ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Феноменологические модели сегнетоэластиков с полносимметричным параметром порядка: классификация методами эквивариантной теории катастроф

С.В. Павлов[1,*]

[1] *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*

(Поступила в редакцию 29.06.2023; принята к публикации 27.07.2023)

Методами теории катастроф, учитывающих симметрию термодинамической системы, построены феноменологические модели фазовых переходов в собственных и псевдособственных сегнетоэластиках для взаимодействующих параметров порядка, один из которых полносимметричный, инвариантный относительно всех преобразований симметрии кристалла. Проведена классификация моделей по числу управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических условий. Построена фазовая диаграмма одной из моделей и рассчитана теоретическая температурная зависимость теплоемкости. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показало удовлетворительное качественное соответствие.

PACS: 77.80.Bh. УДК: 537.9.

Ключевые слова: фазовые переходы, феноменологическая модель, взаимодействующие параметры порядка, теория катастроф, эквивариантные векторные поля.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.78.2350502

ВВЕДЕНИЕ

Разложение потенциала Ландау в ряд по степеням параметра порядка (ПП) $\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0(P,T) + A(P,T)\eta^2 + B(P,T)\eta^4$ не содержит нечетных степеней [1]. Это обусловлено тем, что спонтанная намагниченность или спонтанная поляризация, выступающие в качестве ПП и являющиеся аксиальным или полярным векторами, должны быть инвариантными относительно смены знака «плюс» на «минус».

В собственных и квазисобственных сегнетоэластиках ПП является спонтанная деформация или комбинация ее компонент. Поскольку деформация — это тензор второго ранга, то некоторые сочетания компонент тензора деформации могут быть инвариантными относительно всех преобразований высокосимметричной группы симметрии кристалла, например ε_{ii}, или $\Sigma\varepsilon_{ii}$: $\eta = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$, или $\eta = \varepsilon_{zz}$. Поэтому целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) такого полносимметричного ПП состоит из единственного инварианта нечетной степени $I = \eta$ (или $I = \eta^3$), то есть группа симметрии ПП (L-группа) $L = C_1$.

Разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням полносимметричного ПП вплоть до 4-й степени имеет вид:

$$\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0(P,T) + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + a_4\eta^4. \quad (1)$$

Линейная замена переменной в потенциале (1), которая не меняет топологию фазовой диаграммы, позволяет привести этот потенциал к канонической форме:

$$\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0(P,T) + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_4\eta^4, \quad (a_4 > 0), \quad (2)$$

которая в элементарной теории катастроф называется катастрофой сборки A_{3+} [2, 3]. Наличие инвариантов нечетных степеней ПП в термодинамическом потенциале обусловливает появление на фазовой диаграмме линий изоморфных фазовых переходов (ИФП), оканчивающихся критической точкой типа жидкость–пар.

На рис. 1. приведена трехмерная фазовая диаграмма потенциала (2), по сути многообразие катастрофы сборки, в координатах a_1, a_2, η. Термодинамический путь AB, проходящий параллельно оси a_2 при $a_1 = 0$, описывает фазовый переход (ФП) 2-го рода. Все прочие термодинамические пути определяют либо ИФП, в частности путь CD, либо закритическое поведение, например линия EF, проходящая вблизи точки возврата (рис. 1).

Таким образом, потенциал (2) с одним полносимметричным ПП не описывает ФП первого рода, которые наблюдаются в собственных сегнетоэластиках. Теоретико-групповой анализ показывает, что ФП в этих кристаллах являются результатом взаимодействия двух ПП, один из которых полносимметричный, а второй преобразуется по неединичному представлению исходной группы высокотемпературной фазы. Эти параметры называют также первичным и вторичным ПП [4]. Группа таких ПП составная: $L = C_1 \bigoplus C_s$. Модели с двумя взаимодействующими ПП описывают ФП в сегнетоэластиках парателлурите TeO_2 [4, 5] и трика-

* E-mail: swcusp@mail.ru

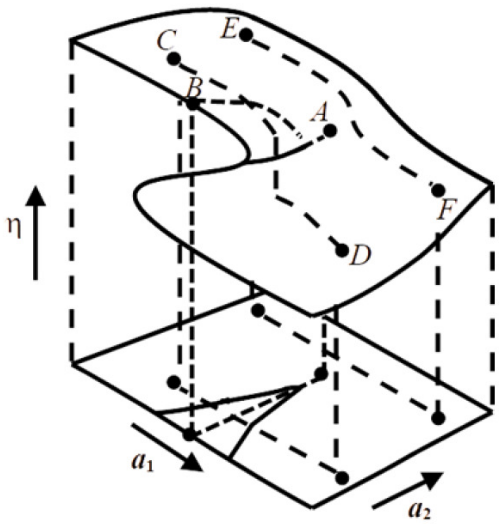

Рис. 1. Фазовая диаграмма модели (2). AB — фазовый переход 2-го рода, CD — изоморфный (изоструктурный) фазовый переход, EF — закритические поведение

лии бихромате (биселенате) натрия $K_3Na(CrO_4)_2$ ($K_3Na(SeO_4)_2$) [6, 7] и в ряде других сегнетоэластиков. Поэтому целью данной работы является построение структурно устойчивых моделей ФП с взаимодействующими ПП, один из которых полносимметричный, используя методы эквивариантной теории катастроф и классификация моделей по количеству управляющих параметров, зависящих от внешних условий (температуры, давления, химпотенциалов примесей, соотношения компонент в твердых растворах и т.п.). Подобные методы в последние годы уже применяются различными авторами [8–12] для построения и исследования феноменологических моделей ФП в различных соединениях.

1. ОПИСАНИЕ МЕТОДА

В современном виде постановка задачи феноменологической теории ФП предполагает только знание пространственной группы высокосимметричной фазы кристалла G_0. На основе теоретико-группового анализа, который в настоящее время разработан достаточно полно, определяются группы G_i низкосимметричных (низкотемпературных) фаз и для каждой фазы определяются группы симметрии ПП (L-группы) и с помощью методов теории инвариантов вычисляется минимальное число инвариантных комбинаций ПП, от которых зависит термодинамический потенциал, то есть ЦРБИ. Эти задачи в рамках теории групп и теории инвариантов решаются математически точно. Затем происходит переход к модельным представлениям. Традиционно феноменологическая модель получается простым разложением в ряд по степеням параметров порядка при учете всех степеней $2n$-й степени при $n > 1$. На основе модели определяется фазовая диаграмма и рассчитываются аномалии физических свойств вблизи точек ФП. Но есть и другой математически строгий метод построения феноменологических моделей, основанный на применении методов теории катастроф с учетом симметрии параметров порядка (эквивариантной теории катастроф) [11, 12].

Таким образом имеются два способа построения феноменологических моделей: один, традиционный, основанный на простом разложении термодинамического потенциала в ряд по степеням ПП, и другой, использующий методы эквивариантной теории катастроф с учетом симметрии параметров порядка. Чтобы сравнить эти методы, рассмотрим некоторые примеры.

Простое разложение в степенной ряд корректно применимо только для одного однокомпонентного ПП. При этом учет членов до четвертой степени описывает один ФП второго рода, добавление члена шестой степени приводит к появлению на фазовой диаграмме трикритической точки и линии ФП первого рода. В модели, учитывающей еще и восьмую степень ПП, на фазовой диаграмме добавляется концевая критическая точка типа жидкость–пар, описывающая ИФП [13]. Таким образом для однокомпонентного ПП обрыв ряда $2n$-й степени приводит к построению структурно устойчивых моделей. Здесь интуитивный подход и подход с точки зрения теории катастроф совпадают. Для многокомпонентных и взаимодействующих ПП часто возникают парадоксальные ситуации, когда, казалось бы, правильное усечение и обрыв ряда в действительности противоречат интуиции. В моделях с двухкомпонентным ПП при простом разложении до 4-й степени может появляться линия безгистерезисного ФП первого рода [13] или линия ИФП, не оканчивающаяся критической точкой жидкость–пар [14], а также существование линии устойчивости фаз без линий ФП 1-го рода [13].

Преимущества метода, основанного на теории катастроф, в том, что разложение в степенной ряд не требует разложения по малому параметру и проводится в формальный степенной ряд.

Для построения модели необходимо только знание L-группы и число управляющих параметров, зависящих от термодинамических величин, варьируемых в эксперименте (температура, давление и т.д.).

Феноменологические коэффициенты в моделях, построенных методами теории катастроф, делятся на зависящие от внешних термодинамических условий (управляющие параметры) и на не зависящие от них (модули). Модули только определяют бифуркационный тип фазовой диаграммы и варьирование этих коэффициентов меняет ее топологию. Получаемые модели обладают глобальной минимальностью и структурной устойчивостью и адекватно описывают аномалии физических свойств вблизи ФП и дают возможность классификации моделей по числу управляющих параметров для данной L-группы [15].

Существование гладкой замены переменных — диффеоморфизмов — гарантируют теоремы теории особенностей дифференцируемых отображений и конструктивные методы построения структурно устойчивых моделей, а именно: метод, основанный на спектральной последовательности, построенной по фильтрации комплекса Кошуля [3], техника диаграмм Ньютона [3, 11, 12] и эквивариантные векторные поля [11, 12].

Замены переменных $x \to y$ $y_i = y_i(x_1, x_2, ...x_n)$, $(i = 1, ..., n)$, устраняющие «хвост» степенного ряда для получения структурно устойчивой модели, адекватно описывающей ФП, должны удовлетворять следующим требованиям: они должны быть гладкими (непрерывными и имеющими непрерывные производные любого порядка), иметь обратное преобразование $x_i = x_i(y_1, ...y_n)$ (якобиан этого преобразования $\det \left\| \frac{\partial y_i}{\partial x_{ij}} \right\| \neq 0$ должен быть не равен нулю) и обратное преобразование также должно быть гладким. В математике такие преобразования называются диффеоморфизмами. Важно, что эти замены должны сохранять симметрию системы.

А поскольку исходными данными для построения феноменологической модели методами теории катастроф являются знание базисных инвариантов ЦРБИ, от которых зависит термодинамический потенциал и которые определяются из теоретико-группового анализа, и число управляющих параметров (феноменологических коэффициентов), зависящих от внешних термодинамических условий, то можно классифицировать феноменологические модели для данной симметрии ПП в зависимости от управляющих параметров, варьируемых в эксперименте.

Подробно метод построения феноменологических моделей методами эквивариантной теории катастроф с использованием векторных полей изложен в работах [11, 12, 15].

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим алгоритм построения самой простой модели с двумя ПП, один из которых полносимметричный. Разложение термодинамического потенциала в формальный ряд Тейлора по степеням ПП имеет вид

$$\Phi = a_1\eta^2 + b_1\xi + b_2\xi^2 + c_1\eta^2\xi + \eta^4 + \kappa\eta^2\xi^2 + \xi^4 + \dots =$$
$$= a_1 I_1 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_1 I_1 I_2 + I_1^2 + I_1 I_2^2 + I_2^4 + \dots = \quad (3)$$

Здесь $I_1 = \eta^2$, $I_2 = \xi$ — базисные инварианты, и положим, что члены 4-й степени являются ростком (главными).

Члены более низких степеней в (3) подходящим подбором параметров, варьируемых в эксперименте, можно обратить в ноль, а известным алгоритмом с применением диаграмм Ньютона устранить все члены более высоких степеней гладкой заменой переменных.

Таким образом можно получить модель с 4 управляющими параметрами, описывающую ФП в сегнетоэластике с двумя взаимодействующими ПП, один из которых полносимметричный, в безразмерной математической форме:

$$\Phi = a_1 I_1 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_1 I_1 I_2 + I_1^2 + \kappa I_1 I_2^2 + I_2^4,$$
$$\Phi = a_1\eta^2 + b_1\xi + b_2\xi^2 + c_1\eta^2\xi + \eta^4 + \kappa\eta^2\xi^2 + \xi^4. \quad (4)$$

На первый взгляд, модель (4) ничем не отличается от тех, которые использованы, например, для описания ФП в парателлурите [5], но это не так. Методы теории катастроф позволяют установить, во-первых, какие коэффициенты варьируются в эксперименте (это управляющие параметры), а варьирование каких приведёт к изменению топологии фазовой диаграммы. Эти последние называются модулями: в данной модели и далее обозначаются греческими буквами κ. Во-вторых, построение модели указывает минимальное количество управляющих параметров, необходимое для адекватного описания ФП. Наконец, в-третьих, можно определить количество особых точек на фазовой диаграмме, на которые распадается изначально вырожденная критическая точка в нуле. Для модели (4) таких точек шесть. Модель описывает две фазы:

1. $\eta = 0$, $\xi \neq 0$;
2. $\eta \neq 0$, $\xi \neq 0$,

и на фазовой диаграмме модели обязательно присутствуют линии ИФП с критическими точками жидкость–пар.

Двумерное сечение фазовой диаграммы модели (4) приведено на рис. 2. Если три из управляющих параметров зависят от температуры a_1, b_1, b_2, то в сечении фазовой диаграммы появляются все шесть особых точек [16]. На рис. 2 ясно видны линии ИФП, оканчивающиеся точками возврата. Термодинамический путь $\alpha\alpha'$ пересекает линию структурного ФП при $a_1 = 0$ и пересекает линию ИФП, что обусловливает появление дополнительных аномалий на температурных зависимостях физических свойств.

На рис. 3 представлена теоретическая зависимость теплоемкости по модели (4). Кривая имеет две аномалии, что качественно соответствует экспериментальным данным в сегнетоэластике селенате трикалия натрия.

Как отмечалось выше, построение феноменологических моделей методами теории катастроф позволяет провести классификацию по числу управляющих параметров [11]. Результат такой классификации моделей с полносимметричным ПП представлен в таблице, где $I_1 = \eta^2$, $I_2 = \xi$ — базисные инварианты, коэффициенты a_i, b_i, и c_i — управляющие параметры, κ_i — модули.

В таблице в первом столбце указано число c управляющих параметров моделей, во втором — феноменологические модели Φ, соответствующие данному числу управляющих параметров, записанные в безразмерной математической

Таблица. Феноменологические модели с $L = C_s \oplus C_1$

c	Φ	μ
4	$a_1 I_1 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_1 I_1 I_2 + I_1^2 + \kappa I_1 I_2^2 + I_2^4$	6
7	$a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_1 I_1 I_2 + c_2 I_1 I_2^2 + c_3 I_1^2 I_2 + I_1^3 + \kappa I_1^2 I_2^2 + I_2^4$	9
7	$a_1 I_1 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + b_3 I_2^3 + b_4 I_2^4 + c_1 I_1 I_2 + c_2 I_1 I_2^2 + I_1^2 + \kappa_1 I_1 I_2^3 + \kappa_2 I_1 I_2^4 + I_2^6$	10
12	$a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + \sum_{i=1}^4 b_i I_2^i + c_1 I_1 I_2 + c_2 I_1 I_2^2 + c_3 I_1^2 I_2 + c_4 I_1 I_2^3 + c_5 I_1^2 I_2^2 + c_6 I_1 I_2^4 + I_1^3 + \kappa_1 I_1^2 I_2^3 + \kappa_2 I_1^2 I_2^4 + I_2^6$	15

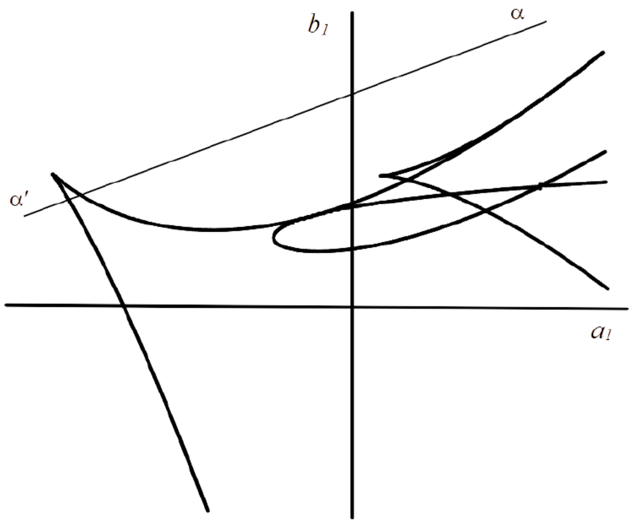

Рис. 2. Двумерное сечение фазовой диаграммы модели (4). $\alpha\alpha'$ — термодинамический путь, пересекающий линию ФП из фазы 1 в фазу 2 ($a_1 = 0$) и линию ИФП

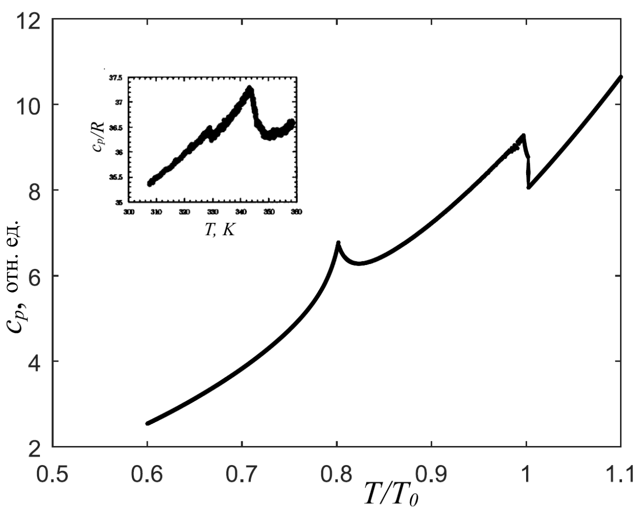

Рис. 3. Теоретическая температурная зависимость теплоемкости, рассчитанная по модели (4) для термодинамического пути $\alpha\alpha'$. На вставке экспериментальная зависимость теплоемкости в сегнетоэластике $K_3Na(SeO_4)_2$ [7]

форме, в третьем указана кратность μ вырожденной критической точки, которой является точка фазового перехода. Кратность указывает максимальное число особых точек [11, 12] на фазовых диаграммах моделей, на которые распадается вырожденная критическая точка при изменении управляющих параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В собственных сегнетоэластиках ПП являются компоненты спонтанной деформации — симметричного тензора второго ранга, которые могут быть инвариантными относительно всех преобразований группы высокосимметричной фазы кристалла и потому являются полносимметричными ПП.

2. На фазовой диаграмме такой модели присутствуют линии и области ИФП с критическими точками типа жидкость–пар.

3. Построение феноменологических моделей сегнетоэластиков с полносимметричным ПП методами теории катастроф с учетом симметрии параметров порядка обеспечивает их структурную устойчивость и глобальную минимальность.

4. Постановка задачи для построения структурно устойчивых моделей достаточно проста и состоит из двух пунктов: *а* — знание ЦРБИ; *б* — задание числа управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических условий. Это позволяет проводить классификацию моделей по числу управляющих параметров и получать структурно устойчивые модели с различной размерностью и степенью сложности фазовых диаграмм.

5. Феноменологические коэффициенты моделей делятся на два типа: управляющие параметры, зависящие от внешних условий, и на модули, не зависящие от внешних условий и только определяющие топологический тип фазовой диаграммы. Это деление возможно только с применением теории катастроф.

[1] *Ландау Л.Д.* К теории фазовых переходов. / Собр. трудов. Т. 1. М.: Наука, 1967.

[2] *Постон Т., Стюарт И.* Теория катастроф и ее применения. М.: Мир, 1980. (*Poston T., Stewart I.* Catastrophe theory and its applications. Pitman, 1978).

[3] *Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М.* Особенности дифференцируемых отображений. Т. 1. Классификация критических точек, каустик и волновых фронтов. М.: Наука, 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. Birkhauser, Boston, Basel and Stuttgart, 1985).

[4] *Fritz I.J., Peercy P.S.* // Sol. Stat. Commun. **16**. 1197. (1975).

[5] *Гуфан А.Ю., Гуфан Ю.М.* // ФТТ. **48**, № 2. 328. (2006). (*Gufan, A.Y., Gufan, Y.M.* // Phys. Solid State **48**. 348 (2006)).

[6] *Раджабов А.К, Чарная Е.В., Mroz B.* и др. // ФТТ. **46**, № 4. 754. (2004). (*Radzhabov A.K., Charnaya E.V., Mroz B.* et al. // Phys. Solid State. **46**. 775 (2004)).

[7] *Diaz-Hernandez J., Manes J.L., Telloet M.J.* et al. // Phys. Rev. B. **53**, N 21. 14097. (1996).

[8] *Kim I.-H., Kim I.-H., Jang K.-O.* et al. // Phase transitions. **91**, N 12. 1189. (2018).

[9] *Li L., Kim I., Jang K.* et al. // Appl. Phys. **114**. 034104. (2013).

[10] *Kim H., Kim I.H., Im S.G., Jang K.O.* // Physica B: Condensed Matter. **639**. 413961. (2022).

[11] *Павлов С.В.* Методы теории катастроф в феноменологии фазовых переходов. М.: ИНФРА-М, 2020.

[12] *Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В.* // УФН. **161**, № 6. 109. (1991). (*Kut'in E.I., Lorman V.L., Pavlov S.V.* // Soviet Physics — Uspekhi. **34**, N 10. 497 (1991)).

[13] *Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. (*Izyumov Yu.A., Syromyatnikov V.N.* Phase Transitions and Crystal Symmetry. Springer Dordrecht / Boston / London. 1990, 444 p).

[14] *Galam S., Hatch D.M.* // Phys. Rev. B. **34**, N 11. 7813. (1986).

[15] *Павлов С.В.* // Изв. РАН. сер. физ. **83**, № 9. 1158. (2019) (*Pavlov S.V.* // Bull. of the RAS: Physics. **83**, N 12. 1526. (2019)).

[16] *Chernyshov D., Bürgi H.B., Hostettler M., Törnroos K.W.* // Phys. Rev. B. **70**. Art. 094116. (2004).

Phenomenological models of ferroelastics with a fully symmetric order parameter: classification by methods of equivariant catastrophe theory

S.V. Pavlov

Department of General Physics and Condensed Matter Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia
E-mail: swcusp@mail.ru

Using the methods of the catastrophe theory, which take into account the symmetry of the thermodynamic system, phenomenological models of phase transitions in proper and pseudo-proper ferroelastics have been constructed for interacting order parameters, one of which is fully symmetric, invariant with respect to all symmetry transformations of the crystal. A classification of models based on the number of control parameters, which depend on external thermodynamic conditions, has been carried out. A phase diagram of one of the models has been constructed, and the theoretical temperature dependence of the heat capacity has been calculated. The comparison of theoretical and experimental data showed satisfactory qualitative agreement.

PACS: 77.80.Bh.
Keywords: phase transitions, phenomenological model, interacting order parameters, catastrophe theory, equivariant vector fields.
Received 29 June 2023.
English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2023. **78**, No. 5, pp. 658–662.

Сведения об авторе
Павлов Сергей Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; e-mail: swcusp@mail.ru.