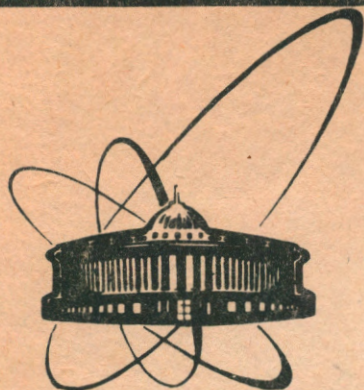


89-285



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

Д 40

P17-89-285 +

Н. А. Джавадов

ВЛИЯНИЕ ПРСТОН-ФОНОННОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В КРИСТАЛЛАХ ТИПА CsHSO_4

1989

ВВЕДЕНИЕ

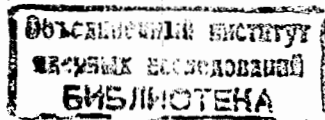
В кристаллах типа CaHSO_4 при $T_c = 414$ К наблюдается сегнетоэластический фазовый переход (ФП), который сопровождается разупорядочением протонов по водородным связям /1-6/. ФП происходит с удвоением объема примитивной ячейки. В работе /7/ рассматривается модель ФП $D_{4h}^{1p} \Rightarrow C_{2h}^3$ /8-12/ типа порядок-беспорядок, который идет по двум волновым векторам: по одному лучу звезды $\{k_{13}\}$ (на границе зоны Бриллюэна, X точка) и $k_{14} = 0$. Рассмотрим ФП, полагая $(k_{13} = 1/2b_3)$ (здесь и в дальнейшем обозначения по Ковалеву /13/). Теория строится в приближении среднего поля, как и в теории упорядочения сплавов /14/. В рамках предложенной модели /7/ определены возможные упорядочения протонов по водородным связям при ФП. Так, в кристалле может образовываться как димерная структура (наблюдаемая в кристаллах типа KHSO_4), так и структура с цепочкой водородных связей, наблюдаемая в рассматриваемых кристаллах.

В настоящей работе рассматривается модель ФП, как и в /7/, при дополнительном учете протон-фононного взаимодействия.

МОДЕЛЬ

Выше температуры перехода $T_c = 414$ К кристалл CaHSO_4 имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку (пр. гр. D_{4h}^{1p}) /10-12/. Структура образована тетраэдрами SO_4 , связанными между собой водородными связями. На рис.1 показана проекция сетки водородных связей на плоскости XY. Квадратики условно изображают тетраэдры, а точки - возможные положения протонов на связях. Внутри квадратиков указано значение проекции центра тетраэдра на ось $Z \parallel c_1$. Будем различать тетраэдры типа А, верхняя грань которых параллельна оси X, и тетраэдры типа В, верхняя грань которых параллельна оси Y. В элементарную ячейку входят два тетраэдра: типа A_1 и B_1 с одинаковыми индексами. Начало координат выберем в центре тетраэдра A_0 . На рис.2 приведена нумерация атомов кислорода в примитивной ячейке.

Распределение протонов в кристалле будем описывать с помощью одночастичной функции $n_i(R_1)$, равной 1, если протон находится в узле $i=1-8$ в примитивной ячейке (рис.1) с координатой R_1 , и нулю, если узел пустой. Гамильтониан системы с учетом протон-фононного



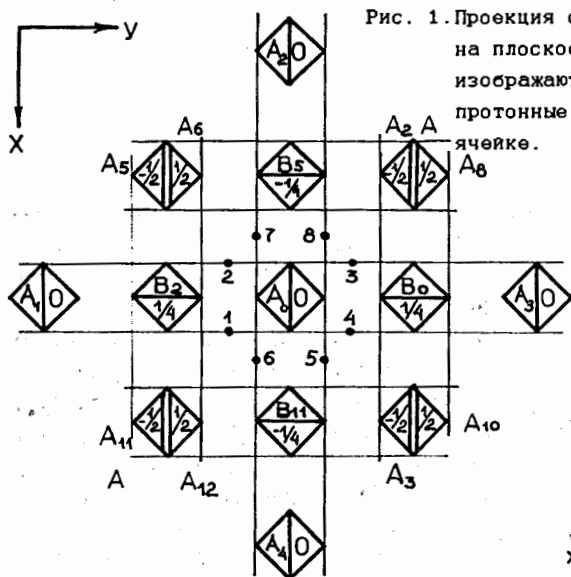
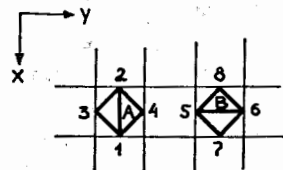


Рис. 1. Проекция сетки водородных связей на плоскости XY. Квадратики условно изображают тетраэдры, а точки - протонные позиции в элементарной ячейке.

Рис. 2. Нумерация атомов кислорода в элементарной ячейке.



взаимодействия представим в виде

$$H = H_p + H_{ph} + H_{p-ph}$$

$$H_p = 1/2 \sum_{R, R'} \Phi_{ij}(R-R') n_i(R) n_j(R'), \quad (1)$$

$$H_{ph} = 1/2 \sum_{k_s, q} \{ |P_{k_s, q}|^2 + \omega_{k_s, q}^2 |Q_{k_s, q}|^2 \},$$

$$H_{p-ph} = \sum_{k_s, q} \sum_{R, i} V_{k_s, q}^i(R) Q_{k_s, q} n_i(R).$$

где гамильтониан H_p - учитывает протон-протонное взаимодействие, H_{ph} - фоновое и H_{p-ph} - протон-фононное взаимодействие. Здесь $\Phi_{ij}(R-R')$ - потенциал взаимодействия протонов, аналогично /7/. $V_{k_s, q}^i(R)$ - описывает взаимодействие протона, находящегося в узле, $n_i(R)$ с $Q_{k_s, q}$ - и модой смещения атомов кислорода, q - номер моды смещения ионов при ФП по волновому вектору k_s для соответствующего неприводимого представления.

Исключая фоновые переменные согласно /15/, гамильтониан системы можно привести к виду

$$H_p = 1/2 \sum_{R, R'} \sum_{i, j} J_{ij}^{of}(R-R') n_i(R) n_j(R'), \quad (2)$$

где $J_{ij}^{of}(R-R') = \Phi_{ij}(R-R') + \sum \frac{V_{k_s, q}^i(R) V_{k_s, q}^j(R')}{\omega_{k_s, q}^2}$.

Таким образом, ФП типа порядок-беспорядок с учетом протон-фононного взаимодействия можно рассмотреть аналогично /7/, определив фурье-представление эффективного потенциала взаимодействия $J_{ij}^{of}(R-R')$.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Фурье-представление $J^{of}(k_s)$, согласно (2), является суммой фурье-представлений матриц протон-протонного взаимодействия $\Phi(k_s)$, которые определены в /7/, и матриц взаимодействия, связанных с фононами.

ФП $D_{4h}^{1p} \Rightarrow C_{2h}^5$ идет по второму неприводимому представлению τ_2 группы волнового вектора $G_{k_{13}}$. Дальнейшие рассуждения относятся к τ_2 . В табл.1 приведены базисные векторы для фононного представления на границе зоны Бриллюэна (X точка, $k_{13} = 1/2 b_s$). Как отмечалось в /10-12/, без учета разворотов тетраэдров длина водородной связи большая, $\sim 3,4 \text{ \AA}$, по сравнению с наблюдаемой в эксперименте $\sim 2,7 \text{ \AA}$. Полагаем, что протон находится в узле 1, т.е. выбираем знак у базисных векторов (табл.1) таким образом, чтобы водородная связь 1 сокращалась. В табл.2 показано изменение водородных связей для соответствующей q -й моды смещений атомов кислорода. Как видно, моды смещений (q) 1 и 4 не изменяют длину связей 1, 2, 7, 8 и удлиняют связи 3, 4, 5, 6. Водородные связи 1, 2 и 1, 7 сокращаются, а водородные связи 7, 8 и 2, 8 удлиняются для мод смещений 2 и 5 соответственно. Длины же водородных связей 3, 4, 5, 6 не изменяются. Однако из анализа, проведенного при измененном выборе направлений осей $X \Leftrightarrow Y$ (что эквивалентно выбору начала координат в центре тетраэдра типа B) видно, что моды смещений 2 и 5 теперь изменяют длины водородных связей так же, как соответственно моды 1 и 4 до изменения направлений осей, и наоборот. Таким образом, моды смещений 1 и 4 эквивалентны модам 2 и 5 соответственно. Следовательно, вклад мод смещений 1 и 4 в ФП можно не учитывать.

Вклад q -й моды смещения в фурье-представление эффективного потенциала взаимодействия обозначим через Q_q . В табл.3 приведена матрица $J^{of}(k_{13})$, где учтено фурье-представление матрицы протон-

Табл. 1.

Базисные вектора различных НП для фононного представления ($k_{13}=1/2b_3$; X - точка зоны Бруллуэна)

	S_A	S_B	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6	O_7	O_8
τ_1	x+y									
	x+y									
τ_2	x-y									
	x-y									
τ_1	z									
	z									
τ_1 (верхн. знак)	x	\bar{x}	-y	\bar{y}	\bar{y}	y	\bar{x}	-x		
	y	\bar{y}	-x	\bar{x}	\bar{x}	x	\bar{y}	-y		
τ_2 (нижн. знак)	z	\bar{z}	-z	\bar{z}	\bar{z}	z	\bar{z}	-z		
	-x	\bar{x}	-y	\bar{y}	y	\bar{y}	x	\bar{x}		
	\bar{y}	-y	\bar{x}	-x	x	\bar{x}	y	\bar{y}		
	\bar{z}	-z	\bar{z}	-z	z	-z	z	-z		

Табл. 2.

Изменение водородных связей для соответствующей моды смещения атомов кислорода (τ_2).

q	O_1	O_7	O_2	O_6	O_3	O_5	O_4	O_8	неиз- мен.	сокращаются	удли- няются
1	x	-x	x	-x	-y	y	-y	y	1 2 7 8		3 4 5 6
2	-y	-y	-y	-y	x	x	x	x	3 4 5 6	1 2	7 8
3	z	z	-z	-z	-z	-z	z	z	3 4 5 6	1 7	2 8
4	x	-x	-x	x	y	-y	-y	y	1 2 7 8		3 4 5 6
5	-y	-y	y	y	x	x	x	x	3 4 5 6	1 7	2 8
6	z	z	z	z	z	z	z	z	3 4 5 6	1 2	7 8

протонного взаимодействия //7/ и вклад соответствующих мод смещений атомов кислорода (табл.2). Матрица $J^{ef}(k_{13})$ симметрична относительно группы волнового вектора G_k //7,17/. Анализ фононных смещений, связанных с волновым вектором k_{14} и соответствующих неприводимому представлению Γ_9 , приводит к результатам, аналогичным модам 2 и 5. Эти смещения вклада в собственное значение матрицы $J^{ef}(k_{14})$, соответствующее Γ_9 , не дают. Поэтому в дальнейшем их не учитываем.

Табл. 3 (а)

Эффективная матрица

взаимодействия $J^{ef}(k_{13})$:

A	B			G	H
B	A			H	G
		A	B	G	H
		B	A	H	G
		G	H	A	B
		H	G	B	A
G	H			A	B
H	G			B	A

$$A = \Phi_{11}(K_{13}) + Q_2 + Q_5 + Q_3 + Q_6$$

$$B = \Phi_{12}(K_{13}) + Q_2 + Q_5 - Q_3 - Q_6$$

$$G = \Phi_{17}(K_{13}) + Q_3 + Q_5 - Q_2 - Q_6$$

$$H = \Phi_{18}(K_{13}) - Q_2 - Q_5 - Q_3 - Q_6$$

Определим возможные упорядочения протонов при фазовом переходе, как в //7/, записывая решение в виде суперпозиции статических концентрационных волн

$$\bar{n}_i(R) = c + \sum_{k_a} X_i(k_a, R), \quad (3)$$

где $X_i(k_a, R) = \eta_i(k_a) \exp(ik_a R)$ описывает отклонение от среднего распределения протонов при $T > T_c$, $\bar{n}_i = c = 1/4$. Здесь $\exp(ik_a R)$ - статическая волна, k_a - луч волнового вектора звезды $\{k_a\}$, $\eta_i(k_a)$ - параметр. В (3) учтено, что переход идет по одному лучу звезды $\{k_a\}$. В табл.2 б показана унитарная матрица $U_{k_{13}}^{-1}$, диагонализующая матрицу взаимодействия $J^{ef}(k_{13})$, которой соответствуют 4 собственных значений, каждое из которых дважды вырождено. Собственные значения

$$\lambda_5(k_{13}) = \lambda_6(k_{13}) = a - h + 2(Q_3 + Q_5),$$

$$\lambda_7(k_{13}) = \lambda_8(k_{13}) = a - h + 2(Q_2 + Q_6) \quad (4)$$

соответствуют второму неприводимому представлению τ_2 . Получим следующее уравнение для среднего протонного заполнения позиций при ФП

$$\bar{n}_i(R) = c + y_{0,i} + y_{1,i} \exp(ik_a R), \quad (5)$$

где $y_{0,i} = C_{\sigma,i}^{k_{14}}$; $y_{1,i} = \sum_{l=1}^{i+1} C_{l,i}^{k_{13}}$ - двухкомпонентная функция. Здесь $C_{l,i}^{k_a} = z_l(k_a) \varphi_{l,i}(k_a)$; $\varphi_{l,i}(k_a)$ - i-я компонента $\varphi_l(k_a)$ -го собственного вектора, (l-й столбец матрицы $U_{k_a}^{-1}$), соответствующий собственному значению $\lambda_l(k_a)$. В (5) положено, что $z_5(k_{14}) = 0$ (при рассмотрении фазового перехода, когда $k_{13} = 1/2(b_1 - b_2)$, $z_5(k_{14}) = 0$ и $z_6(k_{14}) = 0$).

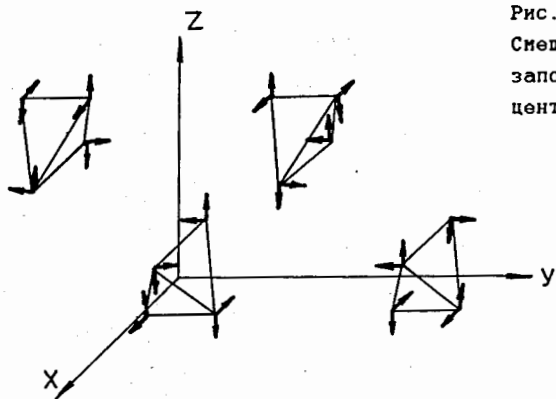


Рис. 3.
Смещения атомов кислорода при
заполнении узлов 2 и 8 в
центральной ячейке.

В дальнейшем рассмотрении параметр $z_5(k_{14}) = 0$. Параметр $z_i(k_0)$ выбирается таким образом, чтобы выполнялось условие

$$|C_{i,i}^k| = 1/4. \quad (6)$$

Из анализа упорядочения протонов на связях при ФП следует, что собственному значению $\lambda_7(k_{19})$ соответствует димерная структура кристалла (как в кристаллах типа $KHSO_4$), а собственному значению $\lambda_5(k_{19})$ соответствует структуре с образованием цепочек водородных связей. Таким образом, вклад в ФП в рассматриваемых кристаллах дают моды 3 и 5. При этом тетраэдры поворачиваются вокруг оси Z, и атомы кислорода смещаются соответствующим образом вдоль оси Z. На рис.3 показаны смещения атомов кислорода при заполнении узлов 2 и 8.

Отметим, что знак параметра $z_i(k_{14})$ определяет направление цепочки. При $z_i(k_{14}) > 0$ цепочка направлена вдоль оси $[1, -1, 1]$, а при $z_i(k_{14}) < 0$ направлена вдоль оси $[-1, 1, 1]$. Знак параметра же $z_5(k_{19})$ определяет направление поворота тетраэдров вокруг оси Z. Можно заметить, что

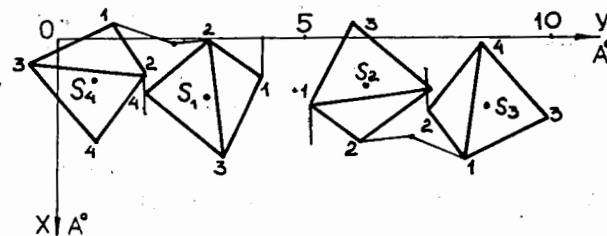
$$\gamma_{\sigma,i}(k_{19}) = \gamma_{5,i}(k_{19}) \gamma_{\sigma,i}(k_{14}), \quad (7)$$

$$\text{sign}(C_{\sigma,i}^{k_{19}}) = \text{sign}(C_{5,i}^{k_{19}}) \text{sign}(C_{\sigma,i}^{k_{14}}). \quad (7')$$

Таким образом, уравнение для среднего заполнения протонных позиций (5) можно записать в виде

$$\bar{n}_i(R) = 1/4 \left(1 + S_{\sigma,i}^{k_{14}} \right) \left(1 + S_{5,i}^{k_{19}} \exp(ik_0 R) \right), \quad (8)$$

Рис. 4.
Проекция реального
кристалла $C_2H_5SO_4$ /8-9/
на плоскость XY.



$O_1(4.27A^\circ)$	$O_1(0.67A^\circ)$	$O_1(6.54A^\circ)$	$O_1(2.94A^\circ)$
$O_2(6.26A^\circ)$	$O_2(2.66A^\circ)$	$O_2(4.55A^\circ)$	$O_2(0.95A^\circ)$
$O_3(5.86A^\circ)$	$O_3(2.26A^\circ)$	$O_3(4.95A^\circ)$	$O_3(1.35A^\circ)$
$O_4(4.62A^\circ)$	$O_4(1.02A^\circ)$	$O_4(6.19A^\circ)$	$O_4(2.59A^\circ)$

где $S_{i,i}^k = z_i^k(k_0) \gamma_{i,i}(k_0)$. Параметр $z_i^k(k_0)$ выбирается теперь таким образом, чтобы выполнялось условие

$$|S_{i,i}^k| = 1. \quad (9)$$

Разложение свободной энергии в ряд вблизи T_c имеет вид

$$F = F_0 + 1/2 \sum_{\mu} A_{\mu} |S_{\mu}|^2 + 0 |S_{\mu}|^4, \quad (10)$$

где $A_{\mu} = \lambda_{\mu}^c (1 - \lambda_{\mu}^c(c-1)/T)$. Здесь $\lambda_1^c = \lambda_{\sigma}(k_{14})$, $\lambda_2^c = \lambda_5(k_{19})$; $S_1 = S_{\sigma}^{k_{14}}$, $S_2 = S_5^{k_{19}}$.

ВЫВОДЫ

В рамках предложенной модели получено уравнение для среднего числа заполнения протонных позиций и определены возможные упорядочения протонов по водородным связям при фазовом переходе $D_{4h}^{10} \implies C_{2h}^5$ с учетом протон-фононного взаимодействия, которое снимает вырождение по возможным образованиям структуры при фазовом переходе, получаемое в /7/. Предложенная модель дает возможность описать динамику тетраэдров SO_4 при упорядочении на связях (рис.3).

Сравним с экспериментом. В работах /8,9/ приведены координаты атомов элементарной ячейки в моноклинной фазе. На рис.4 приведена проекция реального кристалла $C_2H_5SO_4$ на плоскость XY, полученная из /8,9/ в предположении, что b_m направлена по направлению волнового вектора $k_{19} = 1/2b_m$, а c_m - по направлению водородной связи. На рис.4 внизу указаны проекции вершин тетраэдров (атомов водорода) на ось Z.

Как видно, мотивы смещений, полученные в данной работе, согласуются с экспериментом. Некоторые различия в положениях центров тетраэдров (атомов S) на рис. 3 и 4, очевидно, связаны с учетом мод смещений тяжелых атомов (Ca, S) с сопутствующей спонтанной деформацией, на что указывалось в /12/.

В заключение автор выражает благодарность Н.М.Плакиде за полезные обсуждения работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. - Письма в ЖЭТФ, 1982 т. 36, N 11, с. 381.
2. Baranov A.I. et.al. - Ferroelectrics Lett., 1984, v. 2, p. 25.
3. Москвич Ю.Н., Сухевский А.А., Розанов О.В. - ФТТ, 1984, т. 26, вып. 1, с. 38.
4. Blinc R. et. al., - Phys. stat. sol. (b), 1984, v. 123, p. k83.
5. Комукае М. et. al., - Journ. Phys. Soc. Jap., 1981, v. 50, N 10, p. 3187.
6. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. - Кристаллография, 1984, т. 29, вып 6, с. 1203.
7. Джавадов Н.А. - Препринт ОИЯИ, P14-89-284, Дубна, 1989.
8. Балагуров А.М. и др., - Препринт ОИЯИ, P14-84-536, Дубна, 1984.
9. Меринов Б.В. и др., - Кристаллография, 1986, т. 31, вып. 3, с. 450.
10. Balagurov A.M. et.al., - Phys. stat. sol. (a), 1987, v.100, p. K117.
11. Балагуров А.М. и др., - Препринт ОИЯИ, P14-87-353, Дубна, 1987.
12. Меринов Б.В. и др., - Кристаллография, 1987, т. 32, вып. 1, с. 86.
13. Ковалев О.В. - Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. "Наука", М., 1986.
14. Хачатурян А.Г. - Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. "Наука", М., 1974.
15. Вакс В. Г. - Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", М., 1973.
16. Плакида Н.М. и Шахматов В.С. - Известия АН СССР, 1987, т. 51, т. 12, с. 2107.
17. Изюмов Ю.А. и др. - Физика металлов и металловедение, 1979, т. 47, вып. 4, с. 679.

Рукопись поступила в издательский отдел

25 апреля 1989 года.