

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



У/7-77
P17 - 10445

П-371

2489/2-77

Н.М.Плакида, В.Л.Аксенов

МЕТОД
САМОСОГЛАСОВАННОГО ФОНОННОГО ПОЛЯ
В ТЕОРИИ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ

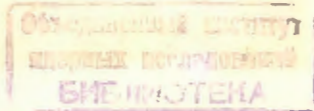
1977

P17 - 10445

Н.М.Плакида, В.Л.Аксенов

**МЕТОД
САМОСОГЛАСОВАННОГО ФОНОННОГО ПОЛЯ
В ТЕОРИИ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ**

Направлено в ТМФ



Плакида Н.М., Аксенов В.Л.

P17 - 10445

Метод самосогласованного фононного поля в теории структурных переходов

На основе метода самосогласованного фононного поля (СФП) обсуждаются общие вопросы динамики решетки при структурном переходе: критерий появления мягкой моды и связь динамического в термодинамическом смысле условия для температуры перехода. Рассмотрены первый и второй порядки метода СФП и выяснена роль флуктуаций параметра порядка.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Plakida N.M., Aksienov V.L.

P17 - 10445

The Method of the Self-Consistent Phonon Field in the Theory of Structural Transitions

The general problems of the lattice dynamics in the structural phase transition are discussed on the basis of the method of the self-consistent phonon field (SPF): the criterion of appearance of the soft mode and the coupling of dynamical and thermodynamical conditions for transition temperature. The first and second order of the method of SPF are considered and the role of fluctuations of the order parameter is examined.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1977

Обычно при описании структурных переходов исходят из феноменологического разложения Ландау ^{/1/} свободной энергии по параметру порядка η :

$$F(T, \eta) = F_0(T) + A(T)\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots, \quad /1/$$

где $A(T)$ в точке фазового перехода 2-го рода T_c меняет знак, так что

$$A(T_c) = 0. \quad /2/$$

С микроскопической точки зрения структурный переход можно связать с появлением неустойчивости колебаний решетки: одна из мод колебаний при $T \rightarrow T_c$ становится "мягкой" ^{/2/} и в самой точке перехода

$$\Omega_{\vec{q}_c j_c}^2(T_c) = 0, \quad /3/$$

где j_c и \vec{q}_c обозначают критическую моду j_c в точке \vec{q}_c зоны Бриллюэна. Поэтому микроскопическое описание картины структурного фазового перехода можно получить, исследуя динамику кристаллической решетки. Поскольку в гармоническом приближении в этих случаях решетка оказывается неустойчивой, приходится уже в нулевом приближении учитывать ангармонические члены в разложении потенциальной энергии кристалла.

В последнее время для описания решетки сильно ангармонических кристаллов был развит метод самосогласованного фононного поля /СФП/ /см., например, ^{/3/} /, который был использован и для изучения структурных переходов в простой модели сегнетоэлект-

рика /4-6/. Основным преимуществом метода СФП по сравнению с известным приближением молекулярного поля /ПМП/ является точный учет уже в нулевом приближении корреляций смещений атомов решетки. Последние определяют критические флуктуации параметра порядка, которые играют принципиальную роль в фазовом переходе: пренебрежение ими в ПМП приводит к существенному огрублению картины фазового перехода /см., например, /7/ /.

В настоящей работе на основе метода СФП /3/ обсуждаются общие вопросы динамики решетки при структурном переходе: критерий появления мягкой моды и связь динамического /3/ и термодинамического /2/ условий для температуры перехода. Рассмотрен первый и второй порядок метода СФП и выяснена роль флуктуаций параметра порядка. Обсуждение простой модели перехода типа смещения /4/ приводится в следующей работе.

1. Мягкие моды и свободная энергия

Для описания кристаллической решетки, состоящей из атомов нескольких сортов, введем координаты атомов в виде

$$R_i = \langle R_i \rangle + u_i = x_i + u_i = x_i^0 + \eta_i + u_i, \quad /4/$$

где равновесные положения $x_i = x_{as} = x_a(\frac{\ell}{k})$ атомов сорта k в элементарной ячейке ℓ/a - проекция на оси координат/ записаны в виде равновесного положения $x_i^0 = x_{as}^0 = x_a^0(\frac{\ell}{k})$ и смещения $\eta_i = \eta_{as} = \eta_a(\frac{\ell}{k})$, возникающего при структурном переходе /для определенности, при $T < T_c$ /. Динамические смещения $u_i = u_{as} = u_a(\frac{\ell}{k})$ описывают зависящую от времени часть координат атомов. Предполагая далее, что потенциальная энергия кристалла зависит лишь от мгновенных положений атомов /адиабатическое приближение/, гамильтониан решетки запишем в виде

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + U_0(x_i^0 + \eta_i) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\dots n} \Phi_{1\dots n}(\eta_i) u_1 \dots u_n, \quad /5/$$

где $P_i = P_s^a = -i\hbar \nabla_s^a$ - оператор импульса для атома с массой $M_i = M_k$, а потенциальная энергия решетки $U(R_i)$ представлена в виде разложения по смещениям атомов u_i с коэффициентами

$$\Phi_{1\dots n}(\eta_i) = V_1 \dots V_n U_0(x_i) = \frac{\partial}{\partial x_1} \dots \frac{\partial}{\partial x_n} U_0(x_i^0 + \eta_i). \quad /6/$$

Для исследования динамики решетки ангармонического кристалла с гамильтонианом /5/ воспользуемся методом двухвременных функций Грина /8/. Следуя /3/, рассмотрим однофононную функцию Грина:

$$D_{ij}^c(t-t') = \langle \langle u_i(t); u_j(t') \rangle \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} \langle \langle u_i | u_j \rangle \rangle_{\omega}, \quad /7/$$

где приняты обычные обозначения ($\hbar=1$). Уравнение движения для этой функции Грина может быть записано в виде

$$M_i \omega^2 D_{ij}^c(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\dots n} \Phi_{1\dots n} \langle \langle u_1 \dots u_n | u_j \rangle \rangle_{\omega}. \quad /8/$$

Пользуясь методом неприводимых функций Грина /3/, собираем в правой части /8/ все одночастичные неприводимые функции Грина, которые определяют нулевую функцию Грина в приближении среднего поля:

$$D_{ij}^c(\omega) = (M_i \omega^2 \delta_{ij} - \tilde{\Phi}_{ij})^{-1}, \quad /9/$$

с матрицей силовых постоянных

$$\tilde{\Phi}_{ij} = \langle V_i V_j U(x_i^0 + \eta_i + u_i) \rangle. \quad /10/$$

Неприводимые (ir) функции Грина более высокого порядка $\langle \langle u_1(t) \dots u_n(t); u_j(t') \rangle \rangle^{(ir)}$ ($n \geq 2$) описывают процессы неупругого рассеяния фононов. Они определяются из уравнений движения для второго времени t' , что позволяет получить уравнение Дайсона для одночастичной функции Грина /7/ в виде

$$D_{ii'}(\omega) = [D_{ii'}^0(\omega)^{-1} - \Pi_{ii'}(\omega)]^{-1} \quad /11/$$

с массовым оператором

$$\Pi_{ii'}(\omega) = \sum_{n,n'=2}^{\infty} \frac{1}{n!n'!} \sum_{1\dots n} \tilde{\Phi}_{i1\dots n} \tilde{\Phi}_{i'1\dots n'} \langle\langle u_1 \dots u_n | u_1' \dots u_n' \rangle\rangle_{\omega}^{(ir,c)} \quad /12/$$

Неприводимые функции Грина (n,n') -фононов в /12/ не содержат диаграмм среднего фононного поля, которые все учтены в перенормировке вершин:

$$\tilde{\Phi}_{1\dots n} = \langle \nabla_1 \dots \nabla_n U(x_i + u_i) \rangle = \langle e^{\sum_i u_i \nabla_i} \nabla_1 \dots \nabla_n U_0(x_i) \rangle \quad /13/$$

Если в /12/ перейти к обычным функциям Грина, то массовый оператор может быть записан в эквивалентной форме:

$$\Pi_{ii'}(\omega) = \langle\langle \nabla_i U(x_i + u_i) | \nabla_{i'} U(x_{i'} + u_{i'}) \rangle\rangle_{\omega}^c \quad /12a/$$

содержащей только связанные (с) части, не разрезаемые по одной фононной линии.

Общее решение /11/ позволяет определить однофононные возбуждения по полюсам функции Грина. Учитывая трансляционную инвариантность кристалла, уравнение для собственных частот колебаний решетки запишем в виде

$$\Omega_{\vec{q}j}^2 e^{\frac{\alpha}{\vec{q}j}}(k) = \frac{1}{N} \sum_{ss'\beta} [\tilde{\Phi}_{ss'}^{\alpha\beta} + \text{Re} \Pi_{ss'}^{\alpha\beta}(\omega = \Omega_{\vec{q}j})] \times \quad /14/$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{M_k M_k'}} e^{-i\vec{q}(\vec{x}_s - \vec{x}_{s'})} e^{\frac{\beta}{\vec{q}j}}(k'),$$

где векторы поляризации $e^{\frac{\alpha}{\vec{q}j}}(k)$ образуют полную и ортонормированную систему для $j=1 \dots 3r$ мод в каждой точке \vec{q} зоны Бриллюэна / r - число атомов в элементарной ячейке/.

При структурном переходе одна из мод (j_c, \vec{q}_c) становится мягкой и температура T_c возможного перехода может быть найдена из уравнения

$$\Omega_{\vec{q}_c j_c}^2(T_c, \eta_i = 0) = \sum_{ij} w_i^*(\vec{q}_c) w_j(\vec{q}_c) [\tilde{\Phi}_{ij} + \text{Re} \Pi_{ij}(0)]_{\eta_i=0} = 0, \quad /15/$$

где векторы поляризации для критической моды

$$w_i(\vec{q}_c) = w_{\alpha l k}(\vec{q}_c, j_c) = \frac{1}{\sqrt{NM_k}} e^{\frac{\alpha}{\vec{q}_c j_c}}(k) e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_s} \quad /16/$$

Покажем, что динамическое определение температуры перехода /15/ совпадает с термодинамическим /2/, полученным из разложения свободной энергии. Для этого воспользуемся теоремой о разложении по связанным диаграммам /9/ и запишем свободную энергию в виде ряда по смещениям атомов η_i :

$$\begin{aligned} F(T, \eta_i) &= -T \ln \text{Sp} \{ \exp[-\frac{1}{T} (H_0 + U'(\eta_i))] \} = \\ &= F_0(\eta_i = 0) + T \int_0^{1/T} d\tau \langle U'(\tau, \eta) \rangle^c - \\ &- \frac{T}{2} \int_0^{1/T} d\tau_1 d\tau_2 \langle U'(\tau_1) U'(\tau_2) \rangle^c + \dots = \\ &= F_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij}(T) \eta_i \eta_j + \dots, \quad /17/ \end{aligned}$$

где $H_0 = H(\eta_i = 0)$ в /5/, а возмущение

$$U'(\eta_i) = U(x_i^0 + \eta_i + u_i) - U(x_i^0 + u_i).$$

При этом коэффициент в квадратичном по смещениям η_i члене согласно /17/ определяется выражением

$$A_{ij}(T) = \langle \nabla_i \nabla_j U(x_i^0 + u_j) \rangle^c - \int_0^{1/T} d\tau \langle \nabla_i U(x_i^0 + u_i(\tau)) \nabla_j U(x_j^0 + u_j) \rangle^c. \quad /18/$$

Чтобы перейти в /17/ от разложения по микроскопическим смещениям атомов η_i к разложению /2/ по параметру порядка η , необходимо установить между ними связь. Поскольку при структурном переходе, вызванном мягкой модой ($\vec{q}_c j$), возникают не равные нулю средние значения нормальных координат $\langle Q_{\vec{q}_c j c} \rangle$ /происходит конденсация мягких фононов/, то в качестве параметра порядка для всей решетки можно выбрать соответствующие фурье-компоненты смещений атомов $\eta(\vec{q}_c j c)$. Произвольные же малые смещения атомов η_i , как и динамические смещения u_i , могут быть представлены в виде фурье-разложения:

$$\eta_i = \eta_a(\vec{k}) = (1/\sqrt{NM}) \sum_{\vec{q}_j} e^{i\vec{q}_j \cdot \vec{x}_i} \eta(\vec{q}_j) = \sum_{\vec{q}_j} w_j(\vec{q}_j) \eta(\vec{q}_j). \quad /19/$$

Следовательно, термодинамическое условие /2/ может быть записано в виде

$$A(T_c) = \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij}(T_c) w_i^*(\vec{q}_c) w_j(\vec{q}_c) = 0. \quad /20/$$

Уравнение /20/ эквивалентно /15/, поскольку массовый оператор запаздывающей функции Грина /12а/ при $\omega = 0$ может быть записан в виде корреляционной функции /18/:

$$\text{Re} \langle \langle A|B \rangle \rangle_{\omega=0+i\epsilon} = - \int_0^{1/T} d\tau \langle A(\tau) B \rangle.$$

При этом как в /12а/, так и в /18/ входят только связанные диаграммы.

При структурном фазовом переходе, вызванном мягкой акустической модой, необходимо рассмотреть статический ($\omega=0$) длинноволновый ($\vec{q} \rightarrow 0$) предел для акустических мод в уравнении /14/. Эта задача была рассмотрена в работе /10/, где для произвольной не ионной

решетки было показано, что акустические моды в /14/ определяются модулями упругости, обращение в нуль которых приводит одновременно и к мягкой акустической моде /скорость звука обращается в ноль в T_0 /, и к термодинамической неустойчивости кристалла относительно деформации решетки. В ионных кристаллах мягкими обычно становятся поперечные моды, для которых дальнедействующая часть кулоновского взаимодействия вклада не дает и поэтому общее доказательство работы /10/ сохраняется.

Соответствие обоих критериев /2/ и /3/ при структурном переходе обсуждалось и ранее /см., например, /11,12/ /, но приведенное выше доказательство их эквивалентности носит наиболее общий вид, поскольку основано на точном представлении в явном виде как частоты мягкой моды /15/, так и коэффициента $A(T)$ /20/.

2. Метод самосогласованного фононного поля

Проведение конкретных расчетов по общим формулам /15/ или /20/ требует применения некоторой теории возмущений, не основанной на гармоническом приближении. Как и в случае сильно ангармонических кристаллов, стабилизация колебаний решетки при структурных переходах обеспечивается ангармоническим взаимодействием, и поэтому его необходимо учитывать уже в нулевом приближении. Рассмотрим здесь метод самосогласованного фононного поля /СФП/, который позволяет решить эту задачу.

В качестве нулевого в методе СФП используется псевдогармоническое приближение без учета затухания фононов /SC1-приближение/. Нулевая функция Грина определяется формулой /9/ с псевдогармонической матрицей силовых постоянных в SC1-приближении:

$$\tilde{\Phi}_{ij}^{(1)} = \nabla_i \nabla_j \tilde{U}(x_i) = \nabla_i \nabla_j \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{12} y_{12} \nabla_1 \nabla_2\right) U_0(x_i). \quad /21/$$

Перенормировка матрицы определяется только парными корреляционными функциями, которые, в свою очередь, вычисляются по исходной функции Грина /9/:

$$y_{ij} = \langle u_i u_j \rangle = \int_0^\infty d\omega \operatorname{cth} \frac{\omega}{2T} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} D_{ij}^\circ(\omega + i\epsilon) \right]. \quad /22/$$

При использовании уравнения /14/ для частот самосогласованных фононов Ω_{qj} с матрицей /21/ при $\Pi_{ij}(\omega) = 0$ уравнение самосогласования /22/ может быть записано в явном виде:

$$y_{ss}^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{qj} \frac{e_{qj}^{\alpha*}(k) e_{qj}^{\beta}(k)}{2\Omega_{qj} \sqrt{M_k M_k'}} \operatorname{cth} \frac{\Omega_{qj}}{2T} e^{-iq(\vec{x}_s - \vec{x}_{s'})}. \quad /22a/$$

Во втором порядке метода СФП / SC2 -приближение/ массовый оператор /12/ вычисляется в низшем порядке, соответствующем учету некоррелированного распространения $n \geq 2$ "одетых" фононов в промежуточном состоянии:

$$\begin{aligned} \Pi_{ij}^{(2)}(\omega) &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{l_1 \dots l_n} \tilde{\Phi}_{i l_1 \dots l_n} \tilde{\Phi}_{l_1 \dots l_n j} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega - \omega'} (e^{\omega'/T} - 1) \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega't} y_{l_1 l_1}(t) \dots y_{l_n l_n}(t). \end{aligned} \quad /23/$$

Парная временная корреляционная функция, в свою очередь, вычисляется по функции Грина /11/ 2-го порядка:

$$y_{ij}(t) = \langle u_i(t) u_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\omega/T} - 1} e^{i\omega t} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} D_{ij}^{(2)}(\omega + i\epsilon) \right]. \quad /24/$$

Поправка второго порядка к динамической матрице /21/ определяется согласно /13/ поправкой второго порядка к средней потенциальной энергии, которая в том же приближении, что и /23/, может быть записана в виде /см. /3/ /

$$\Delta_2 U(x_i) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{l_1 \dots l_n} \tilde{\Phi}_{l_1 \dots l_n} \tilde{\Phi}_{l_1 \dots l_n} 2 \operatorname{Im} \int_0^\infty dt y_{l_1 l_1}(t) \dots y_{l_n l_n}(t). \quad /25/$$

При этом в SC2-приближении уравнение самосогласования первого порядка /22/ заменяется более сложным, /24/ при $t=0$, и не может быть записано в явном виде через частоты фононов, как /22a/. Решение самосогласованной системы уравнений во втором порядке может быть получено на основе некоторой итерационной процедуры, когда поправки второго порядка /23/ и /25/ вычисляются в SC1-приближении по нулевым функциям Грина.

Для вычисления свободной энергии удобно ввести формальный параметр связи λ в гамильтониан /5/ и записать его в виде

$$\begin{aligned} H(\lambda) = H_0 + H_1(\lambda) &= \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}^0 u_i u_j + U_0(x_i^0 + \eta_i) + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{l_1 \dots l_n} \Phi_{l_1 \dots l_n} u_{l_1} \dots u_{l_n} - \\ &- \frac{\lambda^2}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}^0 u_i u_j. \end{aligned} \quad /26/$$

Для свободной энергии тогда получаем точное представление в виде /3/

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda = \\ &= F_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_0^\infty \frac{d\omega}{e^{\omega/T} - 1} \sum_{ij} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \{ \Pi_{ij}(\lambda, \omega + i\epsilon) D_{ij}(\lambda, \omega + i\epsilon) \} \right]. \end{aligned} \quad /27/$$

Свободная энергия F_0 определяется пробным гармоническим гамильтонианом H_0 :

$$F_0 = -T \ln \text{Sp} (e^{-H_0/T}) = U_0(x_i) + T \sum_{ij} \ln 2 \text{sh} \frac{\Omega_{ij}}{2T}, \quad /28/$$

где частоты Ω_{ij} находятся из уравнения на собственные значения /14/ с матрицей Φ_{ij}^0 , играющей роль вариационного параметра. Подставляя в /27/ массовый оператор в SC1- или SC2-приближениях, находим соответствующее выражение для свободной энергии /см. /3/ /:

$$\begin{aligned} F_1 &= F_0 + \tilde{U}(x_i) - U_0(x_i) - \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}^0 y_{ij} = \\ &= \tilde{U}(x_i) + \sum_{ij} (T \ln 2 \text{sh} \frac{\Omega_{ij}}{2T} - \frac{\Omega_{ij}}{4} \text{cth} \frac{\Omega_{ij}}{2T}), \end{aligned} \quad /29/$$

$$F_2 = F_1 + \Lambda_2 F, \quad \Lambda_2 F = \frac{1}{2} \Lambda_2 U(x_i). \quad /30/$$

В SC1-приближении пробная матрица Φ_{ij}^0 находится из вариационного условия $\delta F_1 / \delta \Phi_{ij}^0 = 0$ и совпадает с псевдогармонической матрицей /21/: $\Phi_{ij}^0 = \Phi_{ij}^{(1)}$. Поправка второго порядка в /30/ обычно определяется по теории возмущений, где в качестве нулевого используется псевдогармоническое приближение (SC1).

3. Псевдогармоническое приближение

Флюктуационные эффекты

Рассмотрим общие свойства структурного перехода в псевдогармоническом приближении, которое было использовано в ряде работ для простых моделей /4-6/. Для этого представим свободную энергию F_1 /29/ в виде разложения Ландау по параметру порядка:

$$F(T, \eta) - F(T, \eta = 0) = a(T) \eta^2 + \frac{1}{2} \beta(T) \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma(T) \eta^6 + \dots, \quad /31/$$

где для простоты предполагается, что симметрия фазового перехода такова, что отличны от нуля только коэффициенты при четных степенях η . Коэффициенты разложения определяются из формулы /29/ в виде

$$\begin{aligned} a(T) &= \left(\frac{dF_1}{d\eta^2} \right)_{\eta=0} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{d\tilde{\Phi}_{ij}}{d\eta^2} y_{ij} + \frac{d}{d\eta^2} (\tilde{U}(x_i) - \frac{1}{2} \sum_{ij} \tilde{\Phi}_{ij} y_{ij}) = \\ &= \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{ij} y_{ij} V_i V_j\right) \frac{dU_0}{d\eta^2} = \left[\frac{\partial}{\partial \eta^2} \tilde{U}(x_i^0 + \eta_i) \right]_{\eta=0}, \end{aligned} \quad /32/$$

$$\begin{aligned} \beta(T) &= \left(\frac{d^2 F_1}{d(\eta^2)^2} \right)_{\eta=0} = \\ &= \frac{d}{d\eta^2} \left\{ \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{ij} y_{ij} V_i V_j\right) \frac{d}{d\eta^2} U_0(x_i^0 + \eta_i) \right\}_{\eta=0} \end{aligned} \quad /33/$$

и $\gamma(T) = d^3 F_1 / d(\eta^2)^3$. При вычислении коэффициентов разложения для свободной энергии /29/ необходимо учитывать не только явную зависимость $\tilde{U}(x_i^0 + \eta_i)$ и $\tilde{\Phi}_{ij} = V_i V_j \tilde{U}(x_i^0 + \eta_i)$ от смещений η_i , но также и неявную зависимость через корреляционную функцию y_{ij} , которая в силу условий самосогласования /22/ зависит от $\tilde{\Phi}_{ij}$ /21/.

Первый коэффициент /32/ определяет температуру фазового перехода T_c . Учитывая связь параметров порядка $\eta = \eta(\vec{q}_c, j_c)$ с микроскопическими смещениями η_i согласно /19/, для определения T_c получаем уравнение

$$a(T_c) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \tilde{\Phi}_{ij} w_i^*(q_c) w_j(q_c) = \frac{1}{2} \Omega_{q_c}^2(T_c) = 0. \quad /34/$$

Используя явный вид матрицы $\tilde{\Phi}_{ij}/21/$, это уравнение в случае малого ангармонизма можно записать в виде

$$\omega_{q_c}^2 + \frac{1}{2} \sum_q V_4(q_c, q) E_q(T_c) = 0, \quad /34a/$$

где $\omega_{q_c}^2 = \sum_{ij} w_i^*(q_c) w_j(q_c) V_i V_j U_0(x_i^0)$ - гармоническая частота колебаний решетки в симметричной фазе ($\eta_i = 0$),

$$V_4(q_1 q_2) = \sum_{ijkn} w_i^*(q_1) w_j(q_1) w_k^*(q_2) w_n(q_2) V_i V_j V_k V_n U_0(x_i^0) - \quad /35/$$

- ангармоническое взаимодействие четвертого порядка и $E_{\vec{q}j}(T) = (1/2 \Omega_{\vec{q}j}) \text{cth}(\Omega_{\vec{q}j} / 2T)$. Поскольку основной вклад в ангармоническое взаимодействие дают короткодействующие силы, то обычно $V_4 > 0$. Поэтому для существования фазового перехода необходимо, чтобы $\omega_{q_c}^2(\eta=0) < 0$, т.е. решетка в гармоническом приближении должна быть неустойчивой в симметричной фазе ($\eta_i = 0$). Очевидно, что уравнение /34a/ эквивалентно модели мягкой моды Кокрена /2/, если в сумме по $\vec{q}j$ в /34a/ не учитывать вклад критических мод, $j \neq j_c$. В случае достаточно большой энергии нулевых колебаний второй член в /34a/ может быть больше первого при $T=0$, и тогда структурный переход не происходит даже при $\omega_{q_c}^2 < 0$.

Второй коэффициент /33/ состоит из двух членов:

$$\beta(T) = \beta_0(T) + \beta_1(T) = \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial(\eta^2)^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial \tilde{\Phi}_{ij}}{\partial \eta^2} \frac{dy_{ij}}{d\eta^2}. \quad /36/$$

При вычислении второго слагаемого, как и при определении модулей упругости в SC1-приближении /10/, приходим к интегральному уравнению для $dy_{ij}/d\eta^2$. Формальное решение его позволяет записать $\beta_1(T)$ в виде

$$\beta_1(T) = \frac{1}{4} \sum_q C(q_c | q) \sum_{q'} (1 + \hat{C})_{qq'}^{-1} \tilde{V}_4(q' | q_c), \quad /37/$$

где введены матрица

$$C(q|q') \equiv C(\vec{q} j_1 j_2 | \vec{q}' j'_1 j'_2) = \frac{1}{2} \tilde{V}_4(\vec{q} j_1 j_2 | \vec{q}' j'_1 j'_2) \cdot \frac{E_{\vec{q}' j'_1} - E_{\vec{q}' j'_2}}{\Omega_{\vec{q}' j'_1}^2 - \Omega_{\vec{q}' j'_2}^2} \quad /38/$$

и ренормированное ангармоническое взаимодействие

$$\tilde{V}_4(q|q') = \tilde{V}_4(\vec{q} j_1 j_2 | \vec{q}' j'_1 j'_2) = \quad /39/$$

$$= \sum_{iklm} \tilde{\Phi}_{iklm} w_i^*(\vec{q} j_1) w_k(\vec{q} j_2) w_l^*(\vec{q}' j'_1) w_m(\vec{q}' j'_2).$$

Для оценки $\beta_1(T)$ при $T \rightarrow T_c$ предположим, что для критической моды q_c вершина /39/ слабо зависит от импульса, так что матрица /38/ может быть записана в виде

$$C(q|q') \approx -\frac{1}{2} \tilde{V}_4(q_c) \frac{\partial}{\partial \Omega_{\vec{q}' j'_c}^2} E_{\vec{q}' j'_c}. \quad /38a/$$

$$\beta_1 = \text{---} + \text{---} + \dots + \text{---} \dots$$

Сумма петлевых диаграмм, определяющая флюктуационную поправку $\beta_1(T)/37/$ в SC1-приближении. Пунктирной линии соответствует дифференцирование по параметру порядка, кружку - перенормированная вершина $\tilde{V}_4/39/$, сплошной линии - корреляционная функция смещений.

В этом приближении суммы по импульсам в /37/ вычисляются, и мы получаем:

$$\beta_1(T) \approx -\frac{1}{4} \tilde{V}_4(q_c) \frac{\xi(T)}{1 + \xi(T)}, \quad /37a/$$

где введен корреляционный параметр

$$\xi(T) = -\frac{1}{2} \tilde{V}_4(q_c) \sum_q \frac{\partial}{\partial \Omega_{qjc}^2} E_{qjc} \quad /40/$$

Выражение /37/ или /37a/ показывает, что уже в нулевом приближении метода СФП, псевдогармоническом приближении /29/, учитывается вклад флуктуаций параметра порядка - мягких фононов. Но в отличие от обычной теории возмущений /см., например, /13/ и /6/ / это не приводит к появлению расходящихся членов в разложении Ландау для свободной энергии. При $T \rightarrow T_c$, когда $\xi(T) \rightarrow \infty$, значение коэффициента /36/ оказывается конечным:

$$\beta(T \rightarrow T_c) = \frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial (\eta^2)^2} - \frac{1}{4} \tilde{V}_4(q_c) = -\frac{1}{6} V_4(q_c), \quad /41/$$

поскольку в /37/ проведено суммирование расходящихся петлевых диаграмм /см. рисунок/. При определении области температур, где корреляционные эффекты значительны, можно воспользоваться обычной оценкой для корреляционного параметра /13/, полагая в /40/ для частоты мягкой моды $\Omega_{qjc}^2 \approx \omega_0^2 \tau + s^2 q^2$, $\tau = |T - T_c|/T_c$:

$$\xi(T) = -\tilde{V}_4(q_c) \frac{1}{2} \sum_q \frac{\partial}{\partial \Omega_{qjc}^2} \left(\frac{1}{2\Omega_{qjc}} \operatorname{cth} \frac{\Omega_{qjc}}{2T} \right)$$

$$\approx \frac{b}{N} \sum_q \frac{T}{\Omega_{qjc}^4} \approx \frac{bT}{4\pi\sqrt{2}} \frac{a^3}{\omega_0 s^3 \sqrt{\tau}} \approx$$

$$\approx \frac{bT}{4\pi\sqrt{2}\omega_0^4} \frac{1}{r_0^3 \sqrt{\tau}}, \quad /40a/$$

где $r_0 = R_0/a$ - безразмерный радиус взаимодействия, определяемый по дисперсии мягкой моды: $s^2 = R_0^2 \omega_0^2$, $b = (N/2) \tilde{V}_4(q_c) \approx \epsilon_{aT} / a^4 M^2 \approx \omega_0^4 / \epsilon_{aT}$ / а - постоянная решетки, M - приведенная масса, ϵ_{aT} - характерная энергия связи атомов в решетке/. Оценка /40a/ показывает, что корреляционные эффекты становятся значительными при $\tau < (T/\epsilon_{aT})^2 r_0^{-6}$, когда $\xi(T) > 1$, как и в других моделях фазового перехода второго рода /7/. Важно отметить, что учет флуктуаций в методе СФП приводит к $\beta(T) < 0$ при $\xi(T) \geq 1$ и поэтому фазовый переход оказывается переходом первого рода /оценка $\gamma(T)$ в /31/ показывает, что $\gamma(T \rightarrow T_c) > 0$ /. Очевидно, что этот вывод является результатом принятого приближения и не определяет действительный род фазового перехода. Тип фазового перехода не может быть определен в методе СФП, как и в любой другой теории среднего поля /7/. В частности, фазовый переход второго рода в приближении молекулярного поля возникает благодаря пренебрежению флуктуациями параметра порядка ($r_0 \rightarrow \infty$). В SC1-приближении в этом пределе также появляется переход второго рода: как следует из /40a/, $\xi(r_0 \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ и $\beta(T \rightarrow T) \rightarrow \beta_0 > 0 (T \neq T_0)$. При определении рода фазового перехода необходимо также учитывать взаимодействие критических фононов с акустическими /стрикционное взаимодействие/, что обычно и обуславливает переход первого рода в реальных системах /14/.

Поправки второго порядка в методе СФП были рассмотрены в /6/ для полевой модели сегнетоэлектрика в случае слабого ангармонизма. Полученные автором результаты эквивалентны обычному разложению свободной энергии по корреляционному параметру $\xi(\tau)$ /13/.

Однако метод СФП основан на вариационном принципе, в котором ангармоническое взаимодействие не предполагается малым и поэтому разложение по нему не требуется. Более последовательной является процедура итерационного решения самосогласованной системы уравнений второго порядка на основе SC1-приближения. Последнее, как показано выше, эквивалентно ренормированному за счет учета флуктуаций феноменологическому разложению Ландау, которое не содержит расходящихся членов и дает разумное интерполяционное описание динамики решетки. Численные расчеты для простой модели перехода типа смещения, подтверждающие эти общие выводы, будут рассмотрены в следующей работе.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика*, Наука, М., 1976, гл. 14.
2. Cochran W. *Adv. Phys.*, 1960, 9, p. 378; 1961, 10, p. 401; Anderson P.W. *Физика диэлектриков*. Изд. АН СССР, 1960, стр. 290.
3. Плакида Н.М. В кн.: "Статистическая физика и квантовая теория поля" под ред. Н.Н.Боголюбова, Наука, М., 1973, стр. 205-240.
4. Gillis N.S. В кн.: "Dynamical Properties of Solids" ed. G.K. Horton and A.A. Maradudin, North.-Holl., 1975, vol. 11, ch 2, p. 107-150.
5. Gillis N.S. *Phys. Rev.*, 1975, B11, p. 309.
6. Соколов А.И. *ФТТ*, 1974, 16, стр. 733; *ЖЭТФ*, 1975, 68, стр. 1137.
7. Паташинский А.З., Покровский В.Л. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, М., 1975.
8. Боголюбов Н.Н., Тябликов С.В. *Докл. АН СССР*, 1959, 126, стр. 53; Зубарев Д.Н. *УФН*, 1960, 71, стр. 71.
9. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, 1962.
10. Götze W., Michel K.H. *Zeit. Phys.*, 1968, 217, p. 170.
11. Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. *ЖЭТФ*, 1969, 56, стр. 2087.

12. Зырянов П.С. В кн.: *Проблемы физики твердого тела*, вып. 31, ИФМ УНЦ АН СССР, Свердловск, 1975.
13. Вакс В.Г. *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*. Наука, М., 1973.
14. Ларкин А.И., Пикин С.А. *ЖЭТФ*, 1969, 56, стр. 1665.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 февраля 1977 года.