

## Феноменологическое описание аномалий энтропии и теплоемкости в лавсоните вблизи фазовых переходов

С. В. Павлов<sup>a</sup>, Р. А. Романов<sup>b</sup>

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,  
кафедра общей физики и физики конденсированного состояния.

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: <sup>a</sup>swcusp@mail.ru, <sup>b</sup>romanov28msu@gmail.com

Статья поступила 11.05.2014, подписана в печать 27.09.2014.

В рамках рассмотренной феноменологической модели, описывающей последовательность фазовых переходов в минерале лавсоните, рассчитаны теоретические температурные зависимости энтропии и теплоемкости вблизи фазовых переходов. Сопоставление теоретических кривых с экспериментальными результатами показало качественное соответствие.

*Ключевые слова:* фазовые переходы, лавсонит, сегнетоэлектричество.

УДК: 537.9. PACS: 77.80.Bh.

### Введение

Минерал лавсонит  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  испытывает два структурных фазовых перехода: несегнетоэлектрический при температуре  $T_1=273$  К из высокосимметричной фазы с группой симметрии  $Cmct$  в фазу  $Pmcp$ , и сегнетоэлектрический при температуре  $T_2 = 125$  К. Группа симметрии низкосимметричной фазы  $P2_1cn$  [1–7].

Целью работы является расчет температурных зависимостей аномальных частей энтропии и теплоемкости на основе феноменологической модели, предложенной в [8], и сопоставление полученных результатов с данными эксперимента [9, 10].

Теоретико-групповой анализ показывает [11], что фазовый переход из высокосимметричной фазы  $Cmct$  в фазу  $Pmcp$  происходит по одномерному неприводимому представлению  $\tau_3$  группы  $Cmct$  со звездой волнового вектора  $\mathbf{k}_{15} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$  [12]. Фазовый переход в полярную фазу с группой симметрии  $P2_1cn$  индуцируется неприводимым одномерным представлением  $\tau_4$   $\Gamma$ -точки зоны Бриллюэна со звездой  $\mathbf{k}_{19} = 0$ , т.е. является собственным сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Следовательно, оба параметра порядка одномерные и не сопряжены по симметрии. Несегнетоэлектрический параметр порядка  $Q$  описывает фазовый переход, обусловленный вращением гидроксильных групп и молекул воды [13]. Параметром порядка низкотемпературного фазового перехода является спонтанная поляризация  $P$ .

При построении феноменологической модели учитывалось, что несегнетоэлектрический переход является фазовым переходом первого рода, близким к трикритической точке, а сегнетоэлектрический — фазовым переходом второго рода [12]. Построение модели проводилось с применением методов теории особенностей дифференцируемых отображений (теории катастроф) [14–17]. Такой подход позволяет описать несколько разнесенных по температуре фазовых переходов с помощью одного термодинамического потенциала.

Тогда структурно устойчивый термодинамический потенциал имеет вид [8]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{aQ^2}{2} + \frac{bP^2}{2} + \frac{cP^4}{4} + \frac{dQ^4}{4} + \frac{kQ^2P^2}{2} + \frac{\kappa Q^4P^2}{2} + \frac{fQ^6}{6} - EP. \quad (1)$$

Здесь  $\Phi_0$  — часть термодинамического потенциала, не зависящая от параметров порядка;  $a = a'(T - T_1)$ ,  $b = b'(T - T_2)$ ,  $c > 0$ ,  $d < 0$ ,  $f > 0$ ,  $k > 0$  — феноменологические коэффициенты;  $T_1 = 273$  К,  $T_2 = 125$  К — температуры фазовых переходов;  $E$  — внешнее электрическое поле. Коэффициент  $\kappa$  может быть как положительным, так и отрицательным. Будем полагать, что  $\kappa > 0$ , а также  $E = 0$ .

### 1. Теоретическая температурная зависимость аномальной составляющей энтропии

Модель (1) описывает четыре устойчивые фазы: 1)  $Q = 0$ ,  $P = 0$ ; 2)  $Q \neq 0$ ,  $P = 0$ ; 3)  $Q = 0$ ,  $P \neq 0$ ; 4)  $Q \neq 0$ ,  $P \neq 0$ . Сегнетоэлектрическая фаза 3 в лавсоните не реализуется. Фазовая диаграмма модели (1) подробно рассмотрена в работе [8].

Для получения теоретических зависимостей энтропии и теплоемкости необходимо рассчитать равновесные значения параметров порядка, которые определяются из уравнений  $\partial\Phi/\partial P = 0$  и  $\partial\Phi/\partial Q = 0$  при условии положительности вторых производных и гессиана потенциала (1). В фазе 1  $P = 0$ ,  $Q = 0$ , при этом  $a > 0$ ,  $b > 0$ . В фазе 2  $P = 0$ ,

$$Q = \left( -\frac{d}{2f} + \sqrt{\frac{d^2}{4f^2} - \frac{a}{f}} \right)^{1/2}.$$

В низкосимметричной фазе ( $Q \neq 0$ ,  $P \neq 0$ ) параметр порядка  $Q$  определяется как действительный корень уравнения

$$2\kappa^2 Q^6 - \delta Q^4 - \Delta Q^2 - a_1 = 0, \quad (2)$$

где  $\Delta = cd - 2\kappa b - k^2$ ,  $\delta = cf - 3\kappa k$ ,  $a_1 = ac - kb$ , а спонтанная поляризация  $P$  — через равновесное зна-

чение несегнетоэлектрического параметра порядка  $Q$ , из уравнения

$$P = \left( -\frac{\kappa Q^4 + kQ^2 + b}{c} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Аномальная составляющая энтропии в фазе  $Q \neq 0, P = 0$

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -\frac{a'Q^2}{2} = -\frac{a'}{2} \left( -\frac{d}{2f} + \sqrt{\frac{d^2}{4f^2} - \frac{a}{f}} \right).$$

В низкосимметричной фазе ( $Q \neq 0, P \neq 0$ )

$$\frac{d\Phi}{dT} = \frac{\partial \Phi}{\partial T} + \frac{\partial \Phi}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + \frac{\partial \Phi}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial T},$$

и поскольку для равновесных значений параметров порядка  $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0$  и  $\frac{\partial \Phi}{\partial Q} = 0$ , то энтропия  $S = -\frac{a'Q^2}{2} - \frac{b'P^2}{2}$ . Здесь  $P$  и  $Q$  определяются из уравнений (2) и (3). При расчете теоретических температурных зависимостей тепловых свойств использовались следующие значения феноменологических коэффициентов, полученных из сопоставления с экспериментальными данными:  $a' = 3 \cdot 10^6$  Кл·В/(м<sup>3</sup>·К),  $b' = 6 \cdot 10^6$  В·м/(Кл·К),  $c = 10^{14}$  В·м<sup>5</sup>/Кл<sup>3</sup>,  $d = -3 \cdot 10^{15}$  Кл·В/м<sup>3</sup>,  $f = 3 \cdot 10^{20}$  Кл·В/м<sup>3</sup>,  $k = 10^{13}$  Кл·В/м<sup>3</sup>,  $\kappa = 7 \cdot 10^{18}$  Кл·В/м<sup>3</sup>.

Теоретическая и экспериментальная [9] температурные зависимости аномальной части энтропии в интервале температур, включающем оба фазовых перехода, приведены на рис. 1. Видно, что высокотемпературный фазовый переход в лавсоните размыт. Это может быть обусловлено тем, что лавсонит является природным минералом и содержит много дефектов и дислокаций, которые создают внутреннее поле механических напряжений.

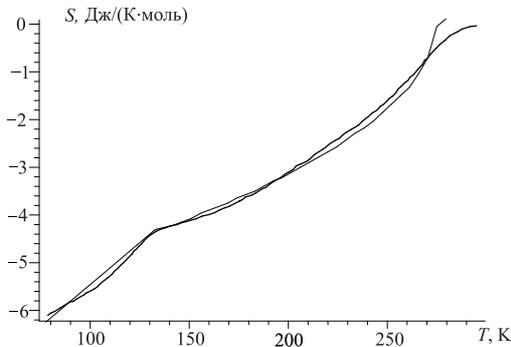


Рис. 1. Температурные зависимости аномальной составляющей энтропии. Тонкая линия — экспериментальные данные работы [3], жирная линия — расчет по модели (1)

Предложенная модель (1) показывает удовлетворительное соответствие с экспериментом в температурном интервале, включающем оба фазовых перехода. Это обусловлено тем, что теория особенностей дифференцируемых отображений (теория катастроф [18, 19]) позволяет описывать одной моделью разнесенные по температуре фазовые переходы, поскольку в теории особенностей строго обосновано, что разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням пара-

метров порядка не требует малости параметров порядка. Другими словами, разложение проводится в формальный ряд Тейлора.

## 2. Теоретические температурные зависимости аномальной составляющей теплоемкости

Аномальная часть теплоемкости в фазе ( $Q \neq 0, P = 0$ ) из модели (1) рассчитывается по формуле

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{a'^2 T}{2\sqrt{d^2 - 4a'f(T - T_0)}}.$$

В низкосимметричной сегнетоэлектрической фазе

$$C = -T \left( a'Q \frac{\partial Q}{\partial T} + b'P \frac{\partial P}{\partial T} \right).$$

Здесь  $P$  и  $Q$  определяются из уравнений (2) и (3):

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{a'c - b'k - 2b'\kappa Q^2}{12\kappa^2 Q^5 - 4\delta Q^3 - 2\Delta Q},$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{b' + 2kQ \frac{\partial Q}{\partial T} + 4\kappa Q^3 \frac{\partial Q}{\partial T}}{2cP}.$$

Сравнительные теоретические и экспериментальные температурные зависимости аномалий теплоемкости вблизи высокотемпературного несегнетоэлектрического фазового перехода [20] и низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода [10] приведены

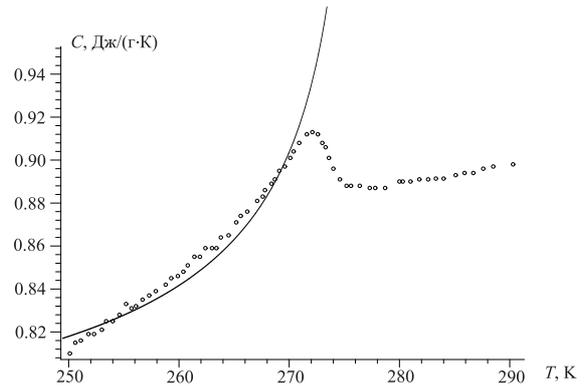


Рис. 2. Температурные зависимости аномальной составляющей теплоемкости вблизи высокотемпературного фазового перехода. Точки — экспериментальные данные работы [7], сплошная линия — расчет по модели (1)

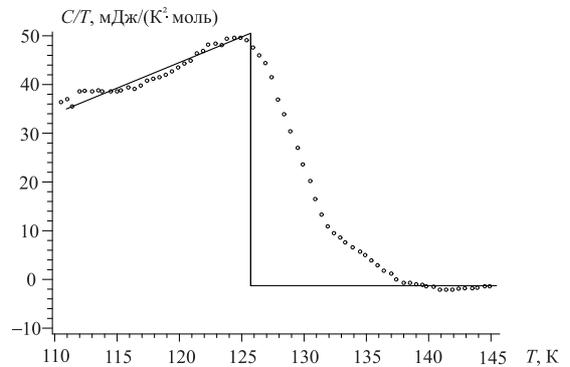


Рис. 3. Температурные зависимости аномальной составляющей теплоемкости в лавсоните вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Точки — экспериментальные данные работы [4], сплошная линия — расчет по модели (1)

соответственно на рис. 2 и 3. Стоит отметить, что в области несегнетоэлектрического фазового перехода при температурах  $T < T_1 = 273$  К аномальная составляющая теплоемкости, рассчитанная по модели (1), лежит выше экспериментальной кривой. Это может быть вызвано относительной близостью двух фазовых переходов друг к другу, а также размытостью этих переходов.

### Заключение

На основе модели (1) были рассчитаны теоретические зависимости аномальных частей энтропии и теплоемкости вблизи двух фазовых переходов, наблюдаемых в лавсоните, и проведено сопоставление с экспериментальными данными. Некоторое несоответствие теоретических и экспериментальных результатов можно объяснить тем, что фазовые переходы в лавсоните являются размытыми. В целом модель (1) удовлетворительно описывает аномалии термодинамических свойств вблизи фазовых переходов. Применение методов теории катастроф позволило описать аномалии тепловых свойств лавсонита в рамках одной модели.

### Список литературы

1. Parwley A.R. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1994. **118**. P. 99.
2. Libowitzky E., Armbruster T. // Amer. Mineralogist. 1995. **80**. P. 1277.
3. Meyer H.-W., Carpenter M. A., Graeme-Barber A. et al. // Eur. J. Mineral. 2000. **12**. P. 1139.
4. Sondergeld P., Schranz W., Troster A. et al. // Phys. Rev. B. 2001. **64**. P. 024105.
5. Sondergeld P., Schranz W., Troster A. et al. // Amer. Mineralogist. 2005. **90**. P. 448.
6. Mcknight R. E.A., Carpenter, M. A. Darling T.W. et al. // Amer. Mineralogist. 2007. **92**. P. 1665.
7. Salje E.K.H., Crossley M.A., Kar-Narayan S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. **23**. P. 222202.

8. Павлов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 2. С. 46 (Pavlov S.V. // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**, N 2. P. 139).
9. Hayward S.A., Burriel R., Marion S. et al. // Eur. J. Mineral. 2002. **14**. P. 1145.
10. Salje E.K.H., Gofryk K., Safarik D.J., Lashley J.C. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. **24**. P. 255901.
11. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М., 1986 (Kovalev O.V. Representations of the Crystallographic Space Groups: Irreducible Representations, Representations, Induced Representations and Corepresentations. Gordon and Breach Science Publishers, 1993.)
12. Sondergeld P., Schranz W., Tröster A. et al. // Phys. Rev. B. 2001. **62**. P. 6143.
13. Sondergeld P., Schranz W., Carpenter M.A. et al. // Phase Transitions. 2000. **71**, N 3. P. 189.
14. Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М. Особенности дифференцируемых отображений. Т. 1. Классификация критических точек, каустик и волновых фронтов. М., 1982 (Arnold V.I., Gusein-Zade S.M., Varchenko A.N. Singularities of Differentiable Maps. Vol. 1. The Classification of Critical Sets, Caustics and Wave Fronts. Boston; Basel; Stuttgart, 1985.)
15. Арнольд В.И. Теория катастроф. М., 1990 (Arnol'd V.I. Catastrophe Theory. Springer-Verlag, 2004.)
16. Кутыин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В. // Успехи физ. наук. 1991. **161**, № 6. С. 109 (Kut'in E.I., Lorman V.L., Pavlov S.V. // Soviet Physics — Uspekhi. 1991. **34**, N 10, P. 497.)
17. Павлов С.В. Методы теории катастроф в исследованиях фазовых переходов. М., 1993.
18. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее применения. М., 1980 (Poston T., Stewart I. Catastrophe Theory and Its Applications. Pitman, 1978.)
19. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. М., 1984 (Gilmore R. Catastrophe Theory for Scientists and Engineers. John Wiley & Sons, 1981.)
20. Martin-Olalla J.-M., Hayward S.A., Meyer H.-W. et al. // Eur. J. Mineral. 2001. **13**. P. 5.

## A phenomenological description of the entropy and specific heat anomalies in lawsonite near phase transitions

S. V. Pavlov<sup>a</sup>, R. A. Romanov<sup>b</sup>

Department of General Physics and Condensed Matter Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>swcusp@mail.ru, <sup>b</sup>romanov28msu@gmail.com.

The theoretical temperature dependences of the entropy and specific heat near the phase transitions in the mineral lawsonite were calculated using the phenomenological model for describing a sequence of these transitions. The theoretical curves qualitatively agree with the experimental data.

**Keywords:** phase transitions, lawsonite, ferroelectricity.

PACS: 77.80.Bh.

Received 11 May 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2015).

### Сведения об авторах

1. Павлов Сергей Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-11-28, e-mail: swcusp@mail.ru.
2. Романов Роман Андреевич — аспирант; тел.: (495) 939-11-28, e-mail: romanov28msu@gmail.com.