

О БЛИЗКИХ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА

А.П.Леванюк, Д.Ф.Самников

В экспериментах по фазовым переходам в твердых телах часто наблюдаются случаи нескольких близких по температуре переходов (например, сегнетова соль). В настоящей работе фазы, между которыми осуществляются близкие переходы, рассматриваются на единой основе как результат искажений одной более симметричной фазы. Эта "прафаза" не обязательно должна наблюдаться в эксперименте. Описание термодинамических аномалий при таком подходе получается более полным в том смысле, что требуется меньшее число компонент, чем при соответствующем описании на основе раздельного рассмотрения фазовых переходов в теории Ландау [1]. Характерную особенность имеет, как оказывается, фазовая диаграмма на ней существует точка, в которой граничат четыре разные фазы.

Термодинамический потенциал Φ представим в виде ряда по двум величинам η и ξ , преобразующимся по одному двумерному неприводимому представлению группы симметрии прафазы. Таким образом, η и ξ являются компонентами двукомпонентного параметра, описывающего переходы с понижением симметрии прафазы

$$\Phi = \alpha(\eta^2 + \xi^2) + \beta_1(\eta^2 + \xi^2)^2 + \beta_2(\eta\xi)^2 + \delta(\eta\xi)^4. \quad (1)$$

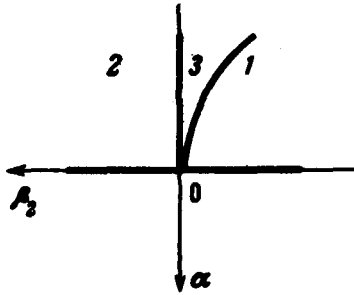
В отличие от обычного подхода [1] в разложении (1) учитываются инварианты не только второй и четвертой степеней, но и один из инвариантов восьмой степени, которой окажется существенным.

Условиям минимума выражения (1) отвечают следующие четыре решения:

$$\begin{array}{ll} 0. \quad \eta = 0, \quad \xi = 0, & 2. \quad \eta = 0, \quad \xi \neq 0 \quad \text{или} \quad \xi = 0, \quad \eta \neq 0, \\ 1. \quad \eta = \pm \xi, & 3. \quad \eta \neq 0, \quad \xi \neq 0. \end{array} \quad (2)$$

Самое симметричное решение 0 соответствует прафазе. Самое несимметричное решение 3 получается только при наличии инварианта с коэффициентом δ в выражении (1). Учет других инвариантов не приводит к появлению новых решений.

На рисунке в переменных α и β_2 изображена фазовая диаграмма для переходов второго рода между решениями (2), т. е. области существования и устойчивости этих решений – фаз. Подобный вид будет иметь диаграмма и в переменных давления и температуры.



Переход из фазы 0 в фазу 3 осуществляется только в одной точке, где граничат все четыре фазы. Противоречия правилу фаз Гиббса здесь нет, поскольку для переходов первого рода, как показывает анализ, такой точки не существует, а фазы 0 и 3 либо граничат по линии, либо совсем не граничат.

Наряду с переходами из симметричной фазы 0 в фазы 1, 2, 3 можно рассматривать также переходы между несимметричными фазами 1, 2, 3. В качестве примера обратимся к сегнетовой соли [2]. Будем считать, что в ней с понижением температуры осуществляются переходы между фазами 1, 3 и 3, 2 за счет изменения коэффициента β_2 . Для того чтобы фаза 3 была пьезоэлектрической необходимо в выражении (1) учесть перекрестный член (сравни [3]): $\alpha \eta \xi (\eta^2 - \xi^2) P$, который равен нулю в фазах 1, 2 и отличен от нуля в фазе 3 (P – поляризация). Добавив еще члены $\kappa P^2 - PE$ и минимизируя (1) по переменным η, ξ, P , получим следующие результаты для аномалий диэлектрических свойств сегнетовой соли:

$$P = (\alpha \beta' / 2 \kappa \delta) \sqrt{(T - \theta_2)(\theta_1 - T)}, \quad \beta_2 = \beta'(\theta_2 - T),$$

$$\theta_1 = \theta_2 + \delta \alpha^2 / 2 \beta' \beta_1^2,$$

$$C_1 = C_2 [1 + 2\beta'(\theta_1 - \theta_2) / \beta_1], \quad C_2 = \alpha^2 (\theta_1 - \theta_2) / 4 \delta \kappa^2, \quad (3)$$

$$C_1 \beta_1 = C_2 \beta_2 = |dP^2/dT|_{T = \theta_1, \theta_2},$$

где C_1 и C_2 постоянные Кюри в верхней θ_1 и нижней θ_2 точках Кюри, а

B — коэффициент в выражении $E = AP + BP^3$. Постоянные β^* , β_1 , δ , α , κ положительны.

Результаты (3) хорошо согласуются с экспериментальными данными [2]. Для того чтобы получить подобное согласие при обычном подходе [1], потребовалось бы большее число констант.

Близкие по температуре фазовые переходы наблюдаются не только в сегнетовой соли, но и во многих других веществах. Можно ожидать, что чем меньше $\theta_1 - \theta_2$, тем система ближе к характерной точке на фазовой диаграмме, в которой граничат четыре фазы. Интересно было бы экспериментально обнаружить такую точку, исследуя фазовые диаграммы для веществ с близкими переходами. Анализ аномалий физических свойств в таких веществах можно проводить на единой основе подобно тому, как это было сделано выше для сегнетовой соли.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 декабря 1969 г.

Литература

- [1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. М., Изд. Наука, 1964.
- [2] Ф.Иона, Д.Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., Изд. Мир, 1965.
- [3] А.П.Леванюк, Д.Г.Санников. ЖЭТФ, 55, 256, 1968.
-