

## Сравнение двух термодинамических потенциалов, описывающих возникновение несоразмерной фазы по типу II

© Д.Г. Санников

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

E-mail: sannikov@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 4 сентября 2007 г.)

Проведено сравнение двух разных хорошо известных термодинамических потенциалов, описывающих возникновение несоразмерной фазы по типу II (т.е. в отсутствие инварианта Лифшица). Показано, что эти потенциалы могут приводить к разным результатам для спектра нормальных колебаний кристалла, и только один из них (с инвариантом типа инварианта Лифшица) дает результаты, отвечающие экспериментальным данным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00050).

PACS: 61.44.Fw, 64.70.Rh

Термодинамический потенциал с инвариантом Лифшица ( $L$ -инвариант) был использован для описания последовательности структурных фазовых переходов исходная–несоразмерная ( $I$ -фаза)—соразмерная фаза (возникновение  $I$ -фазы по типу I) [1]. В результате было предсказано, что промежуточная по температуре фаза, наблюдаемая во фторбериллате аммония, должна быть  $I$ -фазой (позднее это подтвердилось). Для объяснения наблюдения  $I$ -фазы в нитрите натрия и тиомочевине такой подход не годился, поскольку  $L$ -инварианта в этих случаях не существует. Был использован термодинамический потенциал с инвариантом типа инварианта Лифшица ( $LT$ -инвариант), который по виду совпадал с  $L$ -инвариантом [2]. Плотность такого потенциала имеет вид

$$\Phi = \alpha P^2 + \beta P^4 + \delta \dot{P}^2 + \kappa \ddot{P}^2 + \sigma(\dot{P}u - \dot{u}P) + \alpha' u^2 + \delta' \dot{u}^2. \quad (1)$$

Для определенности будем полагать, что  $P$  — одна из компонент вектора поляризации (например,  $P_y$ ),  $u$  — компонента тензора деформации (например,  $u_{yz}$ ) такая, что существует  $LT$ -инвариант с коэффициентом  $\sigma$  — линейное и динамическое взаимодействие  $P$  и  $u$ . Точка означает производную по соответствующей безразмерной координате (в данном случае  $z$ ). Параметром порядка полагаем величину  $P$ . Соответственно только один коэффициент  $\alpha = \alpha_T(T - \theta)$  зависит от температуры  $T$ , обращаясь при  $T = \theta$  в нуль; остальные коэффициенты считаются не зависящими от  $T$ .

Перечислим инварианты, которые в (1) не учитываются. Инварианты  $\tau \ddot{P}^2$  и  $\kappa' \dot{u}^2$  как инварианты более высокой степени по производным или по  $q$  ( $q \equiv q_z$ ) — компоненте волнового вектора ( $q^2$  — величина обычно очень маленькая; разложение по  $q^2$  в (1) ведется до степени  $q^4$ , позволяющей определить равновесное значение  $q$ ). Инвариант  $v(\ddot{P}u - \ddot{u}P)$ , т.е. взаимодействие  $P$  и  $u$ , рассматривается в первом по  $q^2$  приближении —

пренебрегается дисперсией коэффициента  $\sigma$ :  $\sigma + vq^2$ . Инварианты  $\beta' P^2 u^2$  и  $\beta'' u^4$  — соответственно пренебрегается дисперсией коэффициента  $\beta$ :  $\beta + \beta' q^2 + \beta'' q^4$ . Инвариант  $\gamma P^6$  — предполагается, что фазовые переходы являются фазовыми переходами второго рода. Однако и инвариант  $\beta' P^4$  не понадобится: нас будет интересовать потеря устойчивости исходной фазы относительно перехода в  $I$ -фазу, для чего достаточно ограничиться рассмотрением квадратичной по переменным  $P$  и  $u$  части потенциала.

Исключим из (1) переменную  $u$ . Минимизируя (1) по  $u$ , найдем

$$\alpha' u + \sigma \dot{P} - \delta' \dot{u} = 0. \quad (2)$$

Подставляя отсюда  $u$ , а затем  $\dot{u}$  в (1) и пренебрегая производными от  $P$  выше учтенных в (1), получим

$$\Phi = \alpha P^2 + \beta P^4 + \left( \delta - \frac{\sigma^2}{\alpha'} \right) \dot{P}^2 + \left( \kappa + \frac{\sigma^2 \delta'}{\alpha'^2} \right) \ddot{P}^2. \quad (3)$$

Такой потенциал с одной переменной  $P$  (и с отрицательным коэффициентом при  $\dot{P}^2$ ) использовался для описания несоразмерных фазовых переходов в нитрите натрия и тиомочевине в [3] (см. также обзоры [4,5] и ссылки в них).

Проделаем процедуру исключения переменной  $u$  из (1) иначе. Поскольку нас интересует переход в  $I$ -фазу, рассмотрим гармонические смещения  $P$  и  $u$ ,

$$P = \rho \cos qz, \quad u = q\rho' \sin qz. \quad (4)$$

Подставив (4) в (1) и проинтегрировав по координате, получим

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2}(\alpha + \delta q^2 + \kappa q^4)\rho^2 + \frac{3}{8}\beta\rho^4 - \sigma q^2 \rho\rho' + \frac{1}{2}(\alpha' + \delta' q^2)\rho'^2. \quad (5)$$

Исключая  $\rho'$  ( $\partial\bar{\Phi}/\partial\rho' = 0$ ) и раскладывая по  $q^2$ , получим

$$\rho' = \frac{\sigma}{\alpha' + \delta q^2} \rho = \frac{\sigma}{\alpha'} \left(1 - \frac{\delta'}{\alpha'} q^2\right) \rho. \quad (6)$$

Подставив (6) в (5), найдем

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2} \left[ \alpha + \left(\delta - \frac{\sigma^2}{\alpha'}\right) q^2 + \left(\kappa + \frac{\sigma^2 \delta'}{\alpha'^2}\right) q^4 \right] \rho^2 + \frac{3}{8} \beta \rho^4. \quad (7)$$

Тот же результат, очевидно, получается при подстановке в (3) гармонического смещения для  $P$  (4) и последующего интегрирования по координате.

Поясним, зачем понадобилось проводить исключение переменной  $u$  двумя разными способами. Дело в том, что при первом исключении, с использованием (2), остается неявным разложение по  $q^2$ , в то время как при втором исключении, с использованием (6), разложение по  $q^2$  очевидно. В дальнейшем разложение  $(\alpha' + \delta' q^2)^{-1}$  по  $q^2$  будет играть существенную роль для перехода от (9) к (10).

В литературе утвердилось мнение (см., например, [4]), что потенциалы (1) и (3) полностью эквивалентны, т.е. приводят к одинаковым результатам. Однако это не всегда так, и далее будет показано, что спектр нормальных колебаний кристалла для этих двух потенциалов оказывается существенно разным. Заметим, что оба потенциала дают одинаковые выражения для  $q = q_0$  и  $\alpha = \alpha_0$ , при которых осуществляется переход в  $I$ -фазу. Из (7) находим

$$q_0^2 = \frac{\sigma^2/\alpha' - \delta}{2(\kappa + \sigma^2\delta'/\alpha'^2)}, \quad \alpha_0 = (\kappa + \sigma^2\delta'/\alpha'^2) q_0^4. \quad (8)$$

Очевидно, необходимо предполагать, что  $\delta - \sigma^2/\alpha' < 0$ .

Рассмотрим ветви нормальных колебаний кристалла в его исходной фазе, используя потенциал (1). Для этого потребуется лишь квадратичная по  $P$  и  $u$  часть потенциала (1) или (5) ( $\beta = 0$ ). Диагонализуем квадратичную форму (5). Уравнение для двух собственных значений  $\lambda$  имеет вид

$$\begin{vmatrix} (\alpha) - \lambda & \sigma q^2 \\ \sigma q^2 & (\alpha') q^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

$$\lambda^2 - \lambda[(\alpha) + (\alpha') q^2] + (\alpha)(\alpha') q^2 - \sigma^2 q^4 = 0,$$

$$(\alpha) \equiv (\alpha + \delta q^2 + \kappa q^4), \quad (\alpha') \equiv (\alpha' + \delta' q^2). \quad (9)$$

Поскольку при определении  $q_0$  и  $\alpha_0$  (8) производилось разложение  $1/(\alpha')$  в ряд по  $q^2$  (см. (6)), нужно поделить уравнение (9) на  $(\alpha')$  и провести аналогичное разложение. Решая теперь уравнение (9), получим для двух собственных значений  $\lambda_{\pm}$  выражения

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} = & \frac{1}{2} \left\{ (\alpha)(\alpha'') + (\alpha') q^2 \right. \\ & \left. \pm [ [(\alpha)(\alpha'') - (\alpha') q^2]^2 + 4\sigma^2 (\alpha'')^2 q^4 ]^{1/2} \right\}, \\ (\alpha'') \equiv & (1 - \delta'^2 q^4 / \alpha'^2), \quad \lambda_{\pm} \equiv A_{\pm}^2 / N^2. \end{aligned} \quad (10)$$

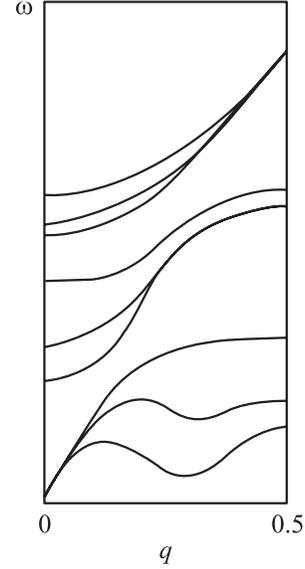


Рис. 1. Экспериментальная зависимость  $\omega(q)$  [6] (см. текст).

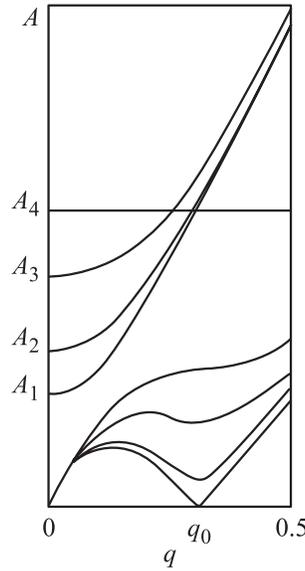
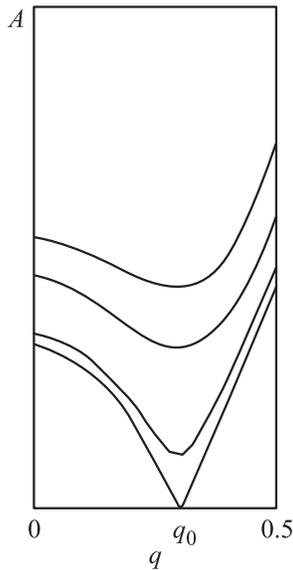


Рис. 2. Теоретическая зависимость  $A(q)$ , построенная по формуле (10).

Используем эту формулу для сравнения с экспериментально наблюдаемым спектром нормальных колебаний кристалла ВССД в исходной фазе [6]. На рис. 1 приведены три ветви колебаний при трех разных температурах (на 6, 40 и 135 К выше  $T_i = 165$  К);  $\omega$  — частота в определенных единицах измерения,  $q = k/c^*$  — безразмерное волновое число [6].

Рассмотрим зависимость  $\lambda_{\pm}(q)$  (10). Вместо  $\lambda_{\pm}$  введем  $A_{\pm}^2/N^2$ , где  $A_{\pm}^2$  — коэффициенты упругости,  $N$  — нормировочный множитель, необходимый для согласования масштабов вдоль оси ординат  $A_{\pm}$  на рис. 2 и  $\omega$  на рис. 1. Для построения по формуле (10) зависимостей  $A_{\pm}(q)$  необходимо задать численные значения коэффициентов в (10). Примем для  $N$  значение



**Рис. 3.** Теоретическая зависимость  $A(q)$ , построенная по формуле (11).

$N = 100$ . Тогда из рис. 1 следует значение  $\alpha_0 = 0.05$ , т.е.  $A_0 = (N^2\alpha_0)^{1/2} = 2.25$ , что должно отвечать значению  $\omega_0$  на рис. 1. Заметим, что нормировочный, или масштабный, множитель  $N$  можно выбирать произвольно. При одинаковом значении  $\alpha_T = 0.2$  в формуле  $\alpha = \alpha_0 + \alpha_T(T - T_i)/T_i$  для  $\alpha_{1,2,3}$ , отвечающих трем температурам, получим соответственно  $\alpha_1 = 0.0575$ ,  $\alpha_2 = 0.1$ ,  $\alpha_3 = 0.22$ , что приводит к значениям  $A_1 = 24$ ,  $A_2 = 31.5$ ,  $A_3 = 40$ , отложенным на оси  $A$  рис. 2. Из рис. 1 определяется значение  $\alpha' = 2.5$ , а также  $q_0^2 = 0.1$ . Выбираем разумные (с точки зрения соответствия рис. 1) значения  $\sigma^2 = 4$  и  $\delta' = -2.5$ . Тогда из (8) определяются значения  $\kappa = 6.6$  и  $\delta = 0.6$ .

Используя эти численные значения, построим зависимости  $A_{\pm}(q)$  (10). Они представлены на рис. 2. На этом рисунке приводится также ветвь  $A_-(q)$  при  $T = T_i$ , отсутствующая на рис. 1; ее упругость обращается в нуль при  $q = q_0$ . На рис. 1 есть еще одна ветвь, также заметно зависящая от  $T$ . На рис. 2 вместо нее проведена прямая линия ( $\alpha_4 = 0.35$ ,  $A_4 = 60$ ) — ветвь без дисперсии. Эта ветвь взаимодействует с ветвью  $A_+$  также посредством  $LT$ -инварианта. Если его учесть, введя в потенциал еще одну переменную, то эти две ветви не будут пересекаться, как на рис. 2, а разойдутся, как на рис. 1. Однако решение такой задачи выходит за рамки настоящей работы. Существенно, что для двух нижних ветвей получено неплохое соответствие теоретических (рис. 2) и экспериментальных (рис. 1) зависимостей. Заметим, что численные значения коэффициентов брались с точностью, не превышающей двух (а то и одной) значащих цифр.

Подчеркнем, что ветви на рис. 1 и 2 нельзя назвать оптической ( $A_+$ ) и акустической ( $A_-$ ); они обе оптико-акустические и акустооптические. Заметим еще, что в  $I$ -фазе возникает не только гармоническое смеще-

ние  $P(=P_y)$ , но и гармоническое смещение  $u(=u_{yz})$ , или  $Y(u_{yz} = \dot{Y})$ .

Рассмотрим теперь ветви нормальных колебаний кристалла исходя из потенциала (3) или (7). Вместо (10) получим, очевидно, зависимость

$$\lambda = A^2/N^2 = \alpha + \left(\delta - \frac{\sigma^2}{\alpha'}\right)q^2 + \left(\kappa + \frac{\sigma^2\delta'}{\alpha'^2}\right)q^4 \quad (11)$$

лишь для одной оптической ветви. На рис. 3 представлена эта зависимость для тех же трех значений  $T$ , а также для  $T = T_i$ . Взяты те же значения коэффициентов. Как и следовало ожидать, рис. 3 находится в противоречии с экспериментом (рис. 1). Заметим, что в [7] была рассчитана и построена зависимость  $\omega^2(q)$ , сходная с рис. 3, для тиомочевины.

Дисперсия ветвей, представленная на рис. 2, может иметь другой характер. Это связано с наличием точки Лифшица [8]. Координаты этой точки на  $\alpha, \alpha'$ -фазовой диаграмме:  $\alpha = 0$ ,  $\alpha' = \sigma^2/\delta$ . Если  $\delta - \sigma^2/\delta \geq 0$ , то упругость мягкой оптической ветви обращается в нуль при  $T = \theta$  ( $q = 0$ ). Осуществляется непосредственный, без образования  $I$ -фазы, переход из исходной фазы в соразмерную фазу.

Интересно рассмотреть зависимости  $A_{\pm}(q)$  в самой точке Лифшица. Разлагая (10) по  $q^2$  и полагая  $\alpha = 0$ ,  $\alpha' = \sigma^2/\delta$ , получим в окрестности  $q = 0$  для оптической  $A_+$  и акустической  $A_-$  ветвей зависимости

$$A_+^2/N^2 = \frac{1}{\delta}(\delta^2 + \sigma^2)q^2 + \frac{\kappa\delta^2 + \delta'\sigma^2}{\delta^2 + \sigma^2}q^4 + \dots,$$

$$A_-^2/N^2 = \frac{\kappa\sigma^2 + \delta'\delta^2}{\delta^2 + \sigma^2}q^4 + \dots \quad (12)$$

Минимум  $A_-$  ветви сдвигается в точку  $q = 0$ . В той же точке  $q = 0$  упругость  $A_+$  ветви обращается в нуль.

В заключение подчеркнем, что в [9] на основе потенциала (1) было получено теоретическое объяснение солитонной структуры смещений  $P(z)$  и  $u(z)$ , возникающей в  $IC$ -фазе тиомочевины по мере приближения к переходу lock-in и экспериментально наблюдаемой в тиомочевине. На основе потенциала (3) ранее не удавалось объяснить эти экспериментальные данные.

## Список литературы

- [1] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **18**, 423 (1976).
- [2] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **18**, 1927 (1976).
- [3] Y. Ishibashi, H. Shiba. J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 409 (1978).
- [4] D. Durand, F. Denoyer, R. Currat, M. Lambert. In: Incommensurate phases in dielectrics. V. 2. Materials / Eds R. Blinc, A.P. Levanyuk. North Holland, Amsterdam (1985). Ch. 13.
- [5] F. Denoyer, R. Currat. In: Incommensurate phases in dielectrics. V. 2. Materials / Eds R. Blinc, A.P. Levanyuk. North Holland, Amsterdam (1985). Ch. 14.
- [6] H. Quilichini, J. Hlinka. Ferroelectrics **183**, 215 (1996).
- [7] Y. Ishibashi, Y. Takagi. J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 143 (1979).
- [8] R.M. Hornreich, M. Luban, S. Strikman. Phys. Rev. Lett. **35**, 1678 (1975).
- [9] I. Aramburu, G. Madariga, J.M. Perez-Mato. Phys. Rev. B **49**, 802 (1994).