

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ ВЕТВЕЙ ПОСРЕДСТВОМ ИНВАРИАНТА ТИПА ЛИФШИЦА

Д.Г.Санников

*Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН
117333 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 апреля 1997 г.

Показано, что взаимодействие акустической и мягкой оптической ветвей спектра нормальных колебаний кристалла посредством градиентного инварианта типа инварианта Лифшица объясняет характерные зависимости этих ветвей от температуры с приближением к точке перехода из исходной фазы в несоразмерную фазу. Проведено сравнение с экспериментальными данными для конкретного кристалла бетаин кальций хлорид дигидрата – ВССД.

PACS: 77.80.Bh

Среди кристаллов, в которых наблюдается последовательность фазовых переходов исходная (C_0 -фаза) – несоразмерная (IC -фаза) – соразмерная (C -фаза), очень часто встречается случай, когда группой симметрии C_0 -фазы является D_{2h}^{16} , при этом вектор модуляции направлен вдоль одного из трех основных направлений x , y , z (см., например, [1]). Для определенности и последующего сравнения с экспериментом ниже будет рассмотрен именно такой случай. Если C -фаза эквивалентна с C_0 -фазой, то параметр порядка, описывающий фазовый переход $C_0 - C$, преобразуется по точечной группе D_{2h} . Все представления этой группы одномерны и, следовательно, параметр порядка – однокомпонентный. Поэтому градиентного инварианта Лифшица (L -инварианта), наличие которого приводит к последовательности фазовых переходов $C_0 - IC - C$, не существует. В [2] для объяснения несоразмерных фазовых переходов в сегнетоэлектриках тиомочевине и нитрате натрия был рассмотрен термодинамический потенциал, квадратичная часть плотности которого имеет вид

$$\Phi = \alpha\eta^2 + \alpha'\xi^2 + \sigma(\dot{\eta}\xi - \dot{\xi}\eta) + \delta\ddot{\eta}^2 + \delta'\ddot{\xi}^2 + \kappa\ddot{\eta}^2 + \kappa'\ddot{\xi}^2. \quad (1)$$

Здесь η – параметр порядка, преобразующийся по одному из векторных представлений группы D_{2h} , то есть так, как компонента вектора поляризации. Его можно рассматривать как амплитуду мягкой моды, принадлежащей к оптической ветви кристалла. Точка означает производную по координате. Переменные η и ξ предполагаются зависящими от координат; ξ преобразуется по другому, чем η , представлению группы D_{2h} , как компонента тензора деформации [2].

Отличительной особенностью потенциала (1) является наличие градиентного инварианта типа инварианта Лифшица (LT -инварианта) с коэффициентом σ . Он по виду совпадает с L -инвариантом (для двумерных представлений). Переменную ξ можно рассматривать как амплитуду моды, принадлежащей к оптической (не мягкой) ветви. Тогда посредством LT -инварианта взаимодействуют две оптические ветви, причем мягкая ветвь имеет характерную дисперсионную зависимость с минимумом в произвольной точке зоны Бриллюэна [2]. Однако второй оптической ветви нужной симметрии в конкретном

кристалле может и не быть, но с любой оптической ветвью, активной в инфракрасном спектре кристалла (группы D_{2h}) взаимодействует посредством LT -инварианта акустическая ветвь, которая всегда существует. Переход из C_0 -фазы в IC -фазу будет теперь определяться дисперсией акустической ветви, имеющей минимум в произвольной точке зоны Бриллюэна, хотя мягкой по-прежнему остается оптическая ветвь. Именно такой ранее не исследованный, но довольно общий случай будет рассмотрен ниже в данной работе.

Пусть несоразмерная ось – z , а полярная ось – y . В одногармоническом приближении можно положить

$$\eta = P_y = \rho \cos qc^* z, \quad \xi = 2u_{yz}/c^* = \dot{u}_y, \quad u_y = \rho' \cos qc^* z, \quad (2)$$

где P_y , u_{yz} , u_y – компоненты вектора поляризации, тензора деформаций и вектора смещений; точка означает производную по zc^* , как и в (1). Поставив (2) в (1) и проинтегрировав по z , получим

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

Диагонализация этой квадратичной формы приводит к выражению для зависимости коэффициентов упругости A двух ветвей спектра нормальных колебаний кристалла от безразмерного волнового числа q :

$$A^2/Y^2 = \frac{1}{2}\{\alpha + (\delta + \alpha')q^2 + (\kappa + \delta')q^4 + \kappa' q^6 \pm \sqrt{[(\alpha + (\delta - \alpha')q^2 + (\kappa - \delta')q^4 - \kappa' q^6)^2 + 4\sigma^2 q^4]^{1/2}}\}, \quad (4)$$

где знаки \pm относятся соответственно к оптической и акустической ветвям; Y – масштабный множитель, определяющий условные единицы, в которых приводятся значения по оси A . Поскольку мягкой является оптическая ветвь, предполагаем, что только один коэффициент α зависит от температуры T линейно.

Для того чтобы представить зависимости (4) на рисунке, нужно выбрать значения коэффициентов. Такой выбор будет частично определяться сравнением с экспериментальными данными для кристалла бетаин кальций хлорид дигидрата – BCCD, которые представлены схематически (без экспериментальных точек) на рис.1 [3]. В задачу работы не входит определение коэффициентов потенциала для BCCD, что можно было бы сделать, добиваясь максимального соответствия экспериментальных (рис.2) и теоретических зависимостей, определяемых из (4). Существенным для нас является получение лишь качественного соответствия этих зависимостей. Поэтому упростим по возможности задачу.

Пренебрежем дисперсией акустической ветви, то есть положим коэффициенты

$$\delta' = 0, \quad \kappa' = 0. \quad (5)$$

Экспериментальным зависимостям, как следует из рис.1, отвечают приблизительно следующие значения:

$$q_0^2 = 0.1, \quad \alpha_0 = 0.01, \quad \alpha' = 0.5, \quad Y^2 = 5 \cdot 10^4. \quad (6)$$

Здесь α_0 – значение коэффициента α при $T = T_i$, где T_i – температура C_0 – IC -фазового перехода, q_0 – значение q в минимуме акустической ветви при $T = T_i$. Значения остальных коэффициентов выбраны такими:

$$\delta = 0.2, \quad \kappa = 1, \quad \sigma^2 = 0.2. \quad (7)$$

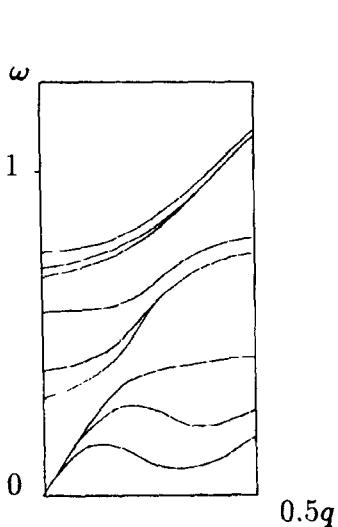


Рис.1. Три ветви спектра в исходной фазе кристалла ВССД для трех температур (6; 40; 135 К выше $T_i = 164$ К). По осям отложены: безразмерное волновое число $q = k/c^*$ и частота ω в единицах ТГц [3]

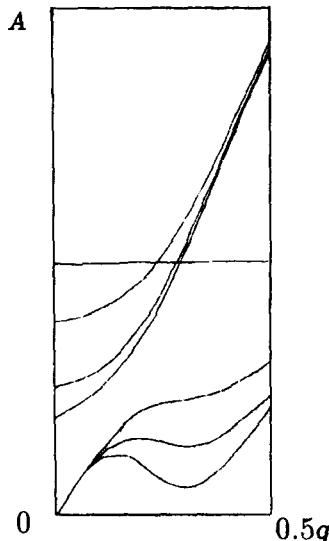


Рис.2. Три ветви спектра нормальных колебаний кристалла, построенные по формулам (4)–(6) для трех температур (см. подпись к рис.1). По осям отложены: безразмерное волновое число q и квадратный корень из коэффициентов упругости в условных единицах

Зависимости $A(q)$ на рис.2, построенные по формулам (4)–(7), приведены для тех же значений T , что и в подписи к рис.1, то есть для значений

$$\alpha - \alpha_0 = (0.15, 1.0, 3.2) \cdot 10^{-2}. \quad (8)$$

Значение коэффициента $\alpha_T = 0.04$ в выражении $\alpha = \alpha_T(T - T_i)/T_i + \alpha_0$ взято из экспериментальных данных по температурной зависимости диэлектрической постоянной [4].

На рис.1 существует еще одна оптическая ветвь, которая взаимодействует посредством LT -инварианта с уже рассмотренной оптической ветвью. Чтобы учесть эту третью ветвь, нужно в (1) добавить инварианты

$$\alpha''\zeta^2 + \sigma'(\dot{\eta}\zeta - \dot{\zeta}\eta) + \delta''\dot{\zeta}^2 + \kappa''\ddot{\zeta}^2 \quad (9)$$

причем коэффициент α'' , как видно из рис.1, хотя и слабее, чем α , но тоже зависит от T . Если пренебречь дисперсией этой ветви, ее взаимодействием и зависимостью α'' от T , то есть положить

$$\delta'' = 0, \quad \kappa'' = 0, \quad \sigma' = 0, \quad \alpha'' = \text{const}, \quad (10)$$

то получим прямую, которая изображена на рис.2 ($\alpha'' = 0.07$). Отказавшись от столь упрощающих предположений (10), можно добиваться большего соответствия с рис.1. Достаточно учесть взаимодействие ($\sigma' \neq 0$), что не позволит

оптическим ветвям пересекаться и приведет к их расталкиванию наподобие рис.1. Мы не будем этого делать. Общий характер зависимостей на рис.1 и 2 свидетельствует о том, что на основе термодинамического потенциала с *L*-инвариантом можно описать взаимодействие акустической и мягкой оптической ветвей кристалла, наблюдаемые экспериментально [3].

Дисперсия ветвей, представленная на рис.2, может иметь другой характер. При достаточно большом наклоне акустической ветви, когда $\alpha' \geq \sigma^2/\delta$, упругость мягкой оптической ветви обращается в нуль при $q = 0$, то есть осуществляется непосредственный переход из C_0 -фазы в C -фазу. Однако оптическая ветвь по-прежнему не пересекается с акустической ветвью, продаливая ее вниз в окрестности $q = 0$ так, что последняя не имеет минимума. Такое изменение характера дисперсии ветвей связано с наличием точки Лифшица (*L*-точки) [5]. Координаты этой точки на α, α' -фазовой диаграмме $\alpha = 0, \alpha' = \sigma^2/\delta$. В самой *L*-точке зависимости $A(q)$ при малых значениях q , как следует из (4), имеют вид

$$A^2/Y^2 = (\delta + \alpha')q^2, \quad A^2/Y^2 = 2\alpha'\kappa q^4/(\delta + \alpha'), \quad (11)$$

соответственно для мягкой оптической и акустической ветвей.

В литературе часто можно встретить утверждение, что плотность потенциала, введенная в [5], с одной переменной η :

$$\Phi = \alpha\eta^2 - \delta\dot{\eta}^2 + \tilde{\kappa}\ddot{\eta}^2 + \beta\eta^4 \quad (12)$$

описывает последовательность $C_0 - IC - C$ -фазовых переходов не хуже, чем (1). Это, по-видимому, справедливо, если ξ принадлежит к оптической (не мягкой) ветви. Исключая формально переменную ξ из (1), получим (12) с коэффициентами

$$\tilde{\delta} = \sigma^2/\alpha' - \delta, \quad \tilde{\kappa} = \kappa + \sigma^2\delta'/\alpha'^2 \quad (13)$$

(см., например, [6]). Теперь о немягкой ветви можно забыть и рассматривать потенциал (12) вместо (1), поскольку фазовый переход $C_0 - IC$ определяется дисперсией мягкой оптической ветви, к которой принадлежит переменная η . Однако, если ξ принадлежит к акустической ветви, то переход $C_0 - IC$ определяется дисперсией этой ветви и ее нельзя описать на основе потенциала (12). Заметим еще, что солитонную структуру IC -фазы, наблюданную в эксперименте для тиомочевины, можно объяснить, как следует из [7], на основе потенциала (1), но не (12).

Автор признателен В.А.Головко за полезные и стимулирующие дискуссии, в значительной степени способствовавшие выполнению этой работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-18738).

1. Д.Г.Санников, Кристаллография **36**, 813 (1991).
2. А.П.Леванюк, Д.Г.Санников, ФТТ **18**, 1927 (1976).
3. H.Quilichini and J.Hlinka, Ferroelectrics **183**, 215 (1996).
4. H.Wilhelm and H.-G.Unruh, Z.Kristallogr. **195**, 75 (1991).
5. R.M.Noglreich, M.Luban, and S.Strikman, Phys. Rev. Lett. **35**, 1678 (1975).
6. Д.Г.Санников, ФТТ **38**, 3116 (1996).
7. I.Aramburu, G.Madariga, and J.M.Perez-Mato, Phys. Rev. B **49**, 802 (1994).