

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЗА СЧЕТ НЕЛИНЕЙНОГО РЕЗОНАНСА КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ

*К.С.Александров, И.П.Александрова, Г.М.Заславский,
А.В.Сорокин, В.Ф.Шабанов*

В ряде сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок методом спектроскопии комбинационного рассеяния в поляризованной фазе обнаружены два низкочастотных колебания с сильной температурной зависимостью частот при $T \rightarrow T_c$. Эта зависимость рассматривается как результат нелинейного резонансного взаимодействия двух колебаний решетки вблизи точки Кюри и предлагается модель фазового перехода, обусловленного таким резонансом.

Обнаружено явление резонансного взаимодействия низкочастотных колебаний решетки вблизи точки Кюри сегнетоэлектриков. Предложе-

на модель фазового перехода, обусловленного нелинейным резонансом этих колебаний.

В процессе изучения спектров комбинационного рассеяния света в сегнетоэлектриках типа порядок-беспорядок в ряде кристаллов нами обнаружено характерное явление, которое может служить исходной точкой для построения новой модели фазовых переходов в этих соединениях. Суть явления заключается в том, что два низкочастотных решеточных колебания в сегнетоэлектрической фазе обладают критическим поведением при $T \rightarrow T_c$. Это проявляется в сильной температурной зависимости частот колебаний ω_i , приводящей к их совпадению и, следовательно, к определенному виду вырождения в спектре вблизи T_c .

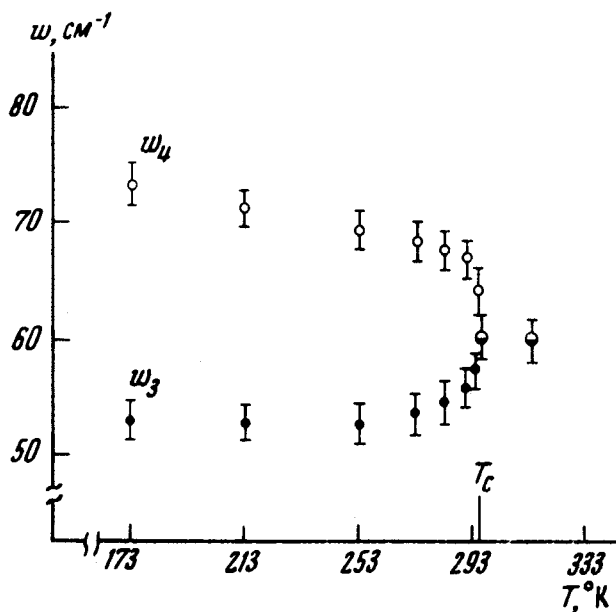


Рис. 1. Температурная зависимость частот взаимодействующих мод в кристалле триглицинселената

На рис. 1 приведены температурные зависимости частот двух линий типа B в кристалле триглицинселената (ТГСел), полученные методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния на установке, описанной [1]. По мере приближения к T_c , как видно из рис. 2, между линиями ω_3 и ω_4 наблюдается перераспределение интенсивностей, измеренных относительно внутримолекулярной частоты 330 см^{-1} . Отношение J_3/J_4 уменьшается от 1,8 при -60°C до 1,0 вблизи фазового перехода. Вблизи перехода наблюдается уширение обеих линий. Все это свидетельствует о возрастании эффективного взаимодействия мод. Аналогичные результаты получены нами и при исследованиях КР-спектров в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) и $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Так для ТГС частоты соответствующих ω_3 и ω_4 мод равны соответственно 60 и 75 см^{-1} при $T = -14^\circ\text{C}$ и 62 и 70 см^{-1} при $T = 20^\circ\text{C}$ и далее сближаются к значению 66 см^{-1} при $T = 49^\circ\text{C}$.

Из-за низкой симметрии решеток (пространственные группы $P2_1/m$ и $P2_1$ выше и ниже T_c) и отсутствия псевдосимметрии в расположении групп наблюдаемое поведение частот не может быть объяснено обычным снятием вырождения частот при $T < T_c$.

Исследования КР-спектров ТГС, смешанных кристаллов ТГС-ТГСел, их дейтерированных аналогов позволили однозначно установить, что вдали от T_c мода ω_3 обусловлена преимущественно трансляционным колебанием SeO_4 -групп, а ω_4 — ориентационными колебаниями групп глицина. Эти данные, а также то, что $\Delta\omega = \omega_4 - \omega_3 \sim \omega_3$, ω_4 вдали от T_c , исключают интерпретацию результатов как расщепления частот колебания одной и той же группы в двухминимумном потенциале.

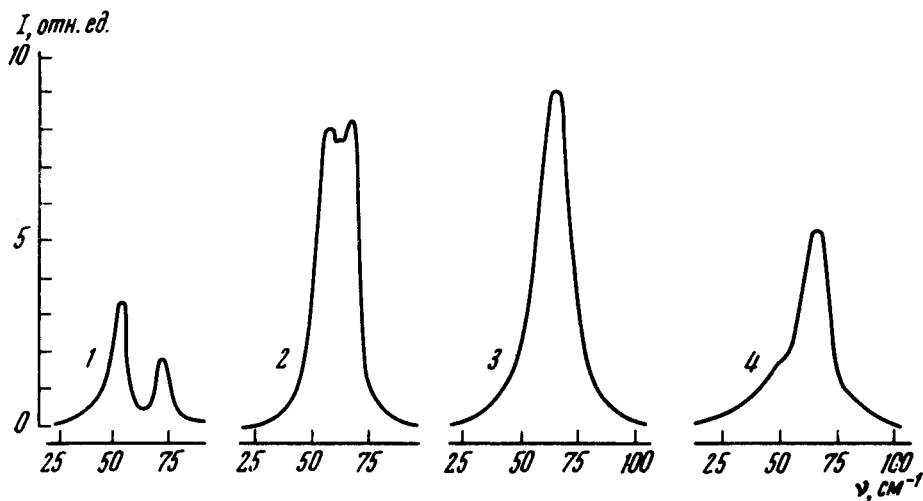


Рис. 2. Спектрограммы взаимодействующих мод в кристалле триглицин-селената при различных температурах: 1 — $T = 60^\circ \text{C}$; 2 — $T = +18^\circ \text{C}$; 3 — $T = +22^\circ \text{C}$; 4 — $T = +63^\circ \text{C}$

Выше T_c в исследуемой области частот (рис. 2) наблюдается одна интенсивная линия $\omega = 62 \text{ см}^{-1}$ на фоне широкой полосы, расплывающейся с ростом температуры. При прохождении через T_c со стороны парафазы колебания решетки модифицируются и переходят в связанные колебания глицина (ω_4) и SeO_4 -групп (ω_3).

Поведение исследуемых колебаний вблизи T_c можно объяснить нелинейным резонансом этих мод. Действительно, (см., например, [2]), для "захвата" в нелинейный резонанс необходимо, чтобы нелинейность хотя бы одной из мод в области $\omega_3 \approx \omega_4$ была достаточно велика по сравнению с константой связи между модами. Как видно из рис. 1 при $T \rightarrow T_c$ и $\Delta\omega \rightarrow 0$ $\partial\omega/\partial T \rightarrow \infty$, т. е. ангармонизм нарастает и условие захвата автоматически выполняется для обычных значений — констант связи между модами. В рамках этих представлений естественным образом объясняется необычное возрастание ω_3 вблизи T_c и другие наблюдаемые явления.

Модель рассматриваемого перехода можно построить на основе гамильтониана, описывающего связанные нелинейные колебания $\omega_3 = \omega_k$ и $\omega_4 = \omega_j$ мод в окрестности резонанса. Энергия связи мод равна

$$H_{int} = \sum_j V_{jk}(J_j, J_k, T) \cos(\theta_j - \theta_k). \quad (1)$$

Критическое поведение выделенных мод проявляется в условии резонанса

$$\dot{\psi} = \dot{\theta}_j - \dot{\theta}_k = \omega_j(J_j, T) - \omega_k(J_k, T) \approx 0. \quad (2)$$

Величина ψ характеризует относительную расстройку фаз колебаний и условие (2) означает ее малое изменение со временем, называемое фазовым колебанием. Возбуждение моды ω_k сопровождается появлением дальнего порядка (пространственной когерентности) фазовых колебаний. Конкурирующим механизмом являются тепловые флуктуации. Вычисление статистической суммы с учетом (1) и минимизацией свободной энергии по J_k приводит к уравнению

$$\omega_k = \frac{\partial V}{\partial J_k} \frac{I_1\left(\frac{V}{T}\right)}{I_0\left(\frac{V}{T}\right)}, \quad (3)$$

где $V = V(J_j^{(0)}, J_k, T)$; $J_j^{(0)}$ – решение уравнения (2) вблизи T_c ; I_0, I_1 – функция Бесселя мнимого аргумента.

Уравнение (3) аналогично уравнению Кюри – Вейсса, причем

$$T_c = \frac{\partial V}{\partial J_k} \left/ \left[\frac{\partial}{\partial J_k} \left(-\frac{\omega}{\frac{\partial V}{\partial J_k}} \right) \right] \right. \quad (4)$$

Величина J_k является здесь термодинамическим параметром порядка. При $T > T_c$ $J_k \equiv 0$, согласно (3). При $T < T_c$ существует решение $J_k \neq 0$, $J_k \sim (T_c - T)^{1/2}$.

Таким образом, неустойчивость решетки, приводящая к фазовому переходу, может возникать не только в результате обращения одной из частот колебаний решетки в ноль (мягкая мода [3]), но и в результате захвата в нелинейный резонанс двух мод, близких по частоте.

Институт физики
им. Киренского
Сибирское отделение
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 июля 1974 г.
После переработки
8 октября 1974 г.

Литература

- [1] В.Ф.Шабанов, А.П.Федотов, А.В.Сорокин, Е.П.Побережная. ФТТ, 16, 619, 1974.
- [2] Г.М.Заславский, Б.В.Чириков. УФН, 105, 3, 1971.
- [3] В.Л.Гинзбург. УФН, 77, 621, 1962.