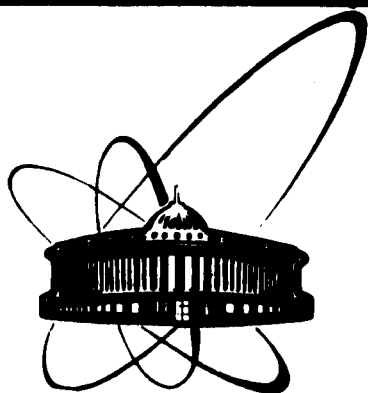


89-374



Ф
объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

Д 40

P17-89-374

Н. А. Джавадов¹, В. Салейда²

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ ТИПА

$Rb_3H(SeO_4)_2$

Приближение молекулярного поля

Направлено в журнал "physica status solidi"

¹Институт космических исследований природных ресурсов, Научно-производственное объединение космических исследований АзССР, Баку, СССР

²Институт физики Технического университета, Вроцлав, ПНР

1989

1. Введение

В предыдущей работе /1/ в рамках симметричного анализа было описано упорядочение протонов при несобственном сегнетоэластическом фазовом переходе (ФП) в кристаллах типа $Rb_3H(SeO_4)_2$ /2-5/. Были найдены два неприводимых представления (НП) T_3 и E_g групп волновых векторов $G_{\vec{K}_4 = \vec{K}_3/2}$ и $G_{\vec{K}=0}$ соответственно, по которым идет ФП. Выражение, определяющее среднее заполнение протонных позиций, получено в виде

$$\bar{n}_i(\vec{R}) = 1/3 + \sigma_i S/3 + V_i \cdot \sigma/2 \exp(i\vec{K}_4 \vec{R}), \quad (1)$$

где S, σ — параметры порядка (ПП), отвечающие НП E_g и T_3 /6/; σ_i и V_i — i -е элементы собственных векторов Фурье-представления матриц взаимодействия $\Phi(\vec{K}=0)$ и $\Phi(\vec{K}_4 = \vec{K}_3/2)$ соответственно.

В данной работе предложена микроскопическая модель ФП в кристаллах типа $Rb_3H(SeO_4)_2$. В рамках приближения молекулярного поля проведен анализ фазовых диаграмм предлагаемой модели.

2. Приближение молекулярного поля (ПМП)

Гамильтониан системы запишем в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', i, j} \Phi_{ij}(\vec{R} - \vec{R}') n_i(\vec{R}) n_j(\vec{R}'), \quad (2)$$

где $n_i(\vec{R})$ — оператор числа заполнения i -й протонной позиции в примитивной ячейке с координатой \vec{R} , а $\Phi_{ij}(\vec{R} - \vec{R}')$ — потенциал взаимодействия протонов.

Запишем оператор $n_i(\vec{R})$ в виде

$$n_i(\vec{R}) = \bar{n}_i(\vec{R}) + (n_i(\vec{R}) - \bar{n}_i(\vec{R})), \quad (3)$$

где $\bar{n}_i(\vec{R})$ — среднее значение числа заполнений i -й позиции, а второй член описывает флуктуации от $\bar{n}_i(\vec{R})$. Подставляя (3) в (2) и отбрасывая члены, квадратичные по флуктуациям, получаем гамильтониан системы в ПМП:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{прп}} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{R} \neq \vec{R}' \\ i, j}} \Phi_{ij}(\vec{R} - \vec{R}') \bar{n}_i(\vec{R}) \bar{n}_j(\vec{R}') + \\
 & + \frac{1}{2} \sum \Phi_{ij}(0) n_i(\vec{R}) n_j(\vec{R}) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{R}, \vec{R}' \\ i, j}} \Phi_{ij}(\vec{R} - \vec{R}') \bar{n}_i(\vec{R}) n_j(\vec{R}').
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Отметим, что второй член в (3) описывает конфигурационную энергию взаимодействия протонов в одной примитивной ячейке (см. таблицу), а последний член учитывает дальное действие.

На основе (4) получаем выражение для свободной энергии

$$F_{\text{прп}} = -T \ln Z + \gamma S^2/2 + \gamma_1 \sigma^2/2, \tag{5}$$

где γ и γ_1 — параметры молекулярного поля для S и σ ; Z — статистическая сумма:

$$\begin{aligned}
 Z = & \Theta_{0,1} + \Theta_{6,1} + 2\Theta_{3,1} + 6\Theta_{3,2} + \\
 & + 2\Theta_{2,1}(e^{2a} + 2e^{-a} \operatorname{ch} b) + 2\Theta_{5,1}(e^{-2a} + \\
 & + 2e^a \operatorname{ch} b) + 2(\Theta_{2,1} + \Theta_{2,3})(e^{2a} + 2e^{-a} \operatorname{ch} b) + \\
 & + \Theta_{3,2}(e^{-4a} + 2e^{2a} \operatorname{ch} 2b) +
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 &+ 2(\Theta_{4,1} + \Theta_{4,3})(e^{-2a} + 2e^a \operatorname{ch} b) + \\
 &+ \Theta_{4,2}(e^{4a} + 2e^{-2a} \operatorname{ch} 2b) + \\
 &+ 4\Theta_{3,3} \operatorname{ch} b(1 + 2 \operatorname{ch} 3a)
 \end{aligned}$$

и $\Theta_{i,\alpha} = \exp(-\beta \epsilon_{i,\alpha})$, $\beta = 1/k_B T$, $\epsilon_{i,\alpha}$ -

энергия состояния i -протонов, соответствующая α -й конфигурации в примитивной ячейке (см. таблицу).

Таблица

Возможные конфигурации протонов (обозначены точками) в примитивной ячейке $Rb_3H(SeO_4)_2$, во втором столбце приведено число способов осуществления данной конфигурации с энергией состояния $\epsilon_{i,\alpha}$

	1 $\epsilon_{6,1}$		6 $\epsilon_{4,1}$		3 $\epsilon_{4,2}$
	1 $\epsilon_{0,1}$		6 $\epsilon_{2,3}$		6 $\epsilon_{3,2}$
	6 $\epsilon_{1,1}$		6 $\epsilon_{4,3}$		12 $\epsilon_{3,3}$
	6 $\epsilon_{5,1}$		3 $\epsilon_{2,2}$		2 $\epsilon_{3,1}$
	6 $\epsilon_{2,1}$				

Отметим, что $\mathcal{E}_{6-i, \alpha} \neq \mathcal{E}_{i, \alpha}$ ($i \neq 3$), так как заряды примитивной ячейки (по абсолютной величине), соответствующие указанным конфигурациям, не равны, хотя конфигурационно они эквивалентны [7].

В (6) учтено воздействие внешнего электрического поля на $\Pi\Pi$, S и σ и положено $a = \rho E + \gamma S$, $b = \rho_1 E_1 + \gamma_1 \sigma$ (при этом полагаем $dE_1/dE_2 = 0$).

Температурные зависимости параметров порядка σ и S определяются уравнениями

$$\partial F_{\Pi\Pi\Pi} / \partial \sigma = 0, \quad (7a)$$

$$\partial F_{\Pi\Pi\Pi} / \partial S = 0. \quad (7b)$$

3. Фазовые диаграммы

Ограничимся исследованием общих свойств решений системы уравнений (7), так как выражение для свободной энергии содержит 15 параметров, из которых 13 определяются энергиями конфигураций (см. таблицу), а остальные, т.е. γ и γ_1 , связаны с взаимодействием дальнего порядка.

В рассматриваемой модели два параметра порядка S, σ и фазовый переход возможен по каждому из них. Обозначим T_c^S (T_c^σ) температуру ФП по $\Pi\Pi$ $S(\sigma)$, определяемую γ (γ_1) при условии $\sigma=0$ ($S=0$). $T_{c\gamma}^\sigma$ ($T_{c\gamma}^S$) — температура обращения в нуль σ (S). Из анализа системы уравнений (7) получаем фазовые диаграммы (ФД), представленные на рис. 1 и 2.

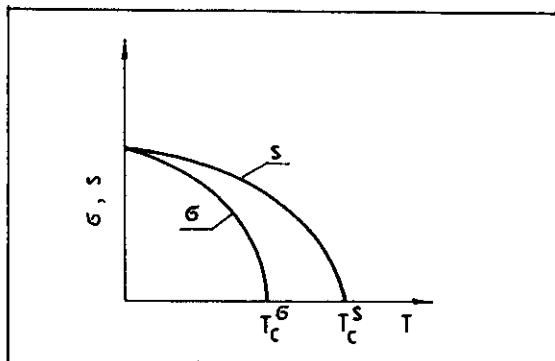


Рис.1

Фазовая диаграмма
в случае

$$T_c^S > T_c^\sigma.$$

На рис.1 приведен случай, когда $T_c^S > T_c^G$, соответствующий двум фазовым переходам второго рода в T_c^G и T_c^S , что обусловлено ПМП.

На рис.2 показаны возможные ФД при $T_c^S \leq T_c^G$. В этом случае при невыполнении условия

$$A - 2B(1 + chb) = 0, \tag{8}$$

где $A = \theta_{4,1} + \theta_{2,1} + \theta_{4,3} - \theta_{5,1} - \theta_{4,1} - \theta_{4,3}$, $B = \theta_{2,2} - \theta_{4,2}$, система (7) не допускает решений типа $S=0$, $\sigma \neq 0$. ФД по параметру S "затягивается" до $T_{c,r}^G$, где изменяется скачком (рис. 2а). ФД в случае выполнения условия (8) приведены на рис. 2б,в.

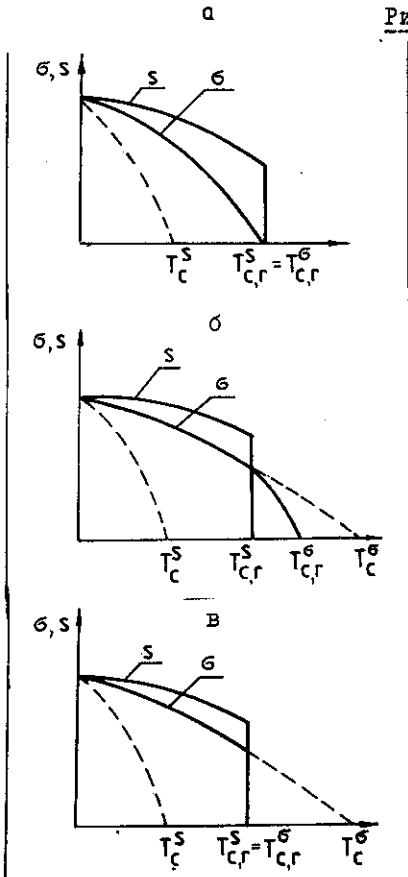


Рис. 2. Фазовые диаграммы при

$$T_c^S \leq T_c^G;$$

(а) условие (8) не удовлетворяется; (б) условие (8) выполняется, а (9) не выполняется; (в) условие (8) и (9) удовлетворяются.

Пунктиром указаны решения системы (7) при невзаимодействии III.

Вследствие того, что $T_{c,r}^G$ зависит от S , температура ФД по параметру σ становится меньше T_c^G . При этом соотношение между $T_{c,r}^S$ и $T_{c,r}^G$ определяется соотношением

$$40\theta_{2,2} \leq 4C + 13D + 3E, \tag{9}$$

где

$$C = \theta_{0,1} + \theta_{0,1} + 2\theta_{3,1} + 6\theta_{3,2},$$

$$D = \theta_{1,1} + \theta_{2,1} + \theta_{2,3},$$

$$E = \theta_{5,1} + \theta_{4,1} + \theta_{4,3}.$$

При неудовлетворении условия (9) $T_{c,r}^S > T_{c,r}^S$. ФД, соответствующая этому случаю, приведена на рис. 26. При выполнении условия (9) $T_{c,r}^S \leq T_{c,r}^S$. ФД представлена на рис. 2в.

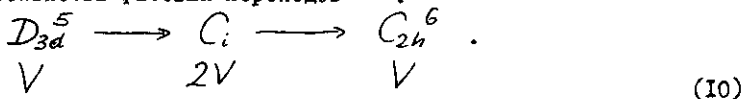
Из приведенных ФД видно, что в кристаллах этого класса возможен один фазовый переход (рис. 2а, 2с), что наблюдается в кристалле $Rb_3H(SeO_4)_2$, или два последовательных ФП (рис. 1 и 2б), наблюдаемых в $Cs_3H(SeO_4)_2$ [8].

4. Заключение

В рамках предложенной микроскопической модели в приближении молекулярного поля проведен анализ возможных фазовых диаграмм в кристаллах типа $Rb_3H(SeO_4)_2$.

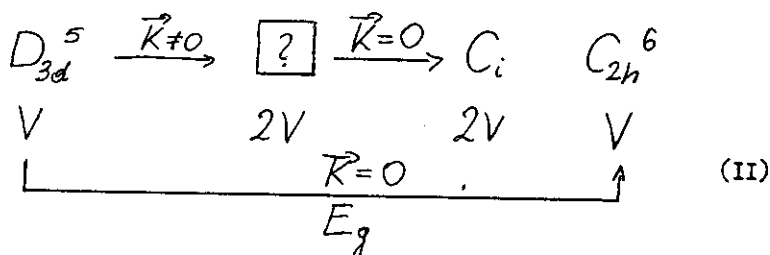
В работе мы ограничились исследованием общих свойств решений системы уравнений (7) вследствие большого числа параметров модели. Отметим, что в кристалле $Rb_3H(SeO_4)_2$ в низкотемпературной фазе реализуется упорядочение соответствующих конфигураций $E_{2,2}$ (см. таблицу) /2-4/. Учет в рассматриваемой модели ПП S приводит в рамках ПМП к фазовому переходу, близкому к первому роду (см. рис. 2). Отметим, что S связан с неприводимым представлением $E_g (R^2=0)$. В работе параметр S мы называем параметром порядка, хотя S может оказаться сопутствующим ПП, связанным с деформацией, что приводит к ФП первого рода, как это было показано в /5/.

Однако в кристаллах $Cs_3H(SeO_4)_2$ наблюдается следующая последовательность фазовых переходов /8/:

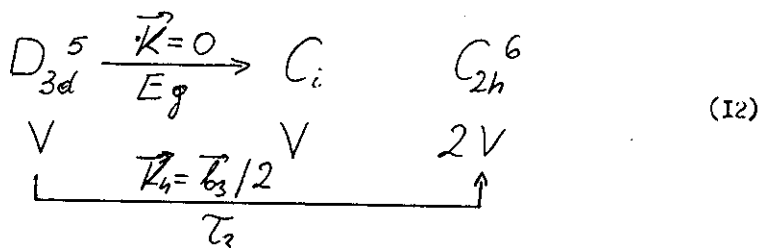


Внизу указан объем примитивной ячейки соответствующей фазы.

Мы проанализировали возможность объяснения последовательности (10) в рамках теории Ландау. Окончательный результат является отрицательным. Мы получили следующие допустимые последовательности ФП:



где квадрат-это некоторая не наблюдаемая в эксперименте промежуточная фаза,
или



Отметим, что в обоих случаях НП E_g активно, поэтому S может являться параметром порядка.

Поскольку наблюдаемые ФП /8/ могут быть первого рода, представляют интерес дальнейшие исследования свойств кристалла $C_{3H}(SeO_4)_2$.

В заключение авторы выражают признательность Н.М.Плакиде за полезные обсуждения. Эта работа была частично финансирована Польской академией наук в рамках темы СРВР ОI.12.

Литература

1. Джавадов Н.А., Салейда В. ОИИИ, PI7-89-373, Дубна, 1989.
2. Макарова И.П., Верин И.А., Щагина Н.М. Кристаллография, 3I, 178 (1986).
3. Баранов А.И. и др. Кристаллография, 32, 682 (1987).
4. Баранов А.И. Изв. АН СССР, физ.сер., 5I, 2I46 (1987).
5. Plakida N.M., Salejda L. phys.st.sol.(b), 148, 473 (1988).
6. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп. Москва, Наука, 1986.
7. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, Москва, 1973.
8. Меринов Б.В., Болотина Н.Б., Баранов А.И., Шувалов Л.А. Кристаллография, 38, 1387 (1988).

Рукопись поступила в издательский отдел
26 мая 1989 года.