АНАЛИЗ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ БИФУРКАЦИЙ

Изотова Т.М., Шамшин А.П., Матюшкин Э.В.

Украинская государственная академия железнодорожного транспорта

Построение фазовых диаграмм и нахождение обобщенных восприимчивостей требует исследования термодинамического потенциала, адекватно описывающего последовательность наблюдаемых фаз. В работе методами теории бифуркаций проведен анализ термодинамических потенциалов, включающих модули и различное число варьируемых параметров. Используемые методы позволяют уточнить картину области существования фаз и фазовых переходов, записать потенциал с учетом реально изменяемых параметров и избежать неопределенности и неоднозначности при построении фазовых диаграмм

Рассмотрим кристалл сульфата аммония (АС) - $(NH_4)_2SO_4$, который испытает фазовый переход (ФП) при температуре 223 К. Параметр порядка (ПП), отвечающий за ФП $D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2v}^{9}$, преобразуется по неприводимому представлению (НП) τ_4 звезды k_{19} группы D_{2h}^{16}. При этом ФП происходит потеря плоскости m, центра инверсии и двух винтовых осей второго порядка $(2_1^x, 2_1^y)$ [1]. Выделенным становится z-направление параэлектрической фазы, вдоль которого появляется спонтанная поляризация. Макроскопический ПП - спонтанная поляризация P_s, которая является вторичным ПП и возникает вследствие дисторсии структуры парафазы АС, имеет в данном случае те же самые трансформационные свойства, что и микроскопический ПП – дисторсия тетраэдров SO_4. Поскольку микропараметры η и макропараметры P_s преобразуются одинаковым образом, то переход является псевдособственным, а взаимодействие параметров запишется в термодинамическом потенциале в виде $\eta \cdot P_s$.

Термодинамический потенциал для ФП I рода в АС запишется в виде:

$$\Phi = \frac{1}{2}a_1\eta^2 + \frac{1}{4}a_2\eta^4 + \frac{1}{6}a_3\eta^6 + \frac{1}{2}b\xi^2 + \frac{1}{4}b_2\xi^4 + \frac{1}{6}b_3\xi^6 + \frac{1}{2}c\eta^2\xi^2 \ , \qquad (1)$$

где $\xi = P_s$.

При проведении обычного анализа, который используется при построении фазовых диаграмм (ФД), получим ФД, которая приведена на рис. 1.

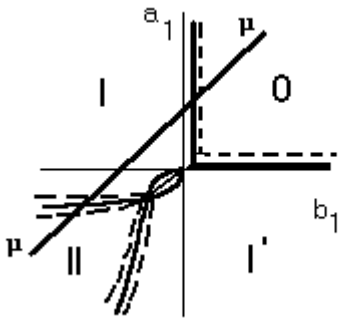

Рис.1.

Построим ФД для АС с использованием методов теории бифуркаций[2-4].

Следуя стандартной процедуре, разлагаем термодинамический потенциал в формальный ряд Тейлора по степеням инвариантов.

Инварианты, образующие целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) в случае ФП по одномерному НП τ_4 группы волнового вектора звезды $\{\vec{k}_{12}\}$ гексагональной решетки высокосимметричнойї фазы D_{6h}^4, записываются в виде

$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2; \quad I_2 = \eta_1^2 \cdot \eta_2^2 + \eta_1^2 \cdot \eta_3^2 + \eta_2^2 \cdot \eta_3^2; \quad I_3 = \eta_1^2 \cdot \eta_2^2 \cdot \eta_3^2.$

Переходу в фазу D_{2h}^{16} отвечает параметр порядка вида (η00), ЦРБИ в этом случае будет состоять из одного инварианта $I_1 = \eta^2$. Инварианты, которые входят в ЦРБИ, с помощью которого строится потенциал, описывающий сегнетоэлектрический псевдособственный переход в АС при 223 К, состоят из одного члена и имеют вид $I_2 = \xi^2$.

Таким образом, ряд Тейлора запишется в виде:

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_1^2 + a_4 I_1 I_2 + a_5 I_2^2 + a_6 I_1^3 + a_7 I_1^2 I_2 + a_8 I_1 I_2^2 + a_9 I_2^3 + \ldots \qquad (2)$$

или через параметры упорядочения:

$$\Phi = a_1 \eta^2 + a_2 \xi^2 + a_3 \eta^4 + a_4 \eta^2 \xi^2 + a_5 \xi^4 + a_6 \eta^6 + a_7 \eta^4 \xi^2 + a_8 \eta^2 \xi^4 + a_9 \xi^6 + \ldots$$

Определим эквивариантные векторные поля в I пространстве и в пространстве параметров порядка

$$V_k = \sum_i \nabla_i I_k \frac{\partial}{\partial x_i} \ .$$

$$V_1 = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ ; V_2 = \xi \frac{\partial}{\partial \xi} .$$

Проверяем на замкнутость относительно операции коммутирования:

$$[V_1 V_2] = V_1 V_2 - V_2 V_1 = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} - \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} = 0$$

$V_1 I_1 = 2I_1; \quad V_1 I_2 = 0; \quad V_2 I_1 = 0; \quad V_2 I_2 = 2I_2.$

Инвариантные векторные поля в пространстве инвариантов I_i: $U_k = \sum_{m,i} \left(\nabla_i I_k \nabla_i I_m \right) \frac{\partial}{\partial I_m}$

где $\Delta_i I_k = \frac{\partial I_k}{\partial x_s}$; $x_1 = \eta$; $x_2 = \xi$.

$$U_k = \sum V_k I_m \frac{\partial}{\partial I_m}$$

$$U_1 = V_1 I_1 \frac{\partial}{\partial I_1} + V_1 I_2 \frac{\partial}{\partial I_2} = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \eta^2 \frac{\partial}{\partial I_1} = 2 I_1 \frac{\partial}{\partial I_1}$$

$$U_2 = V_2 I_1 \frac{\partial}{\partial I_1} + V_2 I_2 \frac{\partial}{\partial I_2} = 2 I_2 \frac{\partial}{\partial I_2}$$

Замкнутость относительно коммутирования:

$[U_1 U_2] = U_1 U_2 - U_2 U_1 = 0$

Следующим шагом в построении нормальной формы и миниверсальной деформации является выбор квазиоднородной части f_0, которая определяется количеством управляющих параметров a_i.

Пусть $a_1 = 0$. Тогда однородная часть наименьшей степени

$$f_0 = a_3 I_1^2 + a_2 I_2$$

Для получения локальной алгебры подействуем на f_0 эквивариантными векторными полями:

$$U_1 f_0 = I_1 \frac{\partial}{\partial I_1} (a_3 I_1^2 + a_2 I_2) = a_3 I_1^2$$

- принадлежит градиентному идеалу $I_{\nabla f_0}$

$$U_2 f_0 = I_2 \frac{\partial}{\partial I_2} (a_3 I_1^2 + a_2 I_2) = a_2 I_2$$

- принадлежит градиентному идеалу $I_{\nabla f_0}$.

Отобразим это на диаграмме Ньютона (рис. 2).

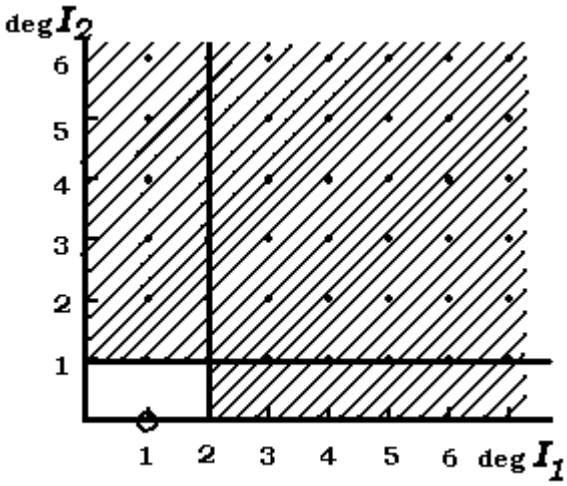

Рис.2.

Тогда нормальная форма потенциала имеет вид:

$f = I_1^2 + I_2$

миниверсальная деформация которой имеет вид

$\Phi = a_1 I_1 + I_1^2 + I_2$

или потенциал через ПП запишется в виде

$\Phi = \frac{1}{2} a_1 \eta^2 + \frac{1}{4} \eta^4 + \frac{1}{2} \xi^2$

Построим модель с двумя варьируемыми параметрами. Для этого в (2) положим $a_1 = a_2 = 0$, диагональ f_0, будет иметь вид

$f_0 = a_3 I_1^2 + a_5 I_2^2$

Действуем эквивариантными векторными полями

$U_1 f_0 = a_3 I_1^2 \in I_{\nabla f_0}$; $\qquad U_2 f_0 = a_5 I_2^2 \in I_{\nabla f_0}$.

Нормальная форма

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_2 + I_1^2 + \mu I_1 I_2 + I_2^2 \qquad (3)$$

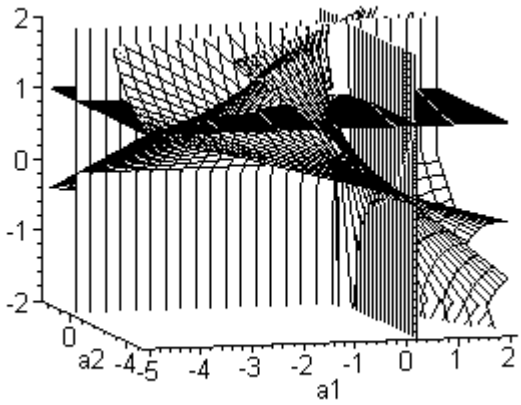

Рис.3.

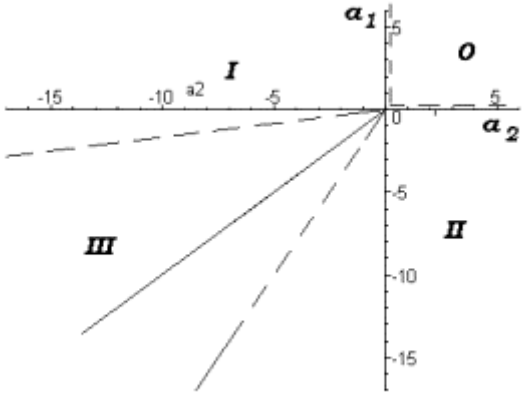

Рис.4.

Фазовая диаграмма для потенциала (3) построенная на рис. 3, а двумерное сечение фазовой диаграммы - на рис. 4.

В случае трех варьируемых параметров рассмотрим три возможные ситуации с выбором коэффициентов. Во-первых, примем, что $a_1 = a_2 = a_3 = 0$. Тогда

$$f_0 = a_4 I_1 I_2 + a_5 I_2^2.$$

$$U_1 f_0 = a_4 I_1 I_2; \qquad U_2 f_0 = a_5 I_2^2 + a_4 I_1 I_2.$$

Поскольку конечной алгебры при этом получилось, то надо выделить квазиоднородную часть f_1 и построить оператор $U = \alpha U_1 + \beta U_2$, где α и β - полиномы, которые определяются из условия $Uf_0 = 0$. Тогда $f_1 = a_6 I_1^3$,

$$Uf_0 = 2\alpha a_4 I_1 I_2 + \beta(2a_4 I_1 I_2 + 4a_5 I_2^2) = 0$$

Отсюда находится

$$\alpha = b_1 I_1 + b_2 I_2; \qquad \beta = b_3 I_1; \qquad b_1 = \qquad ; \qquad b_2 = \qquad ; \quad b_3 = \qquad .$$

Окончательно

$$U = (b_1 I_1^2 + b_2 I_1 I_2)\frac{\partial}{\partial I_1} + b_3 I_1 I_2 \frac{\partial}{\partial I_2}.$$

Найдем $Uf_1 \in I_{\nabla f_1}$.

$$Uf_1 = 3(b_1 I_1^2 + b_2 I_1 I_2) a_6 I_1^2 \in I_{\nabla f_1}$$

Моном I_1^4 порождает, $I_{\nabla f_1}$ давая следующую нормальную форму

$$f = I_1 I_2 + I_2^2 + \mu I_1^3$$

миниверсальная деформация которой имеет вид

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_1^2 + I_1 I_2 + I_2^2 + \mu I_1^3, \qquad (4)$$

где μ - модуль.

Фазовая диаграмма для потенциала (4) построенная на рис. 5, двумерное сечение - на рис. 6.

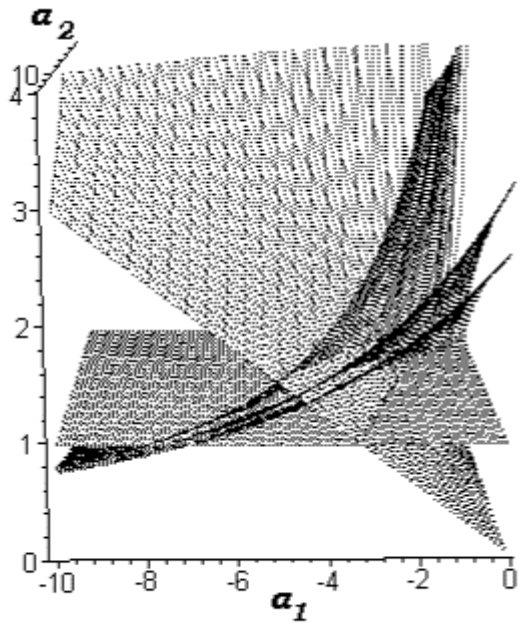

Рис.5.

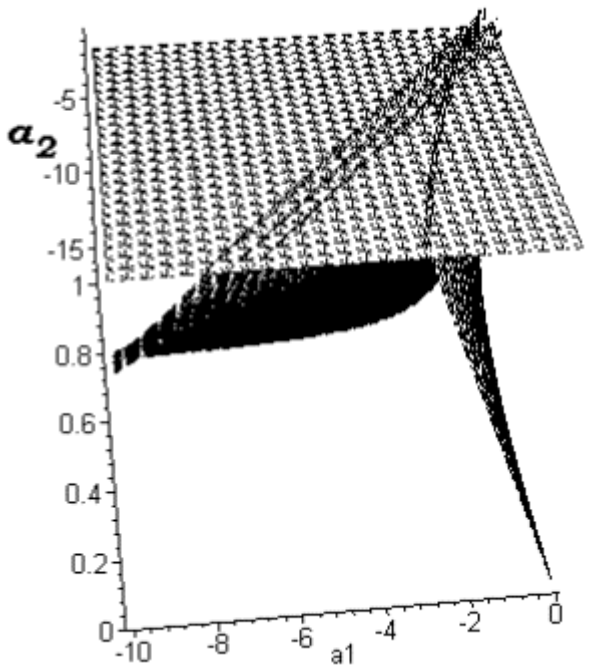

Рис.6.

В случае, когда принимаются равными нулю коэффициенты $a_1 = a_2 = a_5 = 0$, отличается от предшествующего только перестановкой индексов. $1 \rightleftarrows 2$

И, наконец, в случае $a_1 = a_2 = a_4 = 0$,

$$f_0 = a_3 I_1^2 + a_5 I_2^2, \quad U_1 f_0 = a_3 I_1^2 \in I_{\nabla f_0}; \quad U_2 f_0 = a_5 I_2^2 \in I_{\nabla f_0},$$

локальная алгебра выходит на первом шаге.

Нормальная форма

$f = I_1^2 + I_2^2 + \mu I_1 I_2.$

Миниверсальная деформация

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_2 + I_1^2 + \mu I_1 I_2 + I_2^2. \qquad (5)$$

Случаи четырех и пяти варьируемых параметров сведенные в таблицы 1.

	Параметры	Квазиодно-родная часть	Нормальная форма	Миниверсальная деформация
4 варьируемых параметра	$a_1=a_2=a_3=a_5$	$f_0=a_4I_1I_2+a_6I_1^3$; $f_1=a_9I_2^3$	$f=I_1I_2+I_1^3+\mu I_2^3$	$\Phi=a_1I_1+a_2I_2+a_3I_1^2+a_5I_2^2+I_1I_2+I_1^3+\mu I_2^3$
	$a_1=a_2=a_4=a_5$	$f_0=a_3I_1^2+a_9I_2^3$	$f= I_1^2+I_2^3+\mu I_1I_2^2$	$\Phi=a_1I_1+a_2I_2+a_4I_1I_2+a_5I_2^2+I_1^2+I_2^3+\mu I_1I_2^2$
	$a_1=a_2=a_3=a_4$	$f_0=a_6I_1^3+a_5I_2^2$	$f= I_1^3+I_2^2+\mu I_1^2I_2$	$\Phi=a_1I_1+a_2I_2+a_3I_1^2+a_4I_1I_2+I_1^3+I_2^2+\mu I_1^2I_2$
5 варьируемых параметров	$a_1=a_2=a_3=a_4=a_5$	$f_0=a_6I_1^3+a_7I_1^2I_2$	$f= I_1^3+I_1^2I_2+\mu I_1I_2^2+\mu I_2^3$	$\Phi=a_1I_1+a_2I_2+a_3I_1^2+a_4I_1I_2+a_5I_2^2+I_1^3+I_1^2I_2+\mu I_1I_2^2+\mu I_2^3$
	$a_1=a_2=a_3=a_4=a_5$	$f_0=a_6I_1^3+a_9I_2^3$	$f= I_1^3+I_2^3+\mu_1I_1^2I_2+\mu_2I_1I_2^2+\mu_3 I_1^2 I_2^2$	$\Phi=a_1I_1+a_2I_2+a_3I_1^2+a_4I_1I_2+a_5I_2^2+I_1^3+I_2^3+\mu_1I_1^2I_2+\mu_2I_1I_2^2+\mu_3 I_1^2 I_2^2$
	$a_1=a_2=a_3=a_4=a_5$	$f_0=a_6I_1^3+a_7I_1^2I_2+a_9I_2^3$	$f= I_1^3+\mu_1I_1^2I_2+\mu_2I_1I_2^2+I_2^3$	$\Phi=a_1I_1+a_2I_2+a_3I_1^2+a_4I_1I_2+a_5I_2^2+I_1^3+I_2^3+\mu_1I_1^2I_2+\mu_2I_1I_2^2$

Термодинамический потенциал должен иметь глобальный минимум при конечных значениях параметра упорядочение, для этого он должен удовлетворять условиям: кратность μ точки минимума всегда нечетная. Диаграмма Ньютона в функции конечнократной точки минимума имеет следующие свойства: 1) все ее вершины имеют только парные координаты, 2) диаграмма пересекает все оси координат. Из рассмотренных случаев удовлетворяют условиям глобальной минимальности случаи 3а, 3в, 5б и 5в.

Анализ ФД (рис. 4-6) показывает, что увеличение числа варьируемых параметров ведет к усложнению картины ФД, появлению новых фаз, линий и плоскостей ФП. Изменение соотношений между варьируемыми параметрами, изменение коэффициента взаимодействия или модуля в термодинамическом потенциале может привести к тому, что будет меняться последовательность фаз (или симметричных состояний), в которых может находиться кристалл, то есть возможные переходы между фазами 0 - I - II - III, например, при $\mu < 0$ или 0 - II - III - I при $\mu > 0$.

Применение теории особенностей позволяет во многих случаях избегнуть неопределенности и неоднозначности, а также нефизичности результатов при построении ФД.

Литература

1. *Schlemper E.O. and Hamilton W.C.* Neutron-diffraction study of the structures of ferroelectric and paraelectric ammonium sulphate.//J.Chem. Phys.-1966.-V.44, №12. – P.4498-4509.
2. *Hasebe K.* Studies of crystal structure of ammonium sulphate in connection with its ferroelectic phase transition.//J. Phys. Soc. Japan.-1981.-V.50, №5.-P.1266-124.
3. *Арнольд В. И., Варченко А. Н., Гусейн-Заде С. М.* Особенности дифференцируемых отображений. М.: Наука, 1982.- 304 с.
4. *Павлов С. В.* Методы теории катастроф в исследовании фазовых переходов.- М.: Изд-во МГУ, 1993. – 104 с.
5. *Кутьин Е. Н., Лорман В. Л., Павлов С. В.* Методы теории особенностей в феноменологии фазовых переходов//УФН.- 1991. Т.161, № 6. –С.109 – 147.