

ДИНАМИКА СИСТЕМ, ДОПУСКАЮЩИХ СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

М.Д. Рагушина[@], студент, Е.С. Савин, заведующий лабораторией

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра высшей и прикладной математики,
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: swetik1969@yandex.ru

В рамках предложенной нами ранее модели взаимодействия атомов, основанной на трехминимном потенциале специального вида, рассмотрена динамика активных атомов, определяющих структурные фазовые переходы в твердом теле. Получены периодические и солитоноподобные решения нелинейного дифференциального уравнения движения. Величина энергии связи активных атомов по отношению к высоте потенциального барьера в одночастичном потенциале с тройным минимумом определяет характер фазового перехода. В качестве объектов применения полученных результатов могут рассматриваться, в частности, кристаллы семейства $Me^I Me^I BX_4$, а также кристаллы и металлы, на поверхности которых абсорбируются атомы газов или металлов.

Ключевые слова: колебание, трехминимумный потенциал, структурный фазовый переход, динамика систем.

DYNAMICS OF SYSTEMS ALLOWING STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS

M.D. Ragushina[@], E.S. Savin

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: swetik1969@yandex.ru

The dynamics of active atoms that determine structure phase transitions in a solid body is considered in the context of the previously presented atom interaction model based on a special type of three-minimum potential. Periodical and soliton-like solutions of nonlinear differential equation of motion were obtained. The value of the bond energy of active atoms with respect to the potential barrier height in a single-particle potential with a triple minimum determines the character of a phase transition. Crystals of the $Me^I Me^I BX_4$ kind, as well as crystals and metals, on the surface of which atoms of gases and metals are absorbed, are considered as objects, in which the obtained results can be used.

Keywords: oscillation, three-minimum potential, structural phase transition, dynamics of systems.

Введение

Физика твердого тела изучает целый ряд соединений (сегнетоэлектрики, сверхпроводники, магнитные материалы и др.), наиболее интересные свойства которых связаны с происходящими в них структурными превращениями. Структурные фазовые переходы возникают, когда изменяется кристаллографическая структура вещества. Обычно при таких переходах симметрия кристаллов нарушается перегруппировкой только некоторых атомов, тогда как положения всех остальных остается неизменным

[1, 2]. Принято считать, что фазовые переходы можно разделить на два основных класса: типа порядок–беспорядок и типа смещения [3]. В первом случае фазовый переход состоит в статистическом упорядочении активных атомов относительно нескольких положений равновесия, определяемых в каждой элементарной ячейке остальными атомами. Во втором случае фазовый переход вызывается динамической неустойчивостью решетки относительно коллективного смещения активных атомов относительно симметричных положений в ячейке.

В большинстве случаев (см., например, [4, 5])

модель структурного перехода в простейшем случае описывается гамильтонианом в виде суммы одночастичных энергий, определяемых потенциалом с двойным минимумом, и гармонической связью между активными атомами в разных ячейках. Величина связи по отношению к высоте потенциального барьера в одночастичном потенциале и определяет характер фазового перехода. В случае перехода порядок–беспорядок коллективные колебания атомов не играют существенной роли, в случае перехода смещения решающей оказывается динамическая корреляция смещений атомов в разных ячейках. Возможность занять активными атомами двух эквивалентных положений равновесия не является единственной. Как показывает опыт, имеются вещества, в которых наблюдается последовательность нескольких фазовых переходов, и модель двухминимного потенциала неприменима. Картина фазового перехода становится значительно сложнее, и для её описания необходимо привлекать многоязыный одночастичный потенциал. Теория данных переходов развита значительно меньше, чем теория для случая двухминимного потенциала. В настоящей работе рассматривается динамика систем, в которых упорядочение активных атомов может происходить по трем эквивалентным положениям.

Результаты и их обсуждение

При описании фазовых переходов обычно удается выделить группу атомов, характер движения которых существенно зависит от температуры, так что их можно считать ответственными и за возникновение фазового перехода. При этом в первом приближении действие остальных атомов можно заменить средним статическим полем. Рассмотрим простую квазиодномерную модель, в которой учитывается движение лишь активных атомов:

$$H = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{2} m \left(\frac{du_n}{dt} \right)^2 + V(u_n) + \frac{1}{2} k_0 (u_{n+1} - u_n)^2 \right\}. \quad (1)$$

Здесь u_n – смещение активного атома массы m из положения равновесия; $V(u_n)$ – одночастичный потенциал, создаваемый остальными атомами; параметр k_0 учитывает диполь-дипольное взаимодействие смещений u_n активных атомов. Потенциал $V(u_n)$ имеет два минимума или более, что и обеспечивает возможность упорядочения активных атомов по этим состояниям в ячейке.

Гамильтониану (1) соответствует система уравнений движения

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + k_0 (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) + \frac{dV}{du_n} = 0. \quad (2)$$

С помощью гамильтониана (1) и уравнений движения (2) описывали структурные фазовые переходы в работах [4–6], полагая, что потенциал $V(u)$ имеет два минимума. В настоящей работе рассматриваются вопросы динамики решетки с потенциальной функцией [7, 8]

$$V(u) = \varepsilon u^2 (1 - u^2)^2, \quad (3)$$

обладающей тремя минимумами при $u = 0, \pm 1$, разделенными потенциальными барьерами высотой $4\varepsilon/27$ при $u = \pm 1/\sqrt{3}$. Далее положим энергетический параметр $\varepsilon = 1$.

Свойства системы, описываемой гамильтонианом (1) при значении (3), зависят существенно от относительной роли потенциального барьера $\Delta V = 4/27$ и энергии связи $\approx k_0 a^2$ (a – постоянная решетки активных атомов) между смещениями в соседних узлах решетки.

1. Если энергия связи между смещениями в соседних узлах решетки $k_0 a^2$ очень мала по сравнению с потенциальным барьером ΔV , то колебания активных атомов в разных узлах практически независимы. В этом случае уравнения движения (2) сводятся к следующей системе независимых уравнений:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \frac{dV}{du_n} = 0. \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (4), получаем (опуская индекс узла n), что

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{du}{dt} \right)^2 + V(u) = E, \quad (5)$$

где E – полная энергия осциллятора.

Решение (5) с учетом (3) можно записать в следующем виде:

$$\frac{du}{dt} = \pm \sqrt{2[E - u^2(1 - u^2)^2]}. \quad (6)$$

Выражение (6) задает фазовые траектории на плоскости $(u, du/dt)$. Все фазовые траектории замкнутые, что отвечает осцилляторным движениям. Сепаратрисы имеют вид петель, начинающихся и заканчивающихся в одном и том же седле. Сепаратрисные кривые отделяют траектории, соответствующие колебаниям разного характера: малоамплитудные колебания относительно минимумов $u = 0, \pm 1$ отделены сепаратрисой от колебаний с большой амплитудой относительно начала координат.

Интегрируя выражение (6), получим, что

$$\int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{2[E - u^2(1 - u^2)^2]}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{P_6(u, E)}} = \pm t, \quad (7)$$

где $P_6(u, E) = E - u^2(1 - u^2)^2$. Пределы интегрирования u_0, u выбираются из условия $P_6(u, E) > 0$.

В результате замены переменных $u^2 = y$ можно понизить степень подкоренного выражения в левой части (7). Используя эту замену, преобразуем (7) к следующему виду:

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{\sqrt{P_4(y, E)}} = \pm 2\sqrt{2}t \quad (8)$$

где $P_4(y, E) = Ey - y^4 + 2y^3 - y^2$.

Периодические решения (8) существуют при положительных энергиях ($E \geq 0$). В случае $0 \leq E \leq 4/27$ уравнение $P_4(y, E) = 0$ имеет четыре действительных корня $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 = 0$. Константы c_i ($i=1, 2, 3$) удовлетворяют условиям: $c_1 + c_2 + c_3 = 2$, $c_1c_2 + c_1c_3 + c_2c_3 = 1$, $c_1c_2c_3 = E$. Полином $P_4(y, E)$ будет положительным при $c_4 \leq y < c_3$, и интеграл в левой части (8) выражается в эллиптических функциях Якоби [9]:

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y(c_2 - y)(c_3 - y)(c_1 - y)}} = \frac{2}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} F(\beta, r), \quad (9)$$

$$\text{где } \beta = \arcsin \sqrt{\frac{(c_1 - c_2)y}{(c_1 - y)c_3}}, \quad r = \sqrt{\frac{(c_1 - c_2)c_3}{(c_1 - c_3)c_2}}. \quad (10)$$

Учитывая правую часть выражения (8), получим, что

$$F(\beta, r) = \pm z, \quad (11)$$

где $z = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}t$.

Выражение (11) представляет собой решение уравнения (8) в неявном виде через эллиптический интеграл первого рода. В явной форме решение записывается через функцию синус Якоби: $sn(z, r) = \sin \beta$, так что

$$y(t) = \frac{c_1c_3sn^2(z, r)}{c_1 - c_3cn^2(z, r)}. \quad (12)$$

Возвращаясь к первоначальной переменной, получим, что

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_1c_3}sn(z, r)}{\sqrt{c_1 - c_3cn^2(z, r)}}. \quad (13)$$

Функция $u(t)$ (13) является нечетной, период и частота колебаний определяются выражениями

$$T = \frac{4K(r)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}, \quad \omega = \frac{\pi\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}{K(r)}, \quad (14)$$

где $K(r)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. При малых значениях модуля эллиптического синуса ($r^2 \ll 1$) имеем $sn(z, r) \rightarrow \sin z$, $cn(z, r) \rightarrow \cos z$, и движение будет гармоническим,

$$u(t) \approx \sqrt{c_3} \sin(\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}t). \quad (15)$$

При $r^2 \ll 1$ значение $K(r) \approx \frac{\pi}{2}$, поэтому частота колебаний $\omega = 2\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}$.

При $r = 1$ ($c_2 = c_3$) из выражения (13) ($sn(z, r) \rightarrow thz$, $cn(z, r) \rightarrow 1/chz$) следует сепаратрисное решение

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_1c_3}shz}{\sqrt{c_1ch^2z - c_3}}. \quad (16)$$

Графиком функции (16) будет колоколообразная кривая: при $z = 0$ смещение $u = 0$, а при $z \rightarrow \pm\infty$ получаем, что $u = \pm\sqrt{c_3}$.

Полином $P_4(y, E)$ будет также положительным в интервале $c_2 \leq y \leq c_1$. Интеграл в левой части (8) будет иметь следующий вид:

$$\int_{c_2}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y - c_3)(y - c_2)(c_1 - y)}} = \frac{2}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} F(\lambda, r), \quad (17)$$

$$\text{где } \lambda = \arcsin \sqrt{\frac{(c_1 - c_3)(y - c_2)}{(c_1 - c_2)(y - c_3)}}. \quad (18)$$

Учитывая выражения (11) и (17), для смещения получим следующее выражение:

$$u(t) = \pm \sqrt{\frac{c_2(c_1 - c_3) - c_3(c_1 - c_2)sn^2(z, r)}{c_1 - c_3 - (c_1 - c_2)sn^2(z, r)}}. \quad (19)$$

Функция (19) является четной, выражения для периода и частоты колебаний имеют вид

$$T = \frac{2K(r)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}, \quad \omega = \frac{\pi\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}{K(r)}. \quad (20)$$

При $E \geq 4/27$ полином $P_4(y, E)$ имеет два действительных ($y_1 = 0, y_2 = c$) и два комплексных ($y_{3,4} = a \pm ib$) корни. В этом случае выражение (8) представляется в следующем виде:

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y(c - y)[(y - a)^2 + b^2]}} = \pm 2\sqrt{2}t. \quad (21)$$

Согласно [7], интеграл в левой части (21) выражается в эллиптических функциях, так что

$$\frac{1}{\sqrt{pq}} F\left(2\operatorname{arccgtg} \sqrt{\frac{q(c - y)}{py}}, \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-(p - q)^2 + c^2}{pq}}\right) = \pm 2\sqrt{2}t \quad (22)$$

где $p^2 = (a - c)^2 + b$, $q^2 = a^2 + b^2$.

Пусть $z = 2\sqrt{2pq}t$, тогда $z = \pm F(\gamma, k)$,

где $\gamma = 2\text{arccctg}\sqrt{\frac{q(c-y)}{py}}$, $k = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{-(p-q)^2 + c^2}{pq}}$.

Для записи решения в явной форме используем функцию, обратную эллиптическому интегралу:

$$\text{sn}(z, k) = \sin\left(2\text{arccctg}\sqrt{\frac{q(c-y)}{py}}\right) = 2\frac{\sqrt{pqy(c-y)}}{py + q(c-y)}.$$

Отсюда

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{qcsn(z, k)}}{\sqrt{qsn^2(z, k) + p(cn(z, k) \pm 1)^2}}. \quad (23)$$

Функция $u(t)$ в виде (23) является нечетной функцией с периодом $T = \frac{4K(k)}{\sqrt{pq}}$.

В области $E \approx \frac{4}{27}$ модуль $k^2 = 1$, и функция (23) аппроксимируется функцией, совпадающей с (16) и обладающей бесконечным периодом ($\omega \approx 0$) – мягкая мода. При возрастании E полный эллиптический интеграл $K(k)$ уменьшается, а частота колебаний возрастает.

2. Если выполняется условие $k_0 a^2 \gg \Delta V$, то колебательное состояние перемещается вдоль решетки и принимает существенно коллективный характер. В этом случае можно перейти к континуальному приближению, заменив положения узлов на непрерывной переменной x . Тогда гамильтониан цепочки активных атомов (1) преобразуется к следующему виду:

$$H = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{a} \left\{ \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} m c_0^2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + V(u) \right\}, \quad (24)$$

где $c_0 = a\sqrt{\frac{k_0}{m}}$ – скорость звука.

Гамильтониану (24) соответствует следующее уравнение движения в частных производных:

$$m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - m c_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (25)$$

Будем рассматривать далее возбуждения, перемещающиеся вдоль цепочки с постоянной скоростью

$$\int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{y[Y_0^2(y^3 - 2y^2 + y) + E]}} = \int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y - c_3)(c_2 - y)(c_1 - y)}} = \frac{2F(\delta, q)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} \quad (30)$$

$$\text{где } \delta = \arcsin \sqrt{\frac{c_2(y - c_3)}{y(c_2 - c_3)}}, \quad q = \sqrt{\frac{c_1(c_2 - c_3)}{c_2(c_1 - c_3)}}. \quad (31)$$

$V < c_0$. Введем новую переменную $z = x - Vt$ (т.е. $u(x, t) = u(x - Vt)$). Тогда частное дифференциальное уравнение (25) переходит в обычное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2 u}{dz^2} - Y_0^2 \frac{dV}{dz} = 0, \quad (26)$$

где $Y_0^2 = 1/m(c_0^2 - V^2)$.

Интегрируя уравнение (26), получаем:

$$\frac{du}{dz} = \pm \sqrt{2[E + Y_0^2 u^2(1 - u^2)]}. \quad (27)$$

Выражение (27) задает фазовые траектории на плоскости $(u, du/dz)$. Фазовый портрет имеет пять основных элементов: особые точки типа центр при $u = \pm 1/\sqrt{3}$ и три седловые особые точки $u = 0, \pm 1$, $du/dz = 0$. Траектория, выходящая из одного седла и входящая в другое – сепаратриса – разделяет области фазовой плоскости с существенно различным характером движения. В нашем случае сепаратрисная кривая соединяет три особые точки и отделяет периодические по времени решения от аperiodических. Решениям, имеющих вид пространственно-периодических волн, соответствуют замкнутые траектории. Незамкнутым траекториям отвечают неограниченно растущие решения.

Интегрируя уравнение (27), получаем:

$$\int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{2[E + Y_0^2 u^2(1 - u^2)]}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{P_6(u, E)}} = \pm z, \quad (28)$$

где $P_6(u, E) = E + Y_0^2 u^2(1 - u^2)^2$. Из условия $P_6(u, E) > 0$ выбираются пределы интегрирования u , u_0 . Используя замену переменной $u^2 = y$, можно преобразовать выражение (28) к следующему виду:

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{P_4(y, E)} = \pm 2\sqrt{2}z, \quad (29)$$

где $P_4(y, E) = Y_0^2(y^4 - 2y^3 + y^2) + Ey$.

Периодические решения существуют при отрицательных энергиях ($-4Y_0^2/27 \leq E \leq 0$). В этом случае уравнение $P_4(y, E) = 0$ имеет четыре действительных корня $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 = 0$.

Полином $P_4(y, E)$ будет положительным при $c_3 < y < c_2$, и интеграл в левой части (29) выражается в эллиптических функциях Якоби [9]:

Учитывая правую часть выражения (29), получаем, что $F(\delta, q) = \pm p$, $p = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}z$.

В явном виде решение уравнения (29) записывается через функцию синус Якоби $sn(p, q) = \sin \delta$, так что $y(t) = \frac{c_2 c_3}{c_2 - (c_2 - c_3)sn^2(p, q)}$.

Возвращаясь к первоначальной переменной ($y > 0$), находим, что

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_3 c_2}}{\sqrt{c_2 - (c_2 - c_3)sn^2(p, q)}}. \quad (32)$$

Функция $u(t)$ вида (32) является четной функцией с периодом

$$T = \frac{2K(q)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}. \quad (33)$$

При малых значениях модуля эллиптического синуса ($q \ll 1$) функции $sn(p, q)$, $K(p, q)$ могут быть разложены в степенные ряды по параметру q (см. [9]), и для смещения и частоты колебаний получим следующие выражения:

$$u(t) \approx \pm \sqrt{\frac{c_2 c_3}{c_2 \cos^2 p + c_3 \sin^2 p}}, \quad \omega \approx 2\sqrt{c_2(c_1 - c_3)} \left(1 - \frac{q^2}{4}\right). \quad (34)$$

При $q \rightarrow 1$ период колебаний (33) стремится к бесконечности ($K(q) \rightarrow \ln(4/\sqrt{1-q^2})$), а частота стремится к нулю. Синус Якоби превращается в гиперболический тангенс: $sn(p, q) \rightarrow thp$, и выражение (32) представляет собой сепаратрисное решение

$$u(t) = \pm \sqrt{\frac{c_3 c_2}{c_2 - (c_2 - c_3)thp}}. \quad (35)$$

График функции (35) имеет колоколообразную форму, при $p=0$ смещение $u = \pm\sqrt{c_3}$, а при $p \rightarrow \pm\infty$ решение $u = \pm\sqrt{c_2}$.

Полином $P_4(u, E)$ положителен также при $y > c_1$, при этом

$$\int_{c_1}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y-c_1)(y-c_2)(y-c_3)}} = \frac{2}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} F(v, q), \quad (36)$$

$$\text{где } v = \arcsin \sqrt{\frac{c_2(y-c_1)}{c_1(y-c_2)}}, \quad q = \sqrt{\frac{c_1(c_2 - c_3)}{c_2(c_1 - c_3)}}.$$

Пусть $d = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}z$, тогда $F(v, q) = \pm d$ и, следовательно, $sn d = \sin v = \sqrt{\frac{c_2(y-c_1)}{c_1(y-c_2)}}$.

Далее нетрудно найти

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_1 c_2} cn(d, q)}{\sqrt{c_2 - c_1 sn^2(d, q)}} \quad (37)$$

Учитывая, что $c_1 > c_2$ и $|sn(d, q)| \leq 1$, из выражения (37) получаем, что при выполнении условия $c_2 - c_1 sn^2(d, q) \leq 0$ колебательные состояния, имеющие коллективный характер, распространяться не могут.

Заключение

Для принятой модели межатомного взаимодействия определен спектр колебаний систем, допускающих структурные фазовые переходы. Получены периодические и солитоноподобные решения нелинейного дифференциального уравнения движения. Характер фазового перехода (типа порядок–беспорядок, типа смещений) определяется величиной отношения энергии связи активных атомов к высоте потенциального барьера в одночастичном потенциале с тройным минимумом. Возможными объектами применения полученных результатов могут стать кристаллы семейства $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{BX}_4$, а также кристаллы или металлы, на поверхности которых абсорбируются атомы газов или металлов (например, водород на поверхности вольфрама).

Список литературы:

1. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М.: Наука, 1973. 275 с.
2. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 407 с.
3. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
4. Aubry S.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3217–3229.
5. Krumhansl J.A., Schrieffer J.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 9. P. 3535–3545.
6. Schneider T., Stoll E. // Phys. Rev. L. 1973. V. 31. № 20. P. 1254–1260.
7. Матвеев А.В., Савин Е.С. // Проблемы газодинамики и тепломассобмена в энергетических установках. Труды XV Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руковод. академика РАН А.И. Леонтьева. 23–27 мая 2005, г. Калуга, Россия. В 2-х т. Москва, 2005. Т. 2. С. 439–441.
8. Ахмадулина Э.Н., Савин Е.С. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 88–92.
9. Грандштейн М.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматлит, 1971. 1108 с.