причём возможны два случая: $\eta_1 < 0$ (фаза II) и $\eta_1 > 0$ (фаза III);
3. $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$ — двухпараметрическая фаза (IV).

Для однопараметрических фаз, после подстановки выражений (4) в указанное выше уравнение

$$\eta_1 = -\frac{2\Phi_1}{3\Phi_2},$$

получим выражение для нахождения первой компоненты параметра порядка:

$$6(\alpha_3 + 1)\eta_1^4 + 5\delta_1\eta_1^3 + 4\alpha_2\eta_1^2 + 3\beta_1\eta_1 + 2\alpha_1 = 0.$$

Эти решения, однако, должны удовлетворять также и достаточным условиям минимума Φ (условиям термодинамической устойчивости). Можно показать, что для симметричной фазы эти условия сводятся к неравенству

$$\alpha_1 > 0,$$

а для однопараметрических фаз — к системе неравенств

$$\begin{cases} \eta_1 [24(\alpha_3 + 1)\eta_1^3 + 15\delta_1\eta_1^2 + 8\alpha_2\eta_1 + 3\beta_1] > 0, \\ \eta_1 [2\eta_1^3 + \delta_1\eta_1^2 + \beta_1] < 0. \end{cases}$$

Для анализа условий существования двухпараметрической фазы удобнее рассматривать потенциал Φ как функцию инвариантов, а не компонентов параметра порядка: $\Phi = f(I_1, I_2)$. Действительно, для этой фазы, как указано выше, $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$. С учётом уравнений (4) получаем:

$$I_1 = \frac{-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 24\alpha_3(2\alpha_1 - \beta_1\delta_1)}}{12\alpha_3}, I_2 = -\frac{\beta_1 + \delta_1 I_1}{2}, \quad (5)$$

где

$$\gamma \equiv 4\alpha_2 - \delta_1^2.$$

Достаточные условия минимума $\Phi = f(I_1, I_2)$ сводятся к неравенству

$$\gamma + 12\alpha_3 I_1 > 0, \quad (6)$$

или, с учётом выражения для I_1 из (5),

$$\pm \sqrt{\gamma^2 - 24\alpha_3(2\alpha_1 - \beta_1\delta_1)} > 0. \quad (7)$$

Следовательно, устойчивой фазе IV может соответствовать только значение I_1 , вычисленное по формуле (5) со знаком «+» перед корнем:

$$I_1 = \frac{-\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 24\alpha_3(2\alpha_1 - \beta_1\delta_1)}}{12\alpha_3}. \quad (8)$$

Для существования двухпараметрической фазы необходимо и достаточно выполнения трёх условий:

1) $I_1 > 0$ [это следует из первого уравнения в (2), причём для двухпараметрической фазы во всяком случае $\eta_2 \neq 0$, так что величина I_1 должна быть строго положительной];

2) $\tau \equiv \gamma^2 - 24\alpha_3(2\alpha_1 - \beta_1\delta_1) > 0$ [подкоренное выражение в (8) также должно быть строго положительным, т.к. в случае равенства его нулю не будет выполнено условие устойчивости (7)];

3) $\theta \equiv I_1^3 - I_2^2 > 0$ [в самом деле, данной паре I_1 и I_2 всегда соответствует хотя бы одно действительное значение η_1 , но если $\theta = \eta_2^2(\eta_2^2 - 3\eta_1^2)^2 < 0$, то это означает, что η_2 действительным быть не может].

3. Условия распада тетракритической точки

Приведенным условиям соответствует совокупность линий на фазовой диаграмме в координатах « $\alpha_1 - \beta_1$ », ограничивающих область существования двухпараметрической фазы. Не производя здесь подробного вывода, приведём сразу уравнения этих трёх линий:

(1) $I_1 = 0$ – прямая $\alpha_1 = \frac{\delta_1}{2}\beta_1$ (этой линии нет на диаграмме при $\gamma < 0$),

(2) $\tau = 0$ – прямая $\alpha_1 = \frac{\delta_1}{2}\beta_1 + \frac{\gamma^2}{48\alpha_3}$,

(3) $\theta = 0$ – кривая (вообще говоря, не непрерывная)

$$\alpha_1 = \frac{1}{2}(\delta_1\beta_1 - \gamma I_1) - 3\alpha_3 I_1^2, \quad (9)$$

где (при $\delta_1 > 0$)

$$I_1 = \begin{cases} 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\phi+2\pi k}{3}\right) + \frac{\delta_1^2}{12}, & k = 0, 1, 2, \text{ если } \beta_1 \in \left[-\left(\frac{\delta_1}{3}\right)^3; 0\right], \\ \sqrt[3]{\sqrt{Q} - \frac{q}{2}} - \sqrt[3]{\sqrt{Q} + \frac{q}{2}} + \frac{\delta_1^2}{12}, & \text{ если } \beta_1 \notin \left[-\left(\frac{\delta_1}{3}\right)^3; 0\right], \end{cases}$$

$$p = -\frac{\delta_1^4}{48} - \frac{\beta_1\delta_1}{2}, \quad q = -\frac{\delta_1^6}{864} - \frac{\beta_1\delta_1^3}{24} - \frac{\beta_1^2}{4},$$

$$Q = \frac{\beta_1^3(\delta_1^3 + 27\beta_1)}{1728}, \quad \phi = \arccos\left(\frac{-q/2}{\sqrt{-(p/3)^3}}\right).$$

При этом в (9) имеют значение только те I_1 , для которых выполняется условие (6). Это равносильно обрыву линий $\theta = 0$ на прямой $\tau = 0$. При $\beta_1 = 0$ имеем двукратное значение $I_1 = 0$, и, согласно (9), две ветви кривой сходятся в мультикритической (в данном случае мультикритическая точка является тетракритической) точке М с координатами $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ (рис. 1, показан случай $\delta_1 > 0$) – в этой единственной точке касаются области устойчивости двух- и нульпараметрической фаз (соответствующая этому случаю диаграмма показана на

рис. 2; здесь и далее приводятся фазовые диаграммы, рассчитанные на ЭВМ; сплошными линиями указаны границы областей устойчивости фаз, а пунктиром — линии фазовых переходов первого рода в многофазных областях). Но согласно неравенству (6) это возможно только при $\gamma > 0$. Если же $\gamma < 0$, то двухпараметрической фазы либо вообще не существует (при $\alpha_3 < 0$, т.к. условие (6) никогда не выполняется), либо (при $\alpha_3 > 0$) линии $\theta = 0$ не сходятся в указанной точке — тетракритическая точка распадается, и ветви кривой $\theta = 0$ обрываются на прямой $\tau = 0$. Итак, общими условиями распада тетракритической точки являются неравенства

$$\begin{cases} \gamma < 0, \\ \alpha_3 > 0. \end{cases} \quad (10)$$

Ординаты точек обрыва находятся из уравнения

$$\frac{1}{\delta_1^2} \cdot \alpha_1^2 - \frac{\gamma}{12\alpha_3\delta_1} \left(\frac{\gamma}{2\delta_1} + \delta_1 \right) \cdot \alpha_1 + \left(\frac{\gamma}{24\alpha_3} \right)^2 \left[\left(\frac{\gamma}{2\delta_1} + \delta_1 \right)^2 + \frac{\gamma}{3\alpha_3} \right] = 0 \quad (11)$$

(абсциссы находятся путём подстановки ординат в уравнение $\tau = 0$).

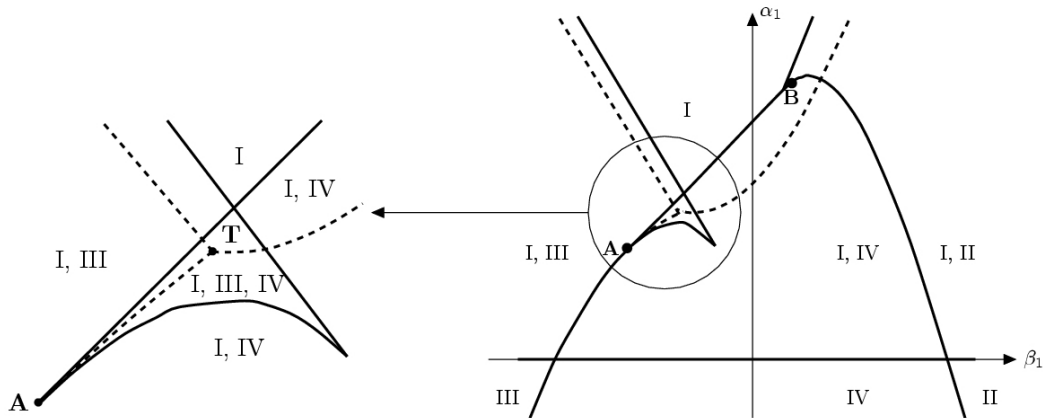


Рис. 1. Ветви кривой $\theta = 0$ сходятся в тетракритической точке $\alpha_1 = \beta_1 = 0$

Сочетание знаков корней уравнения (11) определяет тип распада. Введём обозначения

$$a \equiv \frac{\gamma}{2\delta_1} + \delta_1, b \equiv -\frac{\gamma}{3\alpha_3}$$

(уравнение (11) имеет корни, если только $b > 0$) и рассмотрим три случая.

1. Если $|a| < \sqrt{b}$, то один из корней положителен, фаза IV оказывается устойчивой при $\alpha_1 > 0$ и, следовательно, сосуществует с фазой I. На рис. 3 и 4 представлены схема линий и соответствующая ей картина фазовой диаграммы. Из схемы (рис. 3) видно, что при положительных и малых по модулю отрицательных значениях α_1 область устойчивости фазы IV с левой стороны ограничивается прямой $\tau = 0$, а при сильно отрицательных α_1 — одной из ветвей кривой $\theta = 0$. Если двухпараметрическая фаза граничит с какой-то из однопараметрических, и при этом граница представляет собой линию $\theta = 0$, то переход из одно- в двухпараметрическую фазу (см. пунктирную линию 2 на схеме) может быть только переходом второго рода (поскольку этот переход не должен сопровождаться скачками инвариантов, а следовательно, и величины θ , которая для однопараметрических фаз всегда равна нулю: при $\eta_2 = 0$ имеем $I_1^3 = I_2^2 = \eta_1^6$). Если же граница устойчивости двухпараметрической фазы определяется другой линией, то это соответствует первородному переходу (пунктирная линия 1). Таким образом, точка А на схеме, отвечающая в данном

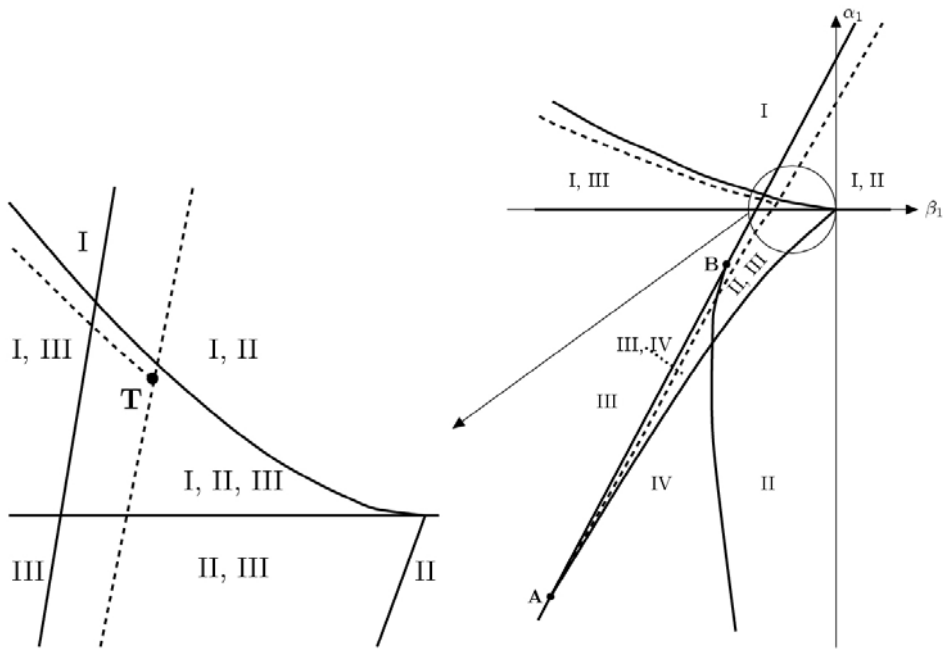


Рис. 2. Фазовая диаграмма с тетракритической точкой ($\delta_1 > 0$)

случае отрицательному корню уравнения (11), является трикритической точкой перехода от первородного превращения к второродному. Точка В соответствует положительному корню (11) и тоже является трикритической. На рис. 4 имеется трёхфазная область, и три линии фазового равновесия сходятся в тройной точке Т, где потенциалы фаз I, III и IV одинаковы. Вторая трёхфазная область, на границе которой расположена вторая трикритическая точка В, очень мала и не видна на диаграмме ввиду дискретности шага расчёта по коэффициентам α_1 и β_1 . Увеличенный фрагмент диаграммы такого же типа, где видны обе трёхфазные области и обе тройные точки T_1 и T_2 , приведён на рис. 5.

2. Если $a > \sqrt{b}$, то оба корня этого уравнения отрицательны, распад тетракритической точки не сопровождается появлением области «I + IV», и фазовая диаграмма имеет вид, показанный на рис. 6 [точки А и В по-прежнему соответствуют корням уравнения (11), однако В является здесь точкой возврата, а не трикритической точкой].

3. Наконец, если $a < -\sqrt{b}$, то оба корня положительны, и обе трикритические точки расположены в верхней полуплоскости диаграммы, так что всюду при $\alpha_1 < 0$ фазовый переход из однопараметрической фазы в двухпараметрическую является второродным (двухфазной области «III + IV» в нижней полуплоскости нет, рис. 7).

В случае $\delta_1 = 0$ возможен только один тип распада тетракритической точки — с образованием области сосуществования фаз I и IV (рис. 8). Образуются две трёхфазные области и, соответственно, две тройные точки T_1 и T_2 и две трикритические точки А и В. Условия распада (10) в этом случае принимают вид:

$$\begin{cases} \alpha_2 < 0, \\ \alpha_3 > 0. \end{cases} \quad (12)$$

К этим же условиям можно прийти и другим способом. В самом деле, если $\delta_1 = 0$, то величина I_1 , определяемая уравнением (8), может быть при $\alpha_1 > 0$ и $\beta_1 \rightarrow 0$ положительной (а следовательно, двухпараметрическая и симметричная фазы могут сосуществовать в верхней полуплоскости диаграммы и окрестности «бывшей» тетракритической точки)

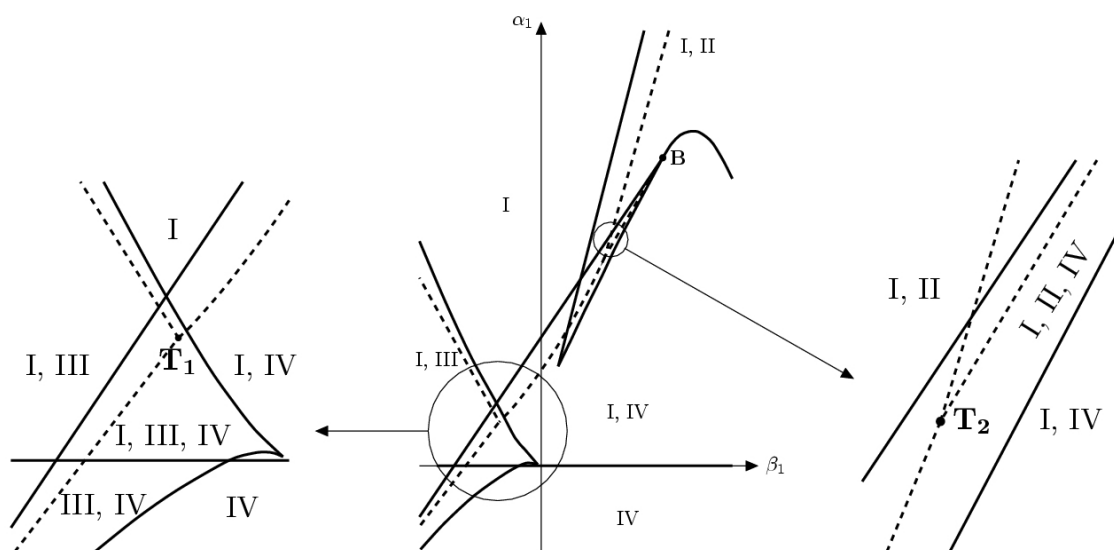


Рис. 3. Распад тетракритической точки (схема линий)

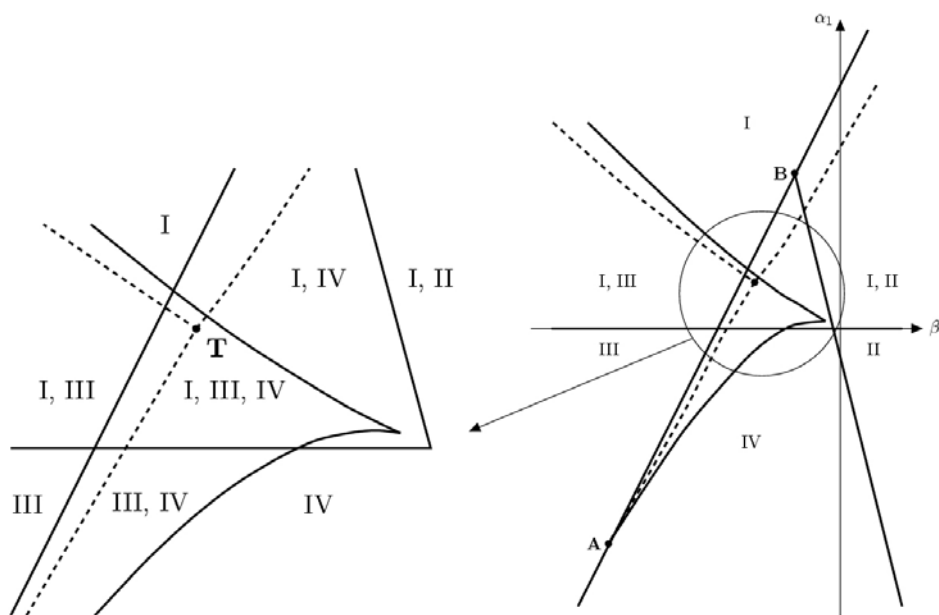


Рис. 4. Фазовая диаграмма с распадом тетракритической точки [уравнение (11) имеет два корня разного знака]

только в случае, если выполняется сочетание знаков (12). Неравенство

$$\alpha_1 < \frac{\alpha_2^2}{3\alpha_3},$$

гарантирующее положительность подкоренного выражения в (8) при $\delta_1 = 0$, определяет пересечение верхней границы устойчивости двухпараметрической фазы с осью $\beta_1 = 0$ (рис. 7, точка С). При этом в области сосуществования фаз I и IV будет линия первородного перехода; координату пересечения этой линии с осью ординат (точку D) также нетрудно найти. На этой линии потенциал двухпараметрической фазы должен быть равен потенциалу

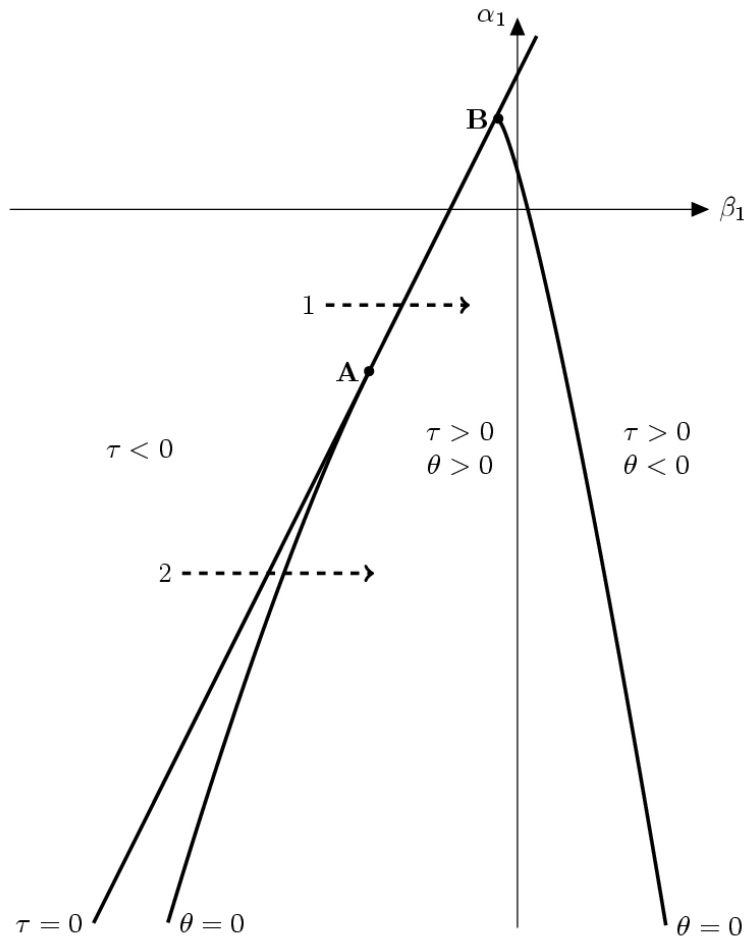


Рис. 5. Образование двух тройных точек

симметричной фазы, т.е. нулю. Подставляя в (1) выражение для I_1 из (8), а также значения $\beta_1 = \delta_1 = 0$, и приравнявая полученное выражение нулю, после несложных преобразований найдём, что ордината пересечения этой линии с вертикальной осью равна

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2^2}{4\alpha_3},$$

т.е. линия фазового равновесия «I ↔ IV», разумеется, проходит ниже верхней границы устойчивости двухпараметрической фазы. Две трикритические точки A и B в данном случае расположены симметрично относительно оси $\beta_1 = 0$. Их координаты даются простыми соотношениями

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2^2}{3\alpha_3}, \quad \beta_1 = \pm 2 \left(-\frac{\alpha_2}{3\alpha_3} \right)^{3/2}$$

(уравнение (11) в случае $\delta_1 = 0$, очевидно, неприменимо).

В работах [48, 49] приведены фазовые диаграммы, содержащие критические точки на линиях фазового перехода между одно- и двухпараметрической фазами. Там же утверждается, что появление двух тройных точек на фазовой диаграмме возможно только в рамках разложения термодинамического потенциала восьмой степени по компонентам параметра порядка. Однако из рис. 5 и 8 видно, что такой же результат может быть предсказан

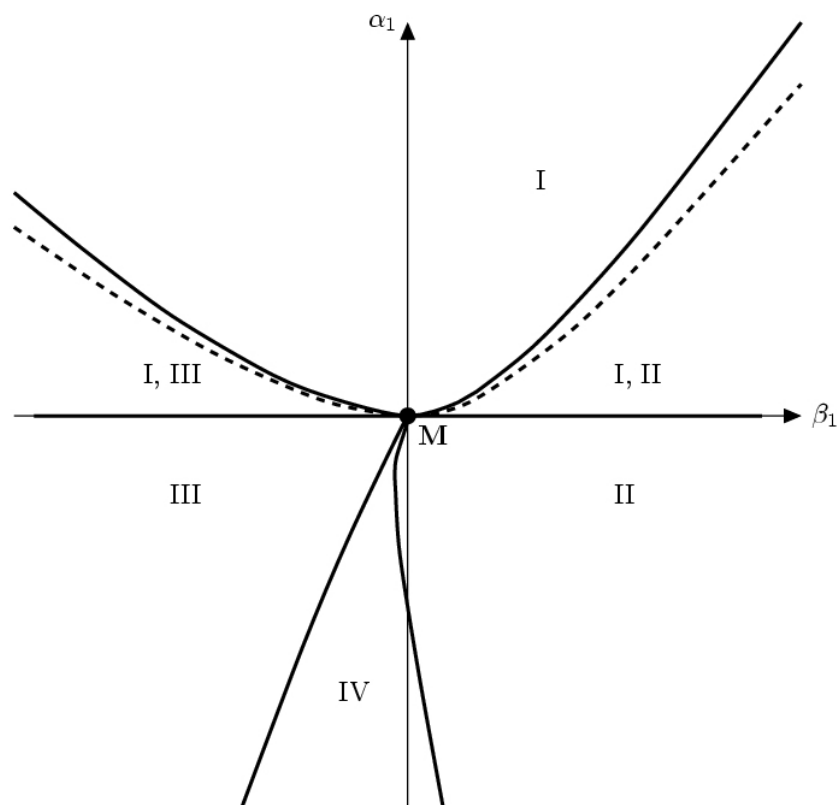


Рис. 6. Фазовая диаграмма с распадом тетракритической точки [уравнение (11) имеет два отрицательных корня]

уже в случае шестой степени разложения. Кроме того, в [49] указывается, что в рамках шестой степени разложения можно предсказать первородный характер перехода из одно- в двухпараметрическую фазу только для одной из однопараметрических фаз (например, для фазы III); переход же «II \leftrightarrow IV» в таком случае всюду должен быть переходом второго рода. Однако из рис. 5 и 8 видно, что это не так — в обеих трёхфазных областях имеются линии переходов первого рода между одно- и двухпараметрическими фазами: «II \leftrightarrow IV» и «III \leftrightarrow IV».

4. Заключение

Представленные фазовые диаграммы (рис. 4–8) происходят от «материнской» диаграммы (рис. 2). Если исходная симметрия структуры исходной фазы (нульпараметрической) известна, то, используя результаты симметричного анализа [41], однозначно определяются пространственные группы всех низкосимметричных (одно- и двухпараметрической) фаз. В этом смысле полученные результаты являются универсальными — они охватывают различные семейства кристаллов. Так, например, если исходная фаза имеет структуру с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ (O_h^7), то структуры однопараметрических фаз (фаз II и III) имеют пространственную группу $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}), а структура двухпараметрической фазы (фазы IV) — группу пространственной симметрии $Fddd$ (D_{2h}^{24}). В качестве примеров веществ, подтверждающих полученные результаты, укажем, что «материнская» диаграмма (рис. 2) реализуется, например, в шпинельных твёрдых растворах $Fe_{1+x}Cr_{2+x}O_4$ [42],

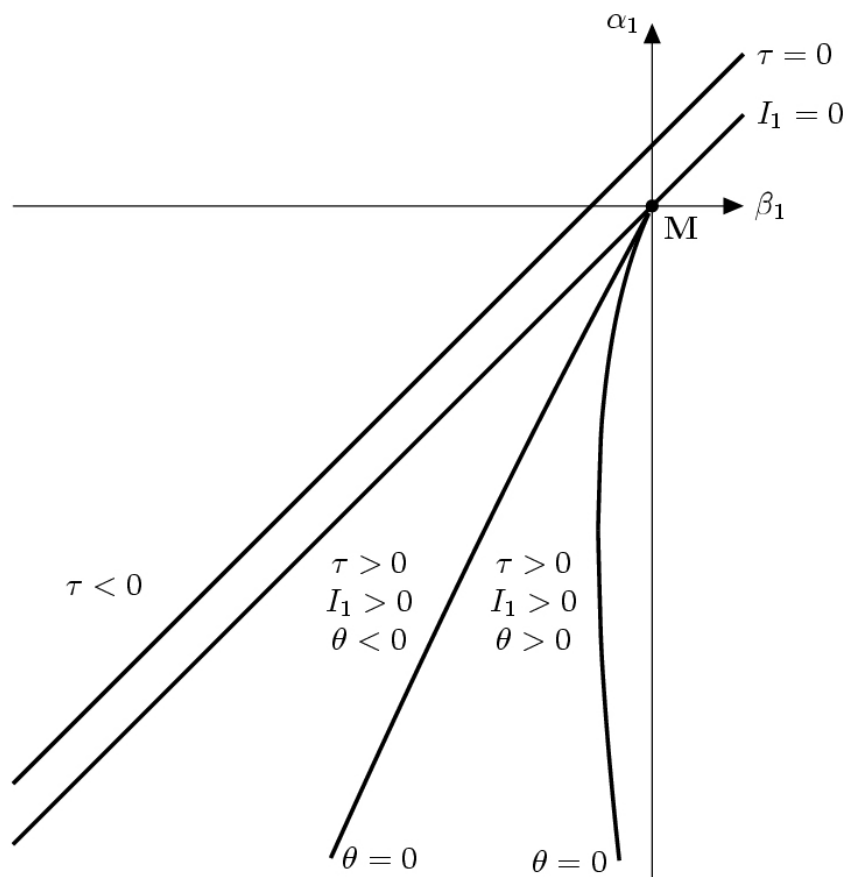


Рис. 7. Фазовая диаграмма с распадом тетракритической точки [уравнение (11) имеет два положительных корня]

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [44], а производные от неё «дочерние» диаграммы — в твёрдых растворах $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ [50], $\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ [51], $\text{MnTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ [52].

Дальнейшее развитие развиваемой теории будет связано с рассмотрением и анализом известного экспериментального материала по фазовым равновесиям, теоретическим исследованием распада мультикритических точек фазовых диаграмм, отвечающих термодинамическим феноменологическим потенциалам с другими группами симметрии.

Литература

- [1] Гиббс Дж. В. Термодинамика. — М.: Наука, 1982. — 84с.
- [2] Ландау Л.Д. Собрание трудов. — М.: Наука, 1969. — Т.1. — С.234–252.
- [3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — 584с.
- [4] Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии // Журнал общей химии. — 2000. — Т.70, № 3. — С.353–382.
- [5] Таланов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1997. — №5. — С.191–194.
- [6] Таланов В.М., Федий В.С. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1998. — Т.41, вып.1. — С.31–36.
- [7] Таланов В.М. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. — 1998. — №2. — С.41–55.
- [8] Гринфельд М.А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. — М.: Наука, 1990. — 312с.
- [9] Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. — СПб: Наука, 2006. — 221с.

- [10] Гусаров В.В. Системно-операциональный подход к построению аксиоматики феноменологической равновесной термодинамики // Изв. вузов. Физика. — 1990. — Т.33, №11. — С.125.
- [11] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов. Автореф. дисс. ... д.х.н. СПб, 1996. 44 с.
- [12] Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава // Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по изоморфизму. Звенигород, АН СССР. — 1988. — С.64.
- [13] Defay R. Etude Thermodynamique de la Tension Superficielle. Paris. 1934.
- [14] Defay R., Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. Liege: Editions Desoer, 1951. 295 p.
- [15] Sanfeld A. Introduction to the Thermodynamics of Charged and Polarized Layers. — London: Wiley, 1968. — 258p.
- [16] Sanfeld A. Ordering Induced by Chemical, Thermal and Mechanical Constraints at Solid Interfaces // Pure and Appl. Chem. — 1984. — V.56, №12. — P.1727–1738.
- [17] Sanfeld A., Steichen A. Surface stress of isotropic solids under irreversible conditions // Comptes Rendus Chimie. — 2003. — V.6, №7. — P.677–682.
- [18] Новоселов А.Р. Точечный контакт и линейные границы раздела как неавтономные фазы, их роль в процессах смачивания и гетерогенной конденсации // Журнал физической химии. — 1991. — Т.65, Вып.2. — С.459–463.
- [19] Chivilikhin S.A., Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in nanostructures: hybrid classical-quantum models // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. — 2012. — Т.3, №1. — С.7–26.
- [20] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — Т.2, №3. — С.93–101.
- [21] Chivilikhin S.A., Popov I.Yu., Gusarov V.V. Planar flows in nanoscale regions // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — №2. — С.49–52.
- [22] Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // Неорганические материалы. — 2011. — Т.47, №10. — С.1222–1226.
- [23] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журнал общей химии. — 2010. — Т.80, №3. — С.359–364.
- [24] Попов И.Ю., Родыгина О.А., Чивилихин С.А., Гусаров В.В. Солитон в стенке нанотрубки и стоково течение в ней // Письма в Журнал технической физики. — 2010. — Т.36, вып.18. — С.48–54.
- [25] Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // Доклады Академии наук. — 2007. — Т.412, №2. — С.201–203.
- [26] Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф. и Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов // Журнал неорганической химии. — 2007. — Т.52, №3. — С.388–394.
- [27] Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{-Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при повышенных температурах и давлениях // Неорган. матер. — 2005. — Т.41, №7. — С.849–855.
- [28] Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems // Nuovo Cim. D. — 1996. — V.18D, №7. — P.1834–1840.
- [29] Гусаров В.В., Попов И.Ю., Гугель Ю.В. Трансформационно-транспортные процессы формирования динамических структур в 2-мерных неавтономных фазах при термомеханической обработке оксидных и поликристаллических систем // Журн. прикл. химии. — 1994. — Т.67, №7. — С.1116–1120.
- [30] Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. — 1993. — Т.66, №7. — С.1529–1534.
- [31] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т.63, №8. — С.1689–1694.
- [32] Липко С.В. Неавтономные фазы на поверхности минеральных и неорганических кристаллов и их роль в концентрировании элементов-примесей. Автореферат дисс. ... к.х.н., Иркутск. 2010. 18с.
- [33] Нейман А.Я., Пестерава Н.Н., Ципис Е.В. Поверхностная диффузия, миграция и сопряженные процессы на гетерофазных границах $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ (Me=Cu, Sr, Ba) // Электрохимия. — 2007. — Т.43, №4. — С.1-10.

- [34] Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение // Доклады Академии Наук. — 2008. — Т.423, №6. — С.801–806.
- [35] Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // Журнал физической химии. — 1987. — Т. 61, №6. — С.1652–1654.
- [36] Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // Thermochim. Acta. — 1995. — V.256, №2. — P.467–472.
- [37] Гуфан Ю. М., Сахненко В.П. Термодинамическое описание кристаллов при фазовых переходах второго рода вблизи N-фазных точек // ЖЭТФ. — 1975. — Т.69. — С.1428–1438.
- [38] Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. — М.: Наука, 1982.— 304с.
- [39] Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. World Scientific, 1987. — 451p.
- [40] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. — М.: Наука, 1984. — 248с.
- [41] Сахненко В.П., Таланов В.М. Деформационные фазовые переходы в кристаллах кубических классов. Деформация растяжения // ФТТ. — 1979. — Т.21, №8. — С.2435–2444.
- [42] Kose K., Iida S. Interacting phase transitions in $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) // J. Appl. Phys. — 1984. — V.55, №6. — P.2321–2323.
- [43] Wold A., Arnott R.J., Whipple E., Goodenough J.B. Crystallographic Transitions in Several Chromium Spinel Systems // J. Appl. Phys. — 1963. — V.34, №4 (part 2). — P.1085–1086.
- [44] Kino Y., Miyahara S. Crystal Deformation of Copper and Nickel Chromite System // J. Phys. Soc. Japan. — 1966. — V.21. — P.2732.
- [45] McGuire T.R., Greenwald S.W. Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. V3. Magnetic and Optic Properties. N.Y.: 1960. P.50.
- [46] Matsubara T., Yoshimitsu K. Phenomenological Theory of Successive Phase Transitions in Mixed Perovskite-Type Oxides // Progr. Theor. Phys. — 1980. — V.64. №2. — P.380–395.
- [47] Тестарди Л., Вегер М., Гольцберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой β -вольфрама. — М.: Мир, 1977. — 435с.
- [48] Гуфан, А.Ю. Полносимметричный параметр порядка в феноменологической теории фазовых переходов. Сегнетоэластики // ЖЭТФ. — 2007 — Т.132, №1(7). — С.138–149.
- [49] Гуфан А.Ю. Феноменологическая теория фазовых переходов с учетом изменения полносимметричной компоненты плотности вероятности распределения заряда. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 2005. 142с.
- [50] Levinstein H.J., Robbins M., Capio C. A Crystallographic Study of The System FeCr_2O_4 - $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4)$ // Mat. Res. Bull. — 1972. — V.7. — P.27–34.
- [51] Riedel E., Kahler J., Pfeil N. // Z. Naturforsch. — 1989. — V.44b. — P.1427–1437.
- [52] Sonehara T., Kato K., Osaka K., Takata M., Katsufuji T. Transport, magnetic, and structural properties of spinel MnTi_2O_4 and the effect of V doping // Phys. Rev. — 2006. — B74. — P.104424-1-104424-7.