

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 σ — 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 σ : $\sigma + vq^2$. Инварианты $\beta' P^2 u^2$ и $\beta'' u^4$ — соответственно пренебрегается дисперсией коэффициента β : $\beta + \beta' q^2 + \beta'' q^4$. Инвариант γP^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 ρ' ($\partial\bar{\Phi}/\partial\rho' = 0$) 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 λ 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 α_0 (8) производилось разложение $1/(\alpha')$ в ряд по q^2 (см. (6)), нужно поделить уравнение (9) на (α') и провести аналогичное разложение. Решая теперь уравнение (9), получим для двух собственных значений λ_{\pm} выражения

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

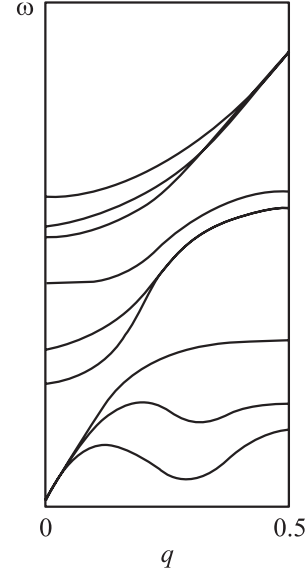


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $\omega(q)$ [6] (см. текст).

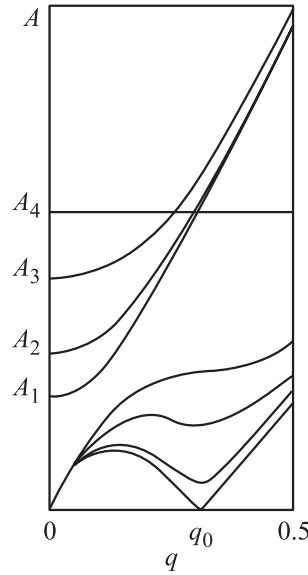


Рис. 2. Теоретическая зависимость $A(q)$, построенная по формуле (10).

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); ω — частота в определенных единицах измерения, $q = k/c^*$ — безразмерное волновое число [6].

Рассмотрим зависимость $\lambda_{\pm}(q)$ (10). Вместо λ_{\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 ω на рис. 1. Для построения по формуле (10) зависимостей $A_{\pm}(q)$ необходимо задать численные значения коэффициентов в (10). Примем для N значение

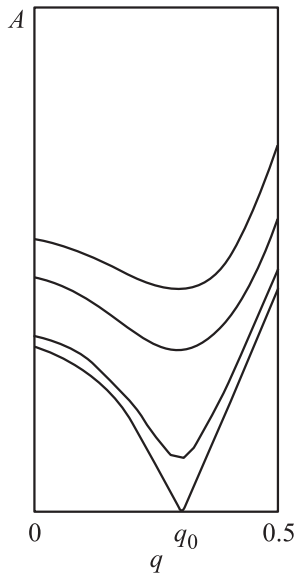


Рис. 3. Теоретическая зависимость $A(q)$, построенная по формуле (11).

$N = 100$. 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 ω_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 α, α' -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).