

УДК 535.5:548.0  
PACS number(s): 78.20; 64.70R; 07.60

## АНАЛІЗ ФЛУКТУАЦІЙ У РАЗІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У КРИСТАЛАХ $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MnCl}_4$ ЗА ОПТИЧНОЮ АКТИВНІСТЮ

О. Кушнір, Р. Шопа, Ю. Фургала

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Тарнавського, 107, 79017 м. Львів, Україна

У рамках теорії Ландау досліджено флуктуації параметра порядку в разі фазових переходів у несумірні фази в кристалах  $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MnCl}_4$ . Аналіз критичної поведінки виконано на прикладі відомих з літератури експериментальних даних для оптичної активності. Уточнено критичні індекси фазових переходів.

*Ключові слова:* фазові переходи, флуктуації, оптична активність.

Відомо, що поведінка твердого тіла у вузькому температурному околі поблизу точок фазових переходів (ФП) відрізняється від поведінки, передбачуваної класичною теорією Ландау для ФП другого роду (або наближенням середнього поля) [1]. Ці відмінності зумовлені найперше впливом флуктуацій параметра порядку та наявними в кристалічній структурі дефектами. У рамках теорії критичних явищ їх описують за допомогою так званих флуктуаційних поправок.

Одним із найбільш уживаних для аналізу критичної поведінки кристалів фізичних явищ є оптичне двоприменезаломлення [2, 3], яке можна виміряти з надзвичайно високою експериментальною точністю і яке чутливо реагує на будь-які структурні та симетрійні зміни. Водночас досі практично не надавали уваги проявам критичних явищ в інших кристалооптичних характеристиках, зокрема, в оптичній активності (ОА). Причини цього як складніші й менш точні методи дослідження ОА, так і відсутність феноменологічних підходів для інтерпретації експериментальних даних.

Таблиця 1

Послідовність фаз та точки ФП у кристалах ВРА–Mn згідно з [5]

Структурні фази	Діапазони існування фаз і температури ФП, К	Просторові групи симетрії
$\zeta$	$T < T_{C2} = 118$	$P2/b11$
$\varepsilon$	$T_{C2} < T < T_{i2} = 173$	НС фаза
$\delta$	$T_{i2} < T < T_{C1} = 346$	$Abma$
$\gamma$	$T_{C1} < T < T_{i1} = 391$	НС фаза
$\beta$	$T_{i1} < T < T_1 = 442$	$Abma$
$\alpha$	$T > T_1$	$I4/mmm$

Наша мета – аналіз проявів флуктуаційних явищ в ОА типових представників родини  $A_2BX_4$  – кристалів біс-модифікації пропіламін-тетрахлорманганату  $(NH_3C_3H_7)_2MnCl_4$ , (BPA–Mn). Їхні характерні особливості – надзвичайно складна послідовність структурних ФП при зміні температури (табл. 1) [4, 5], а також наявність низькотемпературної несумірної (НС) фази  $\varepsilon$  і НС фази  $\gamma$  типу “re-enter”. Конкретніша мета наших досліджень полягала у визначенні критичних індексів та аналізі критичної поведінки ОА для ФП, які обмежують обидві НС фази  $\varepsilon$  та  $\gamma$ . Для цього використано дані експериментальних праць [5, 6], у яких знайдено ненульову ОА у цих фазах.

**Опис критичної поведінки оптичної активності.** Відомо, що під час ФП з центросиметричної парафази, який супроводжується виникненням ОА, ця активність лінійно залежить від модуля параметра порядку  $\eta$  і може бути описана як

$$g = a\eta = a(T_i - T)^\beta, \quad (1)$$

де  $g$  – компонента тензора гірації;  $a$  – узагальнена оптична сприйнятність;  $T_i$  – температура ФП впорядкована–НС фаза. У рамках класичної теорії Ландау критичний індекс  $\beta = 0,5$ , а відхилення від цього значення зазвичай приписують флуктуаціям. Окремий інтерес становить окіл критичної температури, для якого через значні просторово неоднорідні флуктуації  $\eta(r)$  навіть наближення (1) із  $\beta \neq 0,5$  є надто грубим.

Надалі ми не торкатимемося дуже вузької критичної області скейлінгу й будемо цікавитись трохи ширшим околом  $T_i$ , що задовольняє критерій

$$G \ll |\tau| \ll G^{1/3}, \quad (2)$$

де  $\tau = (T - T_i)/T_i$  – відносна температура;  $G$  – число Гінзбурга, яке розраховують за формулою  $G = T_i B^2 / 8 \pi^2 A D^3$  і виражають через коефіцієнти  $A_0, B, D$  при параметрі порядку та його похідних у стандартному виразі для термодинамічного потенціалу НС кристалів:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A_0}{2} (T - T_i) \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4 + \frac{D}{2} (\nabla \eta)^2. \quad (3)$$

Для області (2) флуктуації можна вважати малими й оперувати першою поправкою в рамках теорії Ландау. Із загальних симетрійних міркувань тоді можна одержати такий зв'язок вимірюваної в експерименті ОА і середньоквадратичної флуктуації параметра порядку:

$$g^2 = a^2 \langle \eta^2(r) \rangle. \quad (4)$$

Використаємо результати теоретичного аналізу [2] і знехтуємо температурною залежністю коефіцієнтів  $A_0, B, D$  та відповідною перебудовою вектора “обрізки” оберненої ґратки  $K_{at}$  при зміні температури (де  $\langle \eta^2(r) \rangle \approx \sum_0^{K_{at}} \langle \eta_K \eta_{-K} \rangle$ ). Опускаючи викладки, одразу наведемо вирази для спонтанних приростів ОА:

$$\begin{aligned} (g_S^2)^+ &= 2\lambda^+ \tau^{1/2} \quad (\tau > 0); \\ (g_S^2)^- &= a^2 A_0 T_i \tau / B + 2\lambda^- |\tau|^{1/2} \quad (\tau < 0). \end{aligned} \quad (5)$$

У формулах (5) верхні індекси “+” і “-” стосуються, відповідно, діапазонів вище та нижче точки Кюрі  $T_i$ . Для власних сегнетоелектричних та сегнетоеластичних ФП сталі параметри  $\lambda^\pm$  пов'язані між собою співвідношенням  $\lambda^- / \lambda^+ = 2\sqrt{2}$ , а

для типових ФП у НС фази (у рамках тривимірної  $XU$ -моделі Ізінга)  $\lambda^-/\lambda^+ = \sqrt{2}$  [2]. Дещо простіші в аналізі вирази для температурних похідних ОА  $\zeta = d[g^2]/dT$  :

$$\begin{aligned}\zeta^+ &= \lambda^+ \tau^{-1/2} \quad (\tau > 0); \\ \zeta^- &= \zeta_L + \lambda^- |\tau|^{-1/2} \quad (\tau < 0),\end{aligned}\quad (6)$$

де доданок  $\zeta_L = a^2 A_0 / B$  визначає стрибок похідної в рамках класичної теорії.

Корисно порівняти вирази (6) із відповідними результатами для оптичного двопронезаломлення (тут  $\zeta = d[\delta(\Delta n)]/dT$ ) [2]:

$$\begin{aligned}\zeta^+ &= \zeta_B + \lambda^+ \tau^{-1/2} \quad (\tau > 0); \\ \zeta^- &= \zeta_B + \zeta_L + \lambda^- |\tau|^{-1/2} \quad (\tau < 0),\end{aligned}\quad (7)$$

де стали  $\zeta_B$  вводять “руками” як “фоновий” термооптичний коефіцієнт, не пов’язаний із впливом ФП. Вибір “фону”  $\zeta_B$  у формулах (7) традиційно становить найбільшу проблему, від вирішення якої залежать результати аналізу впливу ФП (див. [2, 3]). Коефіцієнт  $\zeta_B$  загалом виявляється залежним від температури, особливо для кристалів, у яких температурний хід двопронезаломлення в парафазі суттєво нелінійний (див. [7]). Частково ця проблема пов’язана і з недостатньою інформацією про параметр  $G$  (див. (2)) на підставі як експериментальних даних, так і точних теоретичних оцінок. Крім того, іноді нерівності (2) визначені “на грані” суперечливості. У цьому плані аналіз критичної поведінки за ОА має очевидні переваги порівняно з даними двопронезаломлення, оскільки тут  $\zeta_B = 0$ .

**Опрацювання результатів і обговорення.** Для подальшого аналізу ми вико-

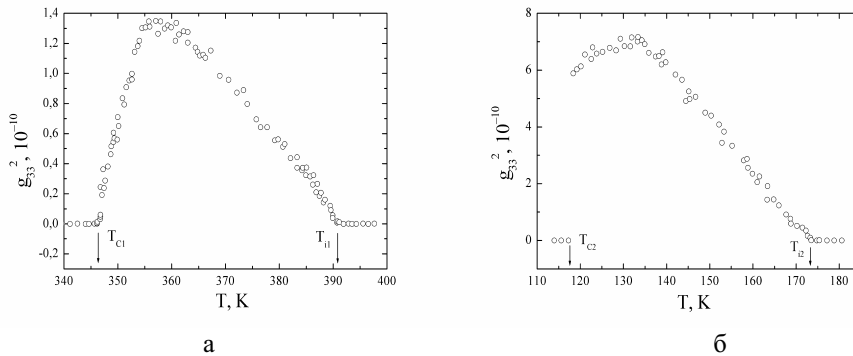


Рис. 1. Температурні залежності квадрата компоненти тензора гірації  $g_{33}$  кристалів ВРА–Mn для околів фаз  $\gamma$  (а) і  $\varepsilon$  (б) на підставі даних [5, 6].

ристати експериментальні результати праць [5, 6], що стосуються ОА для кристалофізичного напрямку  $\langle 001 \rangle$  (рис. 1). Зазначимо, що температури ФП в [5, 6] (див. табл. 1) іноді суттєво відрізняються від значень, наведених в огляді [4]. Уточнення цих температур, виконане за положенням піків  $\zeta(T)$  (див. дані рис. 2 і обговорення в [7]), дало результати, близькі до даних табл. 1.

Шляхом попередньої інтерполяції функції  $g_{33}^2(T)$  на рис. 1, її диференціювання та згладжування  $\zeta(T)$  одержано графіки  $\zeta(T)$ , показані на рис. 2. Незважаючи на ці заходи, залежності  $\zeta(T)$  містять значні “шуми” в усьому діапазоні (див. також дані [7]). Крім низької точності експерименту в [5,6], причиною можуть бути багаторазові відбивання світла у зразках, поверхні яких є природними сколами [8].

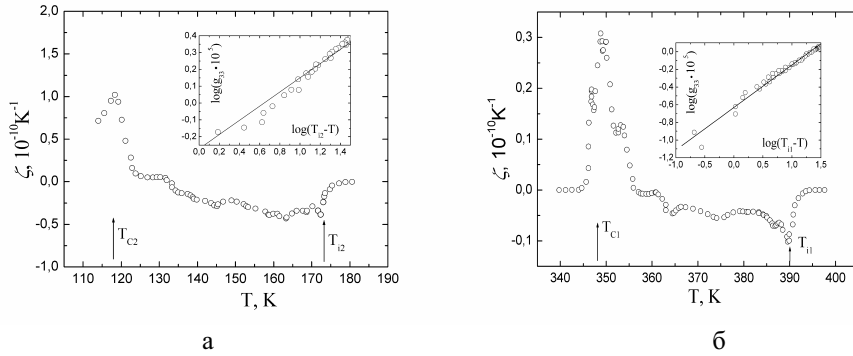


Рис. 2. Згладжені залежності похідної  $\zeta(T)$  для кристалів ВРА–Мп в околах фаз  $\varepsilon$  (а) і  $\gamma$ (б). На вставках – логарифмічні залежності  $g_{33}$  від температури.

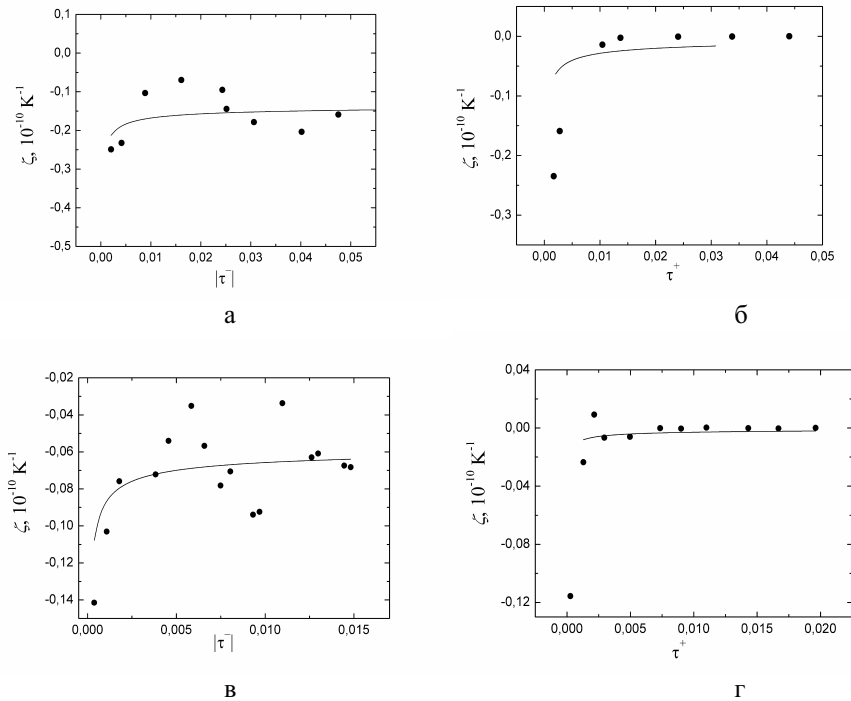


Рис. 3. Залежності похідної  $\zeta$  від відносної температури для кристалів ВРА–Мп і околів фаз  $\varepsilon$  (а, б) і  $\gamma$  (в, г). Індекси “+” і “-” відповідають діапазорам вище та нижче точок Кюрі. Криві – апроксимація за формулами (6).

Апроксимацію даних  $\zeta(T)$  за формулами (6) ми виконували лише у вузьких діапазонах температур навколо точок ФП, де суттєва критична поведінка (рис. 3). Визначення цих діапазонів дає змогу на підставі (2) зробити оцінки для параметра  $G$ . В околі  $T_{i2}$  відхилення від поведінки за Ландау  $\epsilon$  в діапазоні  $\Delta T = T - T_i \approx -3 - 7$  К (або  $\sim 0,01$  для відносної температури  $\tau$ ). Для околу  $T_{i1}$   $\Delta T = T - T_i \approx -5 - 5$  К (або  $\sim 0,03$  для параметра  $\tau$ ). Звідси можна грубо оцінити  $G \sim 0,001 - 0,005$ .

На відміну від праць [2, 3], ми перевіряли виконання умови  $\lambda^-/\lambda^+ = \sqrt{2}$ , вважаючи коефіцієнти  $\lambda^+$  і  $\lambda^-$  вільними параметрами. Результати розрахунків наведено в табл. 2. Вони засвідчують, що для ФП при  $T_{i1}$  є досить добрий (для точності використаних експериментальних даних) збіг результатів експерименту та теорії стосовно співвідношення  $\lambda^-/\lambda^+ = \sqrt{2}$ , тоді як для “верхньої” НС фази про виконання останнього не можна говорити. Зрештою, причиною може бути й “погана визначеність” інтервалу (2) для ФП при  $T_{i2}$ .

Таблиця 2

Розрахункові параметри критичної поведінки ОА кристалів ВРА–Мп

Температура ФП, К	Параметри $\lambda^\pm$ , $10^{-10} \text{ K}^{-1}$	Середньоквадратичне відхилення, $10^{-10} \text{ K}^{-1}$	Співвідношення $\lambda^-/\sqrt{2}\lambda^+$
$T_{i2} = 173$ К	$\lambda^- = -0,0037$ $\lambda^+ = -0,0029$	$7 \cdot 10^{-3}$ $4 \cdot 10^{-3}$	0,9
$T_{i1} = 390$ К	$\lambda^- = -0,0010$ $\lambda^+ = -0,00029$	$2 \cdot 10^{-3}$ $6 \cdot 10^{-4}$	2,4

Для визначення індексів ФП  $\beta$  за формулою (1) ми розглядали дані в діапазонах температур  $\tau$ , що не містили критичних областей для обох НС фаз  $\epsilon$  і  $\gamma$ . Із залежностей компоненти  $g_{33}$  тензора гірації від температури у подвійному логарифмічному масштабі (див. вставки на рис. 2) знаходимо величини  $\beta$  для обох ФП. Відповідні параметри згруповані в табл. 3. Важливо зазначити, що визначені самими авторами [6] значення критичних індексів  $\beta$  для точок  $T_{i2}$  і  $T_{i1}$  дещо відмінні від наших. Швидше за все, це пов'язане з тим, що у [6] не розглядали умов застосовності (1) і безпідставно ввели в аналіз дані для критичних областей.

Таблиця 3

Критичні індекси для ФП  $\epsilon \rightarrow \delta$  і  $\beta \rightarrow \gamma$  у кристалах ВРА–Мп

ФП	Критичний індекс $\beta$	Примітки
$\epsilon \rightarrow \delta$ ( $T_{i2}$ )	0,48 $0,422 \pm 0,015$	[6] наші розрахунки
$\beta \rightarrow \gamma$ ( $T_{i1}$ )	0,44 $0,481 \pm 0,012$	[6] наші розрахунки

Отже, результати досліджень, виконаних у цій роботі, дозволяють стверджувати про перспективність аналізу даних ОА при вивченні флуктуаційних явищ у складних кристалах із ФП. Актуальними в цьому плані виглядають також подальші дослідження критичної поведінки ОА для модельних сегнетоелектриків.

1. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., Наука, 1983. 240 с.
2. Ivanov N. R., Levanyuk A. P., Minyukov S. A., Kroupa J., Fousek J. The critical temperature dependence of birefringence near the normal-incommensurate phase transition in  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. Vol. 2. P. 5777–5786.
3. Ризак И. М., Ризак В. М., Перечинский С. И. и др. Критическое поведение дву- преломления  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в окрестности фазового перехода из параэлектрической в несоизмерную фазу // *Физика тверд. тела*. 1992. Т. 34. С. 3709–3712.
4. Tomaszewski P. E. Structural phase transitions. I. Database // *Phase Transitions*. 1992. Vol. 38. P. 127–221.
5. Saito K., Kobayashi J. Optical study on incommensurate phase transitions of  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$  // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45. N 18. P. 10264–10270.
6. Saito K., Kobayashi J. Optical activity of incommensurate phases of  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$  // *Japan. J. Appl. Phys. B*. 1991. Vol. 30. N 9. P. 2416–2418.
7. Кушнір О., Половинко І., Шопя Р. Критична поведінка двопронезаломлення в кристалах  $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CuCl}_4$  // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.* 2002. Вип. 35. С. 95–101.
8. Кушнір О. С. Прояви оптичної анізотропії кристалів у багатопроменевої інтерференції Фабрі–Перо // *Журн. фіз. досліджень*. 2002. Т. 6. № 3. С. 354–361.

#### ANALYSIS OF FLUCTUATIONS IN THE COURSE OF PHASE TRANSITIONS IN $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MnCl}_4$ CRYSTALS USING OPTICAL ACTIVITY

O. Kushnir, R. Shopa, Yu. Furgala

*Ivan Franko Lviv National University,  
Tarnavsky Str. 107, UA-79017 Lviv, Ukraine*

In frame of the Landau theory the order parameter fluctuations for the phase transitions into incommensurate phases in  $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MnCl}_4$  crystals are studied. The analysis of critical behaviour is performed on the example of experimental data for the optical activity known from the literature.

*Key words:* phase transitions, fluctuations, optical activity.

Стаття надійшла до редколегії 03.06.2003  
Прийнята до друку 12.05.2004