

УДК 537.226.4

О РОЛИ ГРАДИЕНТНЫХ ИНВАРИАНТОВ В ТЕОРИИ НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЫ

Д. Г. Санников, В. А. Головки

Градиентные инварианты, линейные по пространственным производным и степени выше второй по компонентам параметра порядка, разделяются на два типа в зависимости от того, сводятся ли они хотя бы в одной из соразмерных фаз к инварианту Лифшица или к инварианту типа инварианта Лифшица. Соответственно способы описания несоизмерных фаз разделяются на два типа III и IV (типы I и II отвечают случаям, когда уже в исходной фазе существует инвариант Лифшица или инвариант типа инварианта Лифшица). Проведен анализ типа IV (фазовая диаграмма, структура несоизмерных фаз) на примере двухкомпонентного параметра порядка.

Для описания в рамках феноменологического подхода несоизмерной фазы (I-фазы) и последовательности фазовых переходов с ее участием в термодинамическом потенциале исходной фазы учитываются градиентные инварианты. Попытки классификации различных способов описания I-фаз обычно основаны на виде этих инвариантов. Наиболее известен градиентный инвариант Лифшица (*L*-инвариант), квадратичный по компонентам параметра порядка и линейный по пространственным производным

$$\sigma (\xi \delta \eta / \partial x - \eta \delta \xi / \partial x). \quad (1)$$

Здесь *L*-инвариант записан для двухкомпонентного параметра порядка η , ξ , преобразующегося по двумерному представлению группы симметрии исходной фазы кристалла.

Случай, когда в термодинамическом потенциале есть *L*-инвариант, относят к типу I возникновения I-фазы. К типу II будем относить случай, когда в потенциале есть так называемый инвариант типа инварианта Лифшица (*LT*-инвариант) (см., например, [1] или [2], где были выделены и рассмотрены эти случаи, хотя и не названы I и II). *LT*-инвариант по виду совпадает с *L*-инвариантом (1), но η и ξ преобразуются по разным представлениям и только одна из этих переменных, например η , является параметром порядка. Если исключить другую переменную ξ из потенциала, то *LT*-инвариант сведется к инварианту $(-\sigma^2/\alpha') (\partial \eta / \partial x)^2$ с отрицательным коэффициентом (α' — коэффициент при ξ^2) [3]. Обычно такой случай и называют типом II I-фазы [4]. Но для нас, как будет видно из дальнейшего, предпочтительнее связывать тип II с наличием *LT*-инварианта.

Различие между типами I и II состоит, в частности, в том, что для типа I I-фаза существует на фазовой диаграмме при любом значении коэффициента σ , а для типа II I-фаза возникает лишь в области достаточно больших значений σ ($\sigma^2/\alpha' > \delta$, где δ — коэффициент при $(\partial y / \partial x)^2$; см. выше).

Возникновение I-фазы может быть связано с градиентными инвариантами более высокой (чем вторая) степени по параметру порядка, но также линейными по производным. Будем выделять здесь тоже два случая в зависимости от того, во что трансформируется этот инвариант в соразмерных фазах (*C*-фазах). Поскольку в *C*-фазах компоненты параметра порядка имеют спонтанные значения, степень градиентного инварианта может по-

низиться. Если такой инвариант сводится к L -инварианту, хотя бы в одной из C -фаз, будем относить этот случай к типу III возникновения I-фазы. Если он сводится только к LT -инвариантам — к типу IV.

Удобно в качестве примера рассмотреть трехмерные представления точечных групп. Для них существуют два разных инварианта степени $N=3$ по компонентам параметра порядка u, v, w

$$\sigma [(v^2 \mp w^2) du/dx + (w^2 \mp u^2) dv/dy + (u^2 \mp v^2) dw/dz]. \quad (2)$$

Первый инвариант (с верхними знаками) сводится к L -инварианту в C -фазе, определяемой соотношением $u^2=v^2=w^2$. Эта фаза тем самым принимает на себя роль исходной фазы типа I по отношению к переходам в соседние на фазовой диаграмме C -фазы. И действительно, для последовательности переходов C_1-I-C_2 удается получить результаты, во многом сходные с известными результатами для типа I (см. [5, 6]). Специфическими особенностями отличается и фазовый переход из исходной в I-фазу. В частности, есть участок линии перехода, где структура I-фазы даже в непосредственной окрестности перехода определяется совокупностью всех гармоник, т. е. является солитонной [5, 6].

В общем случае (тип III) I-фаза возникает при любом значении коэффициента σ и при любой степени N инварианта вида (2). Чем выше эта степень, тем уже область существования I-фазы, что на фазовой диаграмме $\alpha-\beta'$ можно представить в виде $\beta' \sim \alpha^{N-3}$, где α, β' — коэффициенты при квадратичном инварианте и при анизотропном инварианте четвертой степени. Для $N=3$ существует линия переходов ($\alpha=0$) между исходной и I-фазой. Для $N > 3$ эти фазы граничат в одной точке ($\alpha=0, \beta'=0$). В [7, 8] был исследован случай инварианта $N=4$ для четырехмерного представления и получена фазовая диаграмма. В [9] рассмотрен инвариант $N=3$ для пятимерного представления и выяснен характер фазовой диаграммы. В [5, 6] был рассмотрен инвариант (2) для трехмерных представлений, построена фазовая диаграмма, получено аналитическое решение для I-фазы и аномалий физических величин при различных фазовых переходах с ее участием.

Второй инвариант (2) сводится в C -фазах к LT -инвариантам. Этот случай (тип IV), который в математическом отношении сложнее, чем тип III, рассматривался в большем числе работ [9-14]. По-видимому, такой инвариант более известен — он существует для векторных представлений и записывается обычно в виде $P^2 \operatorname{div} P$ (от (2) отличается полной производной). Для двумерных представлений, содержащихся в векторном, также существует инвариант такого вида. В [9-14] исследовался трехкомпонентный параметр порядка (на [12] также двухкомпонентный, но лишь в изотропном случае). Представляет интерес исследовать роль градиентного инварианта типа IV в более общем анизотропном случае на примере двухкомпонентного параметра порядка, который проще в математическом отношении. Отметим, что для двумерных представлений тип III осуществляться не может. Отметим еще, что в [9], где исследовались фазовые переходы из изотропной жидкости, градиентные инварианты вида (2) также делились по существу на два типа: в одном I-фаза возникла на фазовой диаграмме при любом значении коэффициента σ (что отвечает типу III), в другом — лишь при значениях σ , превышающих некоторое критическое (что отвечает типу IV).

Выберем для определенности двумерное представление, допускающее анизотропный инвариант степени $n=4$. Это векторное (x, y) представление классов C_{4v}, D_{2d}, D_{3h} . В классе D_4 такое представление допускает L -инвариант (тип I). Термодинамический потенциал запишем в виде

$$\Phi = \int \Phi(x, y) dV \left/ \int dV, \Phi(x, y) = \frac{\alpha}{2} I_2 + \frac{\beta}{4} I_2^2 - \frac{\beta'}{4} I_4 + \right. \\ \left. + \sigma I_3 + \delta I_2 + \delta_1 I_2' + \delta_2 I_2'' \right. \quad (3)$$

Здесь числовой индекс у каждого инварианта характеризует его степень по компонентам параметра порядка, которые обозначим X, Y . Однород-

ных, т. е. не содержащих производных, и независимых инвариантов два: $I_2 = X^2 + Y^2$ и $I_4 = X^4 - 6X^2Y^2 + Y^4$, соответственно изотропный и анизотропный в пространстве X, Y . Градиентный инвариант

$$I_3 = (X^2 + Y^2)(\partial X/\partial x + \partial Y/\partial y) \quad (4)$$

степени $N=3$ по X, Y , линейный по $\partial/\partial x, \partial/\partial y$, является ключевым в рассматриваемой задаче. Именно он сводится к LT -инвариантам в C -фазах (см. ниже). Три независимых (и не сводимых к полным производным) градиентных инварианта, квадратичных по X, Y и по $\partial/\partial x, \partial/\partial y$, удобно представить в виде

$$\begin{aligned} \bar{I}_2 &= (\partial X/\partial x)^2 + (\partial X/\partial y)^2 + (\partial Y/\partial x)^2 + (\partial Y/\partial y)^2, \\ \bar{I}'_2 &= (\partial X/\partial x)^2 - (\partial X/\partial y)^2 - (\partial Y/\partial x)^2 + (\partial Y/\partial y)^2, \\ \bar{I}''_2 &= 2(\partial X/\partial x)(\partial Y/\partial y) + 2(\partial X/\partial y)(\partial Y/\partial x). \end{aligned} \quad (5)$$

Для ограниченности потенциала (3) необходимо предположить, что $|\beta'| < \beta$ и $|\delta_{1,2}| < \delta$.

Если положить коэффициент $\sigma=0$, то на фазовой диаграмме, отвечающей потенциалу (3), существуют только C -фазы. Исходная фаза C_0 , для которой $X=Y=0$, устойчива при $\alpha > 0$. Соразмерная фаза C_1 , для которой $X=0, Y^2=Y_0^2$ или $X^2=Y_0^2, Y=0$, где

$$Y_0^2 = -\alpha/(\beta - \beta'), \quad \Phi_0 = -\alpha^2/4(\beta - \beta'), \quad (6)$$

устойчива при $\alpha < 0, \beta' > 0$. Соразмерная фаза C_2 , для которой $X^2 = Y^2 = -\alpha/2(\beta + \beta'), \Phi_0 = -\alpha^2/4(\beta - \beta')$, устойчива при $\alpha < 0, \beta' < 0$. В фазах $C_{1,2}$ по четыре домена.

Исследуем потерю устойчивости фазы C_1 (домен $X=0, Y=Y_0$) относительно малых смещений, обозначаемых η, ξ

$$X = \eta, \quad Y = Y_0 + \xi. \quad (7)$$

Квадратичные по η, ξ члены в потенциале (3) принимают вид

$$\begin{aligned} \Phi(x, y) &= 2\beta'Y_0^2\eta^2 + (\beta - \beta')Y_0^2\xi^2 + \sigma Y_0(\xi\partial\eta/\partial x - \\ &- \eta\partial\xi/\partial x) + (\delta + \delta_1)(\partial\eta/\partial x) + (\delta - \delta_1)(\partial\xi/\partial x). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь отброшены производные по y с коэффициентами $\delta, \delta_{1,2}$, поскольку инвариант с коэффициентом σ их не содержит, а также полные производные (в частности, $\sigma Y_0\partial\eta\xi/\partial x$ для придания LT -инварианту привычного вида). Выражение (8) — это типичный вид квадратичных членов в термодинамическом потенциале с LT -инвариантом $[1, 2]$, причем роль параметра порядка (при $\beta' \rightarrow 0$) играет η .

Поэтому нетрудно получить результат, что устойчивость фазы C_1 теряется относительно неоднородных смещений

$$\eta = \rho \cos qx, \quad \xi = \rho' \sin qx \quad (9)$$

на линии

$$\sqrt{\sigma^2} = \sqrt{2\beta'(\delta - \delta_1)} + \sqrt{(\beta - \beta')(\delta + \delta_1)}, \quad (10)$$

при этом

$$q^2 = Y_0^2 \sqrt{\frac{2\beta'(\beta - \beta')}{(\delta - \delta_1)(\delta + \delta_1)}}, \quad \frac{\rho'^2}{\rho^2} \equiv \tau = \sqrt{\frac{2\beta'(\delta + \delta_1)}{(\beta - \beta')(\delta - \delta_1)}}. \quad (11)$$

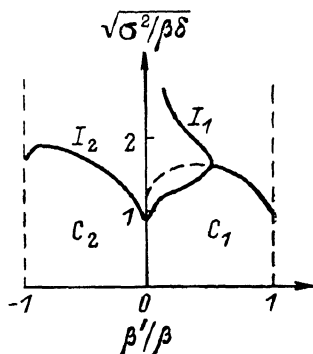
Если исследовать потерю устойчивости другого домена $X=Y_0, Y=0$ той же фазы C_1 , то в результатах (9)–(11) изменится только ориентация вектора q вдоль оси y вместо x , т. е. по-прежнему перпендикулярно к спонтанному направлению параметра порядка.

Исследовать отдельно потерю устойчивости фазы C_2 нет необходимости. Поворот системы координат x, y на угол $\pi/4$, что отвечает переходу от фазы C_1 к фазе C_2 , меняет только знак перед инвариантами I_4 и $\bar{I}'_2 - \bar{I}''_2$, сохраняя вид всех инвариантов (в новых переменных) неизменным. Сле-

довательно, для фазы C_2 получаются те же результаты (9), (10) с заменой β' на $-\beta'$ и δ_1 на δ_2 .

На рисунке представлена фазовая диаграмма на плоскости коэффициентов β' , σ при $\alpha < 0$. Линии потери устойчивости соразмерных фаз C_1 и C_2 построены по формуле (10). Эти линии при выбранных безразмерных переменных β'/β , $\sqrt{\sigma^2/\beta\delta}$ зависят лишь от безразмерных же переменных δ_1/δ , δ_2/δ (для определенности на рисунке приняты значения $\delta_1/\delta=1/2$, $\delta_2/\delta=-1/2$) и не зависят от коэффициента α . Поэтому на фазовых диаграммах $\alpha-\beta'$ или $\alpha-\sigma$ линии потери устойчивости будут прямыми, параллельными оси α . Нетрудно убедиться, что коэффициент α можно исключить уже из потенциала (3) (существен будет лишь его знак) заменой переменных X , $Y = \sqrt{|\alpha|/\beta} \tilde{X}$, \tilde{Y} , x , $y = \sqrt{\delta/|\alpha|} \tilde{x}$, \tilde{y} , $\Phi = (\alpha^2/\beta) \tilde{\Phi}$ [14].

В [13] тоже исследовалась потеря устойчивости C -фазы, но, поскольку пренебрегалось анизотропией, результат [13] соответствует лишь одному значению $\beta'=0$ на рисунке при условии к тому же, что $\delta_1=\delta_2=0$. Иными словами, в данной работе учитывается анизотропия в пространстве X , Y (коэффициент β') и в пространстве волновых векторов (коэффициент $\delta_1-\delta_2$). Это приводит, в частности, к существованию двух I -фаз.



Фазовая диаграмма на плоскости β' , σ (выбраны безразмерные переменные) при $\alpha < 0$.

$C_{1,2}$ — соразмерные фазы, $I_{1,2}$ — несоразмерные фазы. Приняты значения $\delta_1/\delta=1/2$, $\delta_2/\delta=-1/2$. Пунктир — продолжение линии C_1-I_1 в область фазы I_2 .

При попытке получить решение для ρ и ϕ в I -фазе вблизи от линий C_1-I_1 и C_2-I_2 фазовых переходов возникают трудности. При разложении решения в ряд по степеням ρ коэффициент при ρ^4 в потенциале (3) обращается в нуль. Необходим учет инвариантов более высокого порядка. Оставаясь в рамках данного потенциала, можно составить представление о структуре I -фаз, если воспользоваться методом пробных функций (приближенным вариационным методом). Этот метод использовали и все предшествующие авторы [9-14]. В качестве пробных функций для фазы I_1 естественно выбрать того же вида функции, относительно которых фаза C_1 теряет устойчивость, т. е. функции (7), (9), где варьируемыми параметрами считаем q , ρ , ρ' . Такой выбор пробных функций позволяет получить линию фазовых переходов C_1-I_1 , совпадающую с линией потери устойчивости фазы C_1 (10). При этом фазовые переходы на этой линии оказываются переходами второго рода. Отметим, что другого вида пробные функции, которые использовались в [9-14] (и выбирались довольно произвольным образом), приводят применительно к нашему случаю к худшим результатам: линии фазовых переходов C_1-I_1 и C_2-I_2 оказываются первого рода и проходят при больших значениях σ , т. е. выше линий потери устойчивости фаз C_1 и C_2 (см. по этому поводу также [13]).

Приведем результаты вариационного метода для фазы I_1

$$\rho^2 = Y_0^2 \frac{A}{B}, \quad \Phi = \Phi_0 \left[1 + \frac{A^2}{B} \right], \quad A = \frac{2\beta'}{\beta - \beta'} + \tau - \frac{\tau \tau^2}{(\beta - \beta') [\delta + \delta_1 + (\delta - \delta_1) \tau]},$$

$$B = [3 + 2\tau(\beta + 3\beta') + 3\tau^2]/8(\beta - \beta'),$$

$$2B\delta A/d\tau - AdB/d\tau = 0, \quad (12)$$

где Y_0 , Φ_0 — значения к фазе C_1 (6). τ определяется из алгебраического уравнения третьей степени, которое приведено в (12) в краткой записи.

Лишь один корень этого уравнения, для которого $\tau > 0$, $A > 0$, $B > 0$, отвечает решению задачи. Отметим, что при $\beta' = \beta/3$ нужный корень имеет простой вид $\tau = \sqrt{(\delta + \delta_1)/(\delta - \delta_1)}$.

Интересуясь окрестностью линии фазовых переходов $C_1 - I_1$ (10), разлагаем (12) по малым отклонениям от этой линии. Для q и τ , а также для B можно принять их значения (11) на линии (10), а для A получим

$$A = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \left(\frac{4\beta'_0}{\beta - \beta'_0} + 2\tau_0 \right) + \frac{\beta'_0 - \beta'}{\beta - \beta'_0} (2 - \tau_0), \quad (13)$$

где σ_0 , β'_0 , τ_0 — значения σ , β' , τ на линии (10), определяемые из (10), (11). Согласно (12), (13), ρ^2 пропорционально отклонениям от линии переходов, т. е. величинам $\sigma - \sigma_0$ и $\beta' - \beta'_0$, предполагаемым малыми. Отметим, что в области фазы I_1 всегда $A > 0$.

Для фазы I_2 во всех результатах (10) — (12) нужно заменить β' на $-\beta'$ и δ_1 на δ_2 . Приравнивая термодинамические потенциалы для фаз I_2 и I_1 , I_2 и C_1 (при $\delta_2 < \delta_1$) или I_1 и C_2 (при $\delta_1 < \delta_2$), можно вычислить границы, на которых осуществляются переходы первого рода между этими фазами. Границы для $\delta_1/\delta_2 = 1/2$, $\delta_2/\delta = -1/2$ представлены на рисунке. Отметим, что при $\delta_1 = \delta_2$ граница между фазами I_1 и I_2 проходит по линии $\beta' = 0$.

Пробные функции, отвечающие разным доменам фазы C_1 , различны: меняются направление спонтанной поляризации и направление перпендикулярного к ней волнового вектора. Следовательно, и в фазе I_1 должны возникать области (домены) с различным направлением спонтанной поляризации и волнового вектора. Домены фаз C_2 и I_2 отличаются от доменов фаз C_1 и I_1 .

Выше не учитывалось то обстоятельство, что, поскольку в I-фазе инвариант $P^2 \operatorname{div} \mathbf{P}$ для рассматриваемого векторного представления отличен от нуля, в кристалле должно существовать объемное распределение электрических зарядов. Проигрыш в энергии электростатического взаимодействия этих зарядов в идеальном диэлектрике должен превышать выигрыш в энергии образования I-фазы по сравнению с C-фазой. Однако при наличии проводимости в кристалле объемные заряды могут компенсироваться и электростатическое взаимодействие не будет препятствовать образованию I-фазы. Этот вопрос анализировался в [11, 12].

В настоящее время нельзя с определенностью указать на конкретный кристалл, в котором бы реализовалась I-фаза по типу IV, так же как и по типу III. Однако большое количество непрерывно появляющихся данных для кристаллов с I-фазами (см., например, [15]) не укладывается в традиционные теоретические схемы, например по типу I и типу II. Поэтому возникает необходимость в выявлении новых теоретических возможностей, какими являются, в частности, типы III и IV. Остается надеяться, что в ближайшее время I-фазы по типу III и типу IV будут обнаружены в эксперименте.

Авторы благодарны Е. Б. Логинову за обсуждение работы и полезные замечания.

Л и т е р а т у р а

- [1] Levanyuk A. P., Sannikov D. G. // *Ferroelectrics*. 1976. V. 14. P. 643—645.
- [2] Kopsky V., Sannikov D. G. // *J. Phys. C*. 1977. V. 10. N 21. P. 4347—4360.
- [3] Санников Д. Г. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. N 10. С. 3140—3146.
- [4] Bruce A. D., Cowley R. A., Murray A. F. // *J. Phys. C*. 1978. V 11. N 17. P. 3591—3608.
- [5] Санников Д. Г., Головкин В. А. // *ЖЭТФ*. 1987. Т. 92. N 2. С. 580—588.
- [6] Sannikov D. G., Golovko V. A. // *Ferroelectrics Lett.* 1988. V. 8. P. 15—17.
- [7] Крайзман И. Л., Сахненко В. П. // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 40. N 5. С. 173—175.
- [8] Крайзман И. Л., Сахненко В. П. // *Кристаллография*. 1986. Т. 31. N 1. С. 167—169.
- [9] Логинов Е. Б. // *Кристаллография*, 1979. Т. 24. № 6. С. 1109—1113.

- [10] Асланян Т. А., Леванюк А. П. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 804—808.
[11] Асланян Т. А., Леванюк А. П. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 3336—3340.
[12] Корженевский А. Л. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 3 (9). С. 1071—1087.
[13] Blankschtein D., Hornreich R. M. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 5. P. 3214—3228.
[14] Felix J. W., Mukamel D., Hornreich R. M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 17. P. 2180—2183.
[15] Incommensurate Phases in Dielectrics 2. Materials / Ed. by R. Blinc and A. P. Levanyuk. North Holland, Amsterdam, 1986.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
6 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
12 сентября 1988 г.