1990 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 32, в. 1
1990 SOLID STATE PHYSICS Vol. 32, N 1

УДК 537.226

К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ НЕОДНОРОДНЫХ И ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ СТРУКТУР

А. Я. Брагинский

Для двухкомпонентного параметра порядка получено точное периодическое решение уравнений состояний при полном учете анизотропии, отвечающее геликоидальному упорядочению в кристаллах. Исследована диаграмма состояний в окрестности точки фазового перехода второго рода из высокосимметричной фазы в неоднородную при наличии инварианта Лифшица в плотности неравновесного потенциала Ландау. Доказано, что переход второго рода из высокосимметричной фазы непосредственно в геликоидальную структуру возможен в точке на фазовой диаграмме $p-T$. Возможен также переход из высокосимметричной фазы в геликоидальную через промежуточное неоднородное состояние, в котором модуль параметра порядка зависит от пространственных координат, а затем в однородную низкосимметричную фазу. При этом переход из высокосимметричной фазы в неоднородную второго рода, а из неоднородной в геликоидальную и из геликоидальной в однородную первого рода.

В работе [1] Лифшицем была сформулирована неоднородная задача в феноменологической теории фазовых переходов Ландау. При этом предполагалось, что: 1) в достаточно малом макроскопическом объеме кристалл можно считать однородным; 2) макроскопически малый объем кристалла рассматривается как точечный и характеризуется координатой $\mathbf{x}$; 3) переход из высокосимметричной фазы в низкосимметричную в каждой точке $\mathbf{x}$ идет по одному и тому же неприводимому представлению (НП) с волновым вектором $\mathbf{k}_0$, отвечающим симметричной точке зоны Бриллюэна; 4) коэффициенты разложения плотности по базисным функциям НП зависят от макроскопических координат $\eta_j=\eta_j(\mathbf{x})$; 5) локальный неравновесный термодинамический потенциал Ф функционал $\eta_j(\mathbf{x})$ и зависит инвариантным образом от компонент параметра порядка (ПП) и его градиентов η_j, η_{jx_κ} (здесь $\eta_{jx_\kappa}\equiv\partial\eta_j/\partial x_\kappa$); 6) равновесным распределениям ПП по кристаллу отвечают экстремали функционала Ф.

Для описания фазовых переходов, в которых кристалл из состояния с относительно небольшим периодом примитивной ячейки переходит в состояние, не обладающее трансляционной симметрией, неоднородный подход Лифшица был использован Дзялошинским в [2]. Он показал, что если локальный неравновесный термодинамический потенциал содержит инвариант Лифшица (антисимметричную квадратичную комбинацию, линейную как по компонентам ПП, так и по его градиентам), то высокосимметричная фаза переходит в неоднородную переходом второго рода при температуре T_0 выше точки Кюри T_c возможного фазового перехода в низкосимметричную однородную фазу. Предполагалось, что образовавшаяся неоднородная структура представляет собой простую спираль, которой отвечает точное периодическое решение системы уравнений Эйлера—Лагранжа типа $\eta_1=\rho\cos qz$, $\eta_2=\rho\sin qz$. Однако точное периодическое решение в модели Дзялошинского получено не было, а решение, в пренебрежении анизотропией и старшими степенями ПП, представляет собой одногармоничное приближение, справедливое в малой температурной окрестности точки фазового перехода второго рода из высокосимметричной фазы в неоднородную. Анализ решений системы уравнений Эйлера—Лагранжа для η_j (x) показал [2], что они существенно неоднородны и содержат в общем случае бесконечное число гармоник, а потому не могут быть интерпретированы как геликоидальные фазы. В то же время нейтронографические данные исследования магнетиков [3] показали, что у ряда кристаллов наблюдаются фазовые переходы с образованием спиральных структур, в которых при переходе от одной пространственной плоскости к другой происходит изменение ориентации спиновой плотности, такое, что разность фаз для двух соседних плоскостей всегда постоянна. Такие переходы должны описываться в рамках неоднородного подхода в феноменологической теории фазовых переходов.

В настоящей работе получено точное периодическое решение системы уравнений состояния при полном учете анизотропии, соответствующее геликоидальному упорядочению в кристаллах (п. 1). Доказано, что неоднородным состояниям, отличным от геликоидальных, отвечают решения системы уравнений Эйлера—Лагранжа, в которых модуль ПП зависит от пространственных координат (п. 2). Исследована диаграмма состояний в окрестности точки фазового перехода второго рода из высокосимметричной фазы в низкосимметричную, когда плотность неоднородного потенциала Ф содержит инвариант Лифшица (п. 3).

Ниже решения уравнений Эйлера—Лагранжа $\eta_j = \eta_j$ (x) интерпретируются как неоднородные состояния с волновым вектором $\mathbf{k}_0$, отвечающим симметричной точке зоны Бриллюэна, поскольку решения, содержащие не одну, а много гармоник, нельзя интерпретировать как однородную фазу (в смысле $\eta_j = \text{const}$) с волновым вектором, несоразмерным периоду обратной решетки.[1]

1. Рассмотрим структурные переходы в орторомбическом кристалле с группой симметрии D_{2h}^{16}. Пусть упорядочение низкосимметричной фазы описывается двухкомпонентным ПП, зависящим от одной пространственной координаты, который преобразуется по НП τ_2 звезды $\mathbf{k}_{21}$ [4]. Для построения локального потенциала Ландау воспользуемся целым рациональным базисом инвариантов (ЦРБИ) [5], что позволяет учесть все симметрийно-обусловленные анизотропные взаимодействия. Для построения ЦРБИ компонент ПП и его градиентов найдем матрицы представления генераторов пространственной группы симметрии кристалла, действующие в 4-мерном линейном пространстве компонент η_1, η_2, η_{1z}, η_{2z}. Данное представление приводимо, поскольку компоненты η_1, η_2 преобразуются по τ_2, а компоненты η_{1z}, η_{2z} преобразуются по НП, полученному путем прямого произведения τ_2 и НП группы D_{2h}, по которому преобразуется z-компонента вектора. ЦРБИ имеет вид [2]

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad I_2 = \eta_1\eta_{2z} - \eta_2\eta_{1z}, \quad I_3 = \eta_{1z}^2 + \eta_{2z}^2, \quad I_4 = \eta_1^2\eta_2^2, \quad I_5 = \eta_1\eta_2\eta_{1z}\eta_{2z}, \quad I_6 = \\ = \eta_1\eta_{2z}^3 - \eta_2\eta_{1z}^3, \quad I_7 = \eta_{1z}^2\eta_{2z}^2, \quad I_8 = \eta_1^3\eta_{2z} - \eta_2^3\eta_{1z}. \tag{1}$$

Здесь I_1, I_2, I_3 — изотропные инварианты, а I_4, I_5, I_6, I_7, I_8 — анизотропные инварианты. Так как $\eta_1^3\eta_{2z} - \eta_2^3\eta_{1z} = {}^1/_4\,[3(\eta_1^2 + \eta_2^2)(\eta_1\eta_{2z} - \eta_2\eta_{1z}) + (d/dz)(\eta_1^3\eta_2 - \eta_2^3\eta_1)]$, то $I_8 = {}^3/_4 I_1 I_2$ плюс полная производная от выражения $\eta_1^3\eta_2 - \eta_2^3\eta_1$, которая при интегрировании дает постоянный вклад в термодинамический потенциал, несущественный для определения минимума функционала. Тогда, ограничиваясь в Ф четвертыми степенями по компонентам ПП и его градиентам, получим простейший локальный потенциал

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_3 + a_{11} I_1^2 + a_{12} I_1 I_2 + a_{13} I_1 I_3 + a_{22} I_2^2 + a_{23} I_2 I_3 + a_{33} I_3^2 + b_1 I_4 + \\ + b_2 I_5 + b_3 I_6 + b_4 I_7, \tag{2}$$

---

[1] Состояние, которое описывается одним ПП с несоразмерным волновым вектором, обычно называется несоразмерной фазой [3].

[2] Такой ЦРБИ описывает фазовые переходы антиферромагнитного упорядочения в орторомбических кристаллах.

который содержит полный набор базисных инвариантов и, следовательно, полностью учитывает анизотропные взаимодействия.

Поскольку уравнения Эйлера—Лагранжа

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_{1z}}\right) = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_{2z}}\right) = 0 \tag{3}$$

разрешимы относительно старших производных, то в общем случае каждому граничному условию отвечает вполне определенное распределение ПП по кристаллу. Для неоднородной задачи спектр решений уравнений минимизации непрерывный (в отличие от однородной задачи, где спектр дискретный), а потому выбор основного состояния при фиксированных термодинамических параметрах проводится путем дополнительной минимизации неравновесного термодинамического потенциала по граничным условиям.

Для классификации по симметрии решений уравнений Эйлера—Лагранжа перейдем в сферическую систему координат ПП. В этом случае однородной фазе отвечает частное решение системы дифференциальных уравнений второго порядка $\rho_{\text{од}}=\text{const}\ (z)$ $\varphi_{\text{од}}=\text{const}\ (z)$ с граничными условиями $\rho/_{\text{г}}=\rho_{\text{од}}$, $\varphi/_{\text{г}}=\varphi_{\text{од}}$, соответствующими минимумам однородного потенциала Ландау. Аналогично геликоидальной фазе отвечает частное решение $\rho_{\text{гел}}=\text{const}\ (z)$, $\varphi_{\text{гел}}=q_{\text{гел}}z$, где $q_{\text{гел}}=\text{const}\ (z)\neq 0$ с граничными условиями $\rho|_{\text{г}}=\rho_{\text{гел}}$, $\partial\varphi/\partial z|_{\text{г}}=q_{\text{гел}}$. Граничные условия в перечисленных случаях получаются путем подстановки соответствующего класса решений в систему уравнений состояния, откуда и определяются $\rho_{\text{од}}$, $\varphi_{\text{од}}$, $\rho_{\text{гел}}$, $q_{\text{гел}}$ как функции от коэффициентов потенциала, которые в свою очередь зависят от термодинамических условий, заданных на термостате. Будем искать решение системы (3) в виде $\eta_2=\rho\cos qz$, $\eta_2=\rho\sin qz$, где ρ и $q=$ $=\text{const}\ (z)$, тогда

$$a_1 + a_2q + a_3q^2 + \left[\left(2a_{11} + \frac{1}{4}b_1\right) + 2a_{12}q + \left(2a_{22} + 2a_{13} - \frac{1}{4}b_2\right)q^2 + \left(2a_{23} + \frac{5}{3}b_3\right)q^3 + \right.$$
$$\left. + \left(2a_{33} + \frac{1}{4}b_4\right)q^4\right]\rho^2 - \left(\frac{1}{4}b_1 + \frac{1}{4}b_2q^2 + \frac{4}{3}b_3q^3 - \frac{3}{4}b_4q^4\right)\rho^2\cos 4qz = 0,$$
$$\left(\frac{1}{4}b_1 + \frac{1}{4}b_2q^2 + \frac{4}{3}b_3q^3 - \frac{3}{4}b_4q^4\right)\rho^2\sin 4qz = 0. \tag{4}$$

Откуда получаем систему двух алгебраических уравнений относительно ρ и q

$$\left[\left(2a_{11} + \frac{1}{4}b_1\right) + 2a_{12}q + \left(2a_{22} + 2a_{13} - \frac{1}{4}b_2\right)q^2 + \left(2a_{23} + \frac{5}{3}b_3\right)q^3 + \right.$$
$$\left. + \left(2a_{33} + \frac{1}{4}b_4\right)q^4\right]\rho^2 = -(a_1 + a_2q + a_3q^2),$$

$$b_1 + b_2q^2 + \frac{16}{3}b_3q^3 - 3b_4q^4 = 0. \tag{5}$$

Решение системы (5) существует при $\rho^2 \geqslant 0$, что равносильно условию $a_1+a_2q+a_3q^2 \leqslant 0$, так как знаменатель в первом уравнении предполагается положительным из соображений термодинамической устойчивости периодического решения. В модели Дзялошинского [2] не учитывались анизотропные градиентные базисные инварианты типа I_5, I_6, I_7 (случай $b_2=b_3=b_4=0$). Поэтому уравнение минимизации по угловой координате ПП $\delta\Phi/\delta\varphi$ для периодического решения, эквивалентное второму уравнению системы (5), выглядело следующим образом: $b_1=0$. Тогда все b_i равны 0, что отвечает приближению изотропной среды, которое вряд ли пригодно для описания упорядочения в орторомбических кристаллах. Заметим, что существование точного периодического решения не зависит от наличия инварианта Лифшица в ЦРБИ [6].

2. В связи с отсутствием точного периодического решения при $b_1\neq 0$ в моделях, не учитывающих полный набор базисных инвариантов, в работе [7] сделано предположение о независимости модуля ПП от про-

странственных координат в окрестности точки фазового перехода второго рода из высокосимметричной фазы в неоднородную, а геликоидальную структуру предложено описывать с помощью периодического решения Дзялошинского [8], полученного в рамках вариационной задачи с условием $\rho = \text{const}\ (z)$ вдали от точки фазового перехода второго рода. Такое модельное приближение неприемлемо в феноменологической теории фазовых переходов Ландау, так как варьируемыми параметрами являются коэффициенты перед базисными функциями НП, и предположения о наличии какого-либо решения должны исходить из анализа системы уравнений минимизации неравновесного термодинамического потенциала по ПП. Покажем, что у системы уравнений Эйлера—Лагранжа не существует частных решений с $\rho = \text{const}\ (z)$, отличных от $\partial\varphi/\partial z = \text{const}\ (z)$. Будем искать решения системы (3) в виде $\eta_1 = \rho\cos\varphi$, $\eta_2 = \rho\sin\varphi$, где $\rho = \text{const}\ (z)$, $\varphi = \varphi\ (z)$, тогда

$$a_1 + a_2\varphi_z + a_3\varphi_z^2 + \Big[2a_{11} + \frac{1}{4}b_1 + 2a_{12}\varphi_z + \Big(2a_{22} + 2a_{13} - \frac{1}{4}b_2\Big)\varphi_z^2 + \\ + \Big(2a_{23} + \frac{5}{3}b_3\Big)\varphi_z^3 + \Big(2a_{33} + \frac{1}{4}b_4\Big)\varphi_z^4\Big]\rho^2 - \Big(\frac{1}{4}b_1 + \frac{1}{4}b_2\varphi_z^2 + \frac{4}{3}b_3\varphi_z^3 - \\ - \frac{3}{4}b_4\varphi_z^4\Big)\rho^2\cos 4\varphi - \Big(\frac{1}{8}b_2 + b_3\varphi_z - \frac{3}{4}b_4\varphi_z^2\Big)\varphi_{zz}\rho^2\sin 4\varphi = 0,$$

$$\Big[a_2 + \Big(a_{13} + a_{22} - \frac{1}{8}b_2\Big)\rho^2 + \Big(3a_{23} + \frac{5}{2}b_3\Big)\rho^2\varphi_z + \Big(6a_{33} + \frac{3}{4}b_4\Big)\rho^2\varphi_z^2 + \Big(\frac{1}{8}b_2 + b_3\varphi_z - \\ - \frac{3}{4}b_4\varphi_z^2\Big)\rho^2\cos 4\varphi\Big]\varphi_{zz} - \Big(\frac{1}{4}b_1 + \frac{1}{4}b_2\varphi_z^2 + \frac{4}{3}b_3\varphi_z^3 - \frac{3}{4}b_4\varphi_z^4\Big)\rho^2\sin 4\varphi = 0. \quad (6)$$

Домножая второе уравнение системы (6) на $\Big(\frac{1}{8}b_2 + b_3\varphi_z - \frac{3}{4}b_4\varphi_z^2\Big)\rho^2\sin 4\varphi$, а первое на множитель перед φ_{zz} во втором и, складывая, получим алгебраическое уравнение

$$P_1(\cos 4\varphi,\ \varphi_z,\ \rho^2) = 0. \quad (7)$$

Интегрируя второе уравнение с интегрирующим множителем φ_z, получим

$$P_2 = a_1 - a_3\varphi_z^2 + \Big[a_{11} - a_{13}\varphi_z^2 - 2a_{23}\varphi_z^3 - \frac{7}{3}b_3\varphi_z^3 - 3a_{33}\varphi_z^4 - \Big(\frac{1}{8}b_1 + \frac{1}{8}b_2\varphi_z^2 + \frac{2}{3}b_3\varphi_z^3 - \\ - \frac{3}{8}b_4\varphi_z^4\Big)(1 - \cos 4\varphi)\Big]\rho^2 = \text{const}\ (z). \quad (8)$$

От системы (6) мы перешли к эквивалентной системе (7), (8) алгебраических уравнений относительно $\cos 4\varphi$, φ_z, ρ^2. В общем случае такая система уравнений имеет решение при условии равенства 0 результанта

$$\text{Res}\,(P_1(\cos 4\varphi),\quad P_2(\cos 4\varphi)) = 0. \quad (9)$$

Тогда сам результант есть полином относительно φ_z и ρ^2: $\text{Res} = P_3(\varphi_z, \rho^2)$, а равенство $P_3(\varphi_z, \rho^2) = 0$ выполняется для любых z при условии $\varphi_z = \text{const}\ (z)$. Если $\varphi_z = 0$, тогда из второго уравнения системы (6) $\sin 4\varphi = 0$, и решения системы (6) перечисляют все возможные однородные состояния; случай $\varphi_z = \text{const}\ (z) \neq 0$ рассмотрен выше. Аналогично можно показать, что у системы (3) отсутствуют решения вида $\rho = \rho\ (z)$, $\varphi = qz$, где $q = \text{const}\ (z) \neq 0$. Таким образом, неоднородному состоянию, отличному от геликоидального, отвечает решение $\rho \neq \text{const}\ (z)$, $\partial\varphi/\partial z \neq \text{const}\ (z)$, которому в окрестности точки перехода второго рода T_0 соответствует одногармоничное приближение Дзялошинского. Система уравнений Эйлера—Лагранжа не имеет периодических решений типа эллиптических функций [7, 8], которые содержат бесконечное число гармоник $\varphi = \varphi\ (z)$ и не могут описывать спиральные структуры, наблюдаемые на эксперименте [3].

§ 3. Чтобы показать область феноменологических коэффициентов потенциала, в которой полученные решения могут быть справедливы, рассмотрим сечение $a_3 > 0$, $b_3 = 0$, $b_4 = 0$. Построим фазовую диаграмму состояний в пространстве параметров a_1, b_1, b_2, предполагая, что от температуры зависит только $a_1 = a_1\ (T)$ (см. рисунок). Область существования геликоидальной фазы ограничена условием $a_1+a_2q_{гел}+a_3q_{гел}^2 \leqslant 0$, где каждому $q_{гел}^2$ отвечает плоскость, проходящая через ось a_1: $b_1=-q_{гел}^2 b_2$. Поверхность $a_1+a_2q_{гел}+a_3q_{гел}^2=0$ касается плоскости $a_1(T_0)=a_2^2/4a_3$ фазового перехода второго рода по прямой $b_1=-q_э^2b^2$, где $q_э=-a_2/2a_3$. Область существования однородных низкосимметричных состояний ограничена условием $a_1 \leqslant 0$(при $b_1>0$ $\eta_1=0$, $\eta_2\neq 0$, при $b_1<0$, $\eta_1=\eta_2\neq 0$). Поскольку общее решение системы уравнений Эйлера—Лагранжа (3) не найдено, то в общем случае не удается выяснить, при каких значениях параметров a_1, b_1, b_2 однородная и геликоидальная фазы отвечают глобальному минимуму неравновесного термодинамического потенциала. Однако, так как в малой температурной окрестности точки фазового пере-

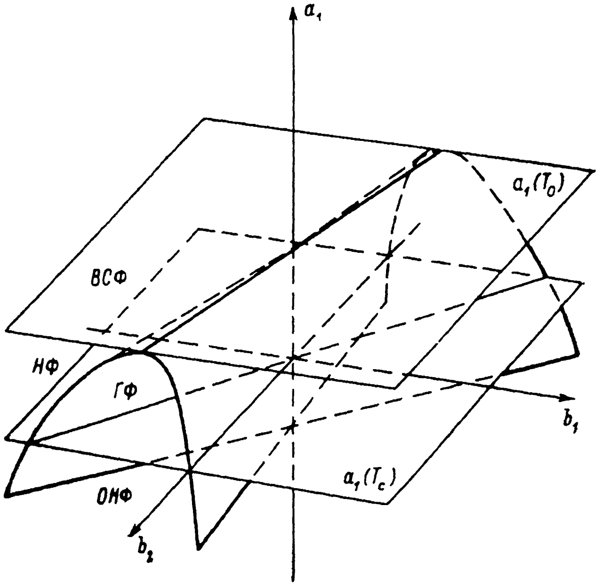

Диаграмма состояний в окрестности точки фазового перехода второго рода.

Фазы: ВСФ — высокосимметричная, НФ — неоднородная, ГФ — геликоидальная, ОНФ — однородная низкосимметричная.

хода второго рода $a_1(T_0)$ решение $\eta_1=\rho\cos q_э z$, $\eta_2=\rho\sin q_э z$ отвечает глобальному минимуму потенциала Ландау, то можно утверждать, что в окрестности прямой

$$a_1=\frac{a_2^2}{4a_3}, \qquad b_1=-\frac{a_2^2}{4a_3^2}b_2 \tag{10}$$

реализуется геликоидальная фаза. Рассмотрим сечение $b_2=0$, отвечающее модели Дзялошинского. В этом случае области существования геликоидальной фазы отвечает луч $b_1=0$ $a_1\leqslant a_2^2/4a_3$. При $b_1\neq 0$ неоднородной фазе соответствует существенно неоднородное решение системы (3), в котором модуль и фаза ПП зависят от пространственной координаты.

С понижением температуры при $T=T_0$ в общем случае высокосимметричная фаза переходит в неоднородную фазу, отличную от геликоидальной, переходом второго рода выше точки Кюри T_c возможного фазового перехода в однородную низкосимметричную фазу. При дальнейшем понижении температуры возможно образование геликоидального упорядочения переходом первого рода, так как на границе существования геликоидальной фазы ($\rho_{гел}=0$) неоднородному состоянию отвечает более глубокий минимум термодинамического потенциала, чем геликоидальному $\Phi_{неод}<\Phi_{гел}=0$. Аналогично, поскольку на границе существования однородной низкосимметричной фазы ($a_1(T_c)=0$) геликоидальному состоянию отвечает более глубокий минимум термодинамического потенциала, чем однородному $\Phi_{гел}<\Phi_{од}=0$, то в общем случае образование однородной низкосимметричной фазы протекает как переход первого рода. Переход второго рода из высокосимметричной фазы непосредственно в геликоидальную возможен по линии (10), принадлежащей плоскости a_1 (T_0), которой на фазовой диаграмме $p - T$ соответствует точка.

Автор выражает благодарность Ю. М. Гуфану, А. Л. Корженевскому и В. П. Сахненко за полезные обсуждения работы.

Список литературы

[1] Лифшиц Е. М. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. № 2. С. 255—268.
[2] Дзялошинский И. Е. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. № 4. С. 1420—1428.
[3] Изюмов Ю. А. Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах. М.: Энергоатомиздат, 1987. 200 с.
[4] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
[5] Гуфан Ю. М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
[6] Брагинский А. Я. / Тез. докл. IV Всес. школы-семинара «Сегнетоэластики (свойства, применение)». Днепропетровск, 1988 г. С. 21—22.
[7] Головко В. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 2960—2969.
[8] Дзялошинский И. Е. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. № 3. С. 992—1002.

Ростовский
инженерно-строительный институт
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
24 февраля 1989 г.